

Ricerca di Sistema elettrico



Produzione di idrogeno da pirolisi di biogas/biometano in
bagni fusi: studio sperimentale del processo su scala di
laboratorio (LA1.6)

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

PRODUZIONE DI IDROGENO DA PIROLISI DI BIOGAS/BIOMETANO IN BAGNI FUSI: STUDIO SPERIMENTALE DEL PROCESSO SU SCALA DI LABORATORIO

LA 1.6: Produzione di idrogeno da pirolisi di biogas/biometano in bagni fusi: studio sperimentale del processo su scala di Laboratorio

S. Sau, A.C. Tizzoni, N. Corsaro, A. Spadoni, E. Veca, M. Battaglia, N. Roshan, G. Napoli, G. Crocenzi, 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: LA 1.6

Responsabile del Progetto: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile del Work Package: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Salvatore SAU, ENEA

Mese inizio previsto: M13

Mese inizio effettivo: M13

Mese fine previsto: M36

Mese fine effettivo: M36

Indice

1	Risultati attesi	6
2	Risultati ottenuti.....	7
3	Prodotti attesi	9
4	Prodotti sviluppati	10
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	11
6	Sintesi delle attività svolte	12
7	Dettaglio delle attività svolte.....	13
7.1	Prove di pirolisi.....	13
7.1.1	Descrizione setup sperimentale	13
7.1.2	Risultati campagna sperimentale	15
7.1.2.1	Test A: reattore geometria #1 – metano.....	16
7.1.2.2	Test B: reattore geometria #1 – metano.....	19
7.1.2.2.1	Caratterizzazione sottoprodotti gassosi e liquidi delle prove di pirolisi del metano ad alte temperature.....	21
7.1.2.3	Test C: reattore geometria #2 – biogas.....	23
7.1.2.4	Test D: reattore geometria #2 -pirolisi del metano	26
7.1.3	Presenza sottoprodotti solidi da riduzione dei cationi	29
7.2	Prove di corrosione.....	30
7.3	Riferimenti	35
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	36
9	Pubblicazioni scientifiche	37
10	Eventi di disseminazione	37

Indice delle figure

Figura 1 - Schema sistema per le prove di pirolisi	13
Figura 2 - Posizionamento del reattore geometria#1 all'interno del setup sperimentale	14
Figura 3 - Posizionamento del reattore geometria#2 all'interno del setup sperimentale	14
Figura 4 - Sistema sperimentale assemblato seguendo lo schema di Figura 1.....	15
Figura 5 - Test A: pirolisi del metano con reattore geometria #1. In figura, da sinistra a destra, sono mostrate le immagini del reattore appena inserito con la miscela di sali caricata, il forno a temperatura dalla cui finestra di quarzo è possibile distinguere la sagoma dello sparger e del flusso di gas all'interno del sale fuso, e il reattore raffreddato lentamente e danneggiato alla fine della prova.	16
Figura 6 - Test A1 - grafico dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del metano alle diverse temperature	17
Figura 7 - Test A1 , zoom dell'evoluzione della concentrazione dell'idrogeno prodotto e della temperatura in funzione del tempo della prova.	17
Figura 8 - Test A2 , 800°C, evoluzione del metano in uscita e dell'idrogeno prodotto nel tempo.	18
Figura 9 - Test A1 e A2: pirolisi del metano con reattore geometria #1 - fasi post reazione di lavaggio del reattore e recupero per filtrazione dei prodotti carboniosi.....	19
Figura 10 - Immagini rappresentative del test B con il reattore geometria#1: da sinistra, la finestra di quarzo del forno a 900°C in cui si vede il fondo del reattore con lo sparger immerso nel sale, il tappo fuoriuscito a causa dell'occlusione del tubo nella parte superiore e il reattore ormai freddo a fine test, in cui si distingue la parte di prodotti solidi carboniosi sopra il livello del sale ormai congelato.	20
Figura 11 - Test B - grafico dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del metano alle diverse temperature	21
Figura 12 - Cromatogramma del GC per prove di pirolisi del metano a 900°C: è possibile osservare ulteriori picchi che mostrano la presenza di sottoprodotti quali etano, etilene e acetilene.	22
Figura 13 - Cromatogramma ottenuto mediante GC-MS dal lavaggio con circa 200ml di cicloesano del tappo del reattore dopo il test B.	23
Figura 14 - Test C1 - grafico dell'evoluzione della CO ₂ e del metano in uscita dalla pirolisi del biogas a 500°C. Il complemento a 100 è l'azoto ancora presente nei volumi vuoti a valle del reattore.	24
Figura 15 - Test C2 - grafico dell'evoluzione della CO ₂ e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del biogas alle diverse temperature. Il complemento a 100 è l'azoto ancora presente nei volumi vuoti a valle del reattore.	25
Figura 16 - Test C2 , evoluzione della concentrazione dell'idrogeno prodotto e della temperatura in funzione del tempo della prova e della temperatura.....	25
Figura 17 Rimozione del tappo dovuta all'occlusione della linea in uscita del gas, durante il test C2.....	26

Figura 18 Test D - Altezza indicativa del bagno di sali fusi a 800°C.	27
Figura 19 – Test D - grafico dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del metano alle diverse temperature; la linea nera tratteggiata rappresenta la variazione del flusso di CH ₄ in ingresso.	28
Figura 20 – Test D - zoom dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto alle diverse temperature; la linea nera tratteggiata rappresenta la variazione del flusso di CH ₄ in ingresso.	28
Figura 21 – Test D: verifica produzione idrocarburi non condensabili. Solo ad 800°C, si misurano quantità rilevabili di etano, etilene ed acetilene.	29
Figura 22 – Analisi DSC del carbonio prodotto dopo filtraggio con acqua e lavaggio con cicloesano. La quantità di zinco metallico presente si può stimare come una parte su 10000 rispetto alle moli di zinco cloruro iniziale presente nella miscela.	30
Figura 23 – Foto dei provini utilizzati per le prove di corrosione, suddivisi per tipo di acciaio, e i contenitori di allumina con tappo nei quali vengono inseriti.	31
Figura 24 – Particolare del setup di corrosione: schema del forno e della storta inserita (a sinistra), foto della storta e del suo coperchio a tenuta ermetica (a destra).	32
Figura 25 – Foto del setup di corrosione: a sinistra, i provini inseriti nella storta (sono evidenziati nei riquadri rossi la suddivisione per i tre campionamenti successivi); a destra, il forno aperto con la storta inserita e chiusa ermeticamente e l'azoto collegato in entrata e in uscita.	32
Figura 26 – Schermata di controllo remoto del setup della corrosione. A sinistra, situazione in assenza di cloro, a destra, simulazione del segnale di allarme in caso di rilevazione di questo gas.	33
Figura 27 – Foto che evidenziano i danni provocati dalla volatilità della miscela di sale fuoriuscito dai crogioli: si osservano parti corrose e danneggiate e il sale uscito dall'interno dei crogioli	33
Figura 28 – Foto che evidenziano la fessurazione della storta a seguito di corrosione	34
Figura 29 – Setup di corrosione riempito e pronto per il terzo campionamento (a sinistra); la storta riparata in cui è stato inserito un ulteriore vassoio di contenimento in Inconel 601 (a destra).....	34
Figura 30 – Apertura della storta alla fine del terzo ed ultimo campionamento.....	35

Indice delle tabelle

Tabella 1 - Lista delle prove sperimentali effettuate, con i reagenti, le temperature ed i flussi utilizzati.....	15
Tabella 2 -Condizioni sperimentali test A1 pirolisi del metano con il reattore geometria#1	16
Tabella 3 - Condizioni sperimentali test A2 pirolisi del metano con il reattore geometria#1 ...	18
Tabella 4 - Condizioni sperimentali test B pirolisi del metano con il reattore geometria#1	19
Tabella 5 - Condizioni sperimentali per il test C1 pirolisi del biogas con il reattore geometria#2	23

Tabella 6 - Condizioni sperimentali per il test C2 pirolisi del biogas con il reattore geometria#2	24
Tabella 7 - Condizioni sperimentali test D pirolisi del metano con il reattore geometria#2	26
Tabella 8 - Composizione percentuale in peso della lega C-276.....	30
Tabella 9 - Composizione percentuale in peso della lega Hastelloy X	30

1 Risultati attesi

La linea di attività LA 1.6 è dedicata allo studio della reazione di pirolisi del biogas/biometano in bagni fusi, utilizzando un set-up sperimentale progettato e realizzato allo scopo e considerando le miscele di cloruri selezionate nell'ambito della precedente LA1.5.

In maggior dettaglio, i risultati attesi nella presente LA sono i seguenti:

- Caratterizzazione sperimentale della performance del processo di pirolisi nei bagni fusi e nelle condizioni operative selezionate nella LA 1.5
- Caratterizzazione della tipologia e qualità dei prodotti solidi di reazione ottenuti in funzione delle condizioni operative utilizzate.

Inoltre, poiché uno dei principali ostacoli all'implementazione su larga scala del processo in esame riguarda la selezione di materiali costruttivi adeguati, resistenti ai bagni fusi ad alte temperature, è stata pianificata una serie di test di corrosione per identificare la compatibilità chimica di alcune categorie di materiali.

A questo riguardo, i risultati attesi nella presente LA sono i seguenti:

- Identificazione di materiali costruttivi con sufficiente resistenza alla corrosione in contatto con i bagni fusi selezionati

2 Risultati ottenuti

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

- Caratterizzazione sperimentale del processo di pirolisi di biometano/biogas in bagni fusi nelle condizioni operative selezionate nella LA 1.5.
- Caratterizzazione della tipologia e qualità dei prodotti solidi ottenuti nel corso della reazione al variare delle condizioni operative utilizzate.
- Valutazione della resistenza alla corrosione dei materiali costruttivi a contatto con i bagni fusi selezionati.

In particolare, con riferimento ai primi due punti, inizialmente è stato realizzato un setup sperimentale per lo studio della reazione di pirolisi del biogas/biometano in bagni fusi presso il Centro Ricerche ENEA della Casaccia. Tale sistema sperimentale, dopo una prima fase di avviamento e collaudo (verifica della funzionalità del circuito gas, circuito elettrico, loop di acquisizione dati e controllo), è stato utilizzato per la caratterizzazione delle prestazioni del processo nel range di condizioni operative precedentemente definito (LA 1.5). I prodotti gassosi sono stati analizzati sia in termini qualitativi che quantitativi attraverso gascromatografia, per determinare la composizione e, indirettamente, la resa della reazione di produzione di idrogeno. Inoltre, l'analisi di residui condensabili a temperatura ambiente, effettuata con gas cromatografia associata alla spettrometria di massa, ha permesso di identificare composti indesiderati e tossici generati in specifiche condizioni sperimentali. I prodotti solidi sono stati opportunamente prelevati e inviati all'Università Campus Bio-Medico (UCBM) per una caratterizzazione morfologica e strutturale nell'ambito della parallela LA 1.10, al fine di determinarne la tipologia, la composizione e la qualità in relazione alle condizioni operative adottate, con l'obiettivo di valutarne una possibile valorizzazione commerciale.

I risultati ottenuti dalle campagne sperimentali possono essere riassunti in questo modo:

- In caso di alimentazione di solo metano, è possibile rilevare quantità misurabili di idrogeno a partire da 600°C (Test A, B e D).
- Una volta raggiunta la temperatura di reazione, la quantità di idrogeno prodotta arriva ad un valore massimo e poi decresce lentamente; questo fenomeno è probabilmente attribuibile alla consistente evaporazione del bagno osservata durante i test, superiore all'evaporazione misurata nell'ambito della precedente LA1.5 che ha utilizzato una configurazione sperimentale diversa. Chiaramente, questo effetto è risultato meno marcato a bassi flussi di metano in ingresso, come evidenziato nel test D.
- A temperature superiori a 800°C, si rileva la presenza di PAH (idrocarburi policiclici aromatici) come condensato nelle zone a temperatura ambiente a valle del reattore (test B).
- Già a 800°C si rilevano tracce di altri gas permanenti, quali etano, etilene, acetilene (test A, B e D).
- Nei test condotti con biogas simulato (miscela anidride carbonica - metano 1:1), si osserva una maggiore produzione di carbonio, che produce occlusione sul canale di uscita già a 700°C. In queste condizioni la produzione di idrogeno è risultata molto limitata (test C).
- L'analisi del residuo carbonioso effettuata da UCBM nell'ambito della LA1.10, ha mostrato la presenza di zinco metallico, anche confermato da analisi DSC (Test D).
- Le prove sperimentali sono state condotte utilizzando una miscela quinquaria selezionata nell'ambito della LA1.5, contenente anche cloruro di zinco, che si è mostrato instabile

nelle condizioni di reazione producendo zinco metallico. Pertanto, per le successive fasi dell'attività, si ritiene opportuno escludere tale componente dalla miscela di cloruri in esame.

Infine, in merito allo screening della corrosione dei metalli, l'attività di ricerca è stata strutturata come segue:

- È stato progettato e realizzato un sistema per eseguire prove statiche di corrosione per immersione, impiegando un contenitore inerte per i metalli e/o sali fusi, nonché un sistema di riscaldamento capace di operare fino a 1000°C.
- Sono state considerate quattro diverse leghe metalliche, scelte sulla base della letteratura scientifica e del costo: Hastelloy X (Campione A), Molibdeno (Campione B), Hastelloy X rivestito da 55 nm di Al₂O₃ (Campione C) e C276 (Campione D).
- I test sono stati effettuati in condizioni isoterme, utilizzando tre diversi tempi di contatto (approssimativamente, 100, 200 e 600 ore).
- Al termine dei test, i provini sono stati consegnati all'Università di Tor Vergata (URM2) che, nella parallela LA 1.9, ha svolto successive prove di caratterizzazione morfologico metallografica.

I risultati ottenuti possono essere così riassunti:

Tutte le leghe analizzate presentano segni evidenti di corrosione. In particolare, i provini di Alloy X e C-276 hanno completamente perso l'integrità strutturale, mentre il campione di Alloy X rivestito con Al₂O₃ ha mostrato esfoliazione dai bordi non protetti, indicando una corrosione localizzata che ne ha compromesso la matrice.

Il molibdeno ha mostrato una resistenza relativamente maggiore, sebbene con fenomeni corrosivi non trascurabili. Tuttavia, il suo costo elevato ne limita l'impiego. La lega Alloy X con rivestimento in Al₂O₃ è risultata la più promettente nelle condizioni di test, ma necessita di un miglioramento nella tecnica di rivestimento per garantirne l'uniformità.

3 Prodotti attesi

Oltre alla produzione di un report, questa LA prevedeva lo sviluppo di un impianto sperimentale per lo studio su scala di laboratorio del processo di pirolisi di biogas/biometano in bagni fusi.

4 Prodotti sviluppati

L'impianto sperimentale per lo studio su scala di laboratorio del processo di pirolisi del biogas/biometano in sali fusi è stato realizzato ed utilizzato per la conduzione di una campagna sperimentale, come documentato nei report sottomessi a consuntivo per questa LA.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

I risultati attesi sono stati complessivamente raggiunti. Tuttavia, nel corso dello svolgimento delle attività sperimentali sono emerse criticità principalmente relative all'estrema corrosività e relativamente elevata volatilità dei bagni fusi selezionati che hanno causato una dilatazione dei tempi di esecuzione delle prove. Pertanto, anche se, come previsto, è stata effettuata la Caratterizzazione sperimentale della performance del processo di pirolisi nei bagni fusi nella LA 1.5, i dati raccolti non sono ancora sufficienti a supportare in modo efficace lo scale-up del processo. Ad ogni modo, l'indagine sperimentale condotta nell'ambito della LA1.6 ha consentito di identificare le soluzioni tecniche che potranno essere implementate nel seguito dell'attività.

Riguardo alla Caratterizzazione della tipologia e qualità dei prodotti solidi di reazione ottenuti in funzione delle condizioni operative utilizzate, questo obiettivo si può considerare pienamente raggiunto, attraverso l'interazione con il co-beneficiario UCBM.

Riguardo all'Identificazione di materiali costruttivi con sufficiente resistenza alla corrosione in contatto con i bagni fusi selezionati, la campagna sperimentale ha consentito di orientare i futuri studi sull'utilizzo di rivestimenti in allumina e sulle associate tecniche di rivestimento.

6 Sintesi delle attività svolte

Sulla base dei risultati della LA1.5, è stato realizzato e testato un setup sperimentale per lo studio del processo di pirolisi del biogas/biometano in bagni fusi. Sono stati condotti test su alimentazione di metano pure e miscele simulanti il biogas.

Nonostante importanti difficoltà legate alla estrema corrosività dell'ambiente di reazione, i risultati ottenuti hanno mostrato che il processo è fattibile e promettente. Già a partire da 600°C, in caso di alimentazione di metano puro, è stata rilevata la formazione di idrogeno. I prodotti solidi sono stati prelevati ed inviati a UCBM, per la successiva caratterizzazione morfologica e strutturale nella parallela LA 1.10.

Per studiare la compatibilità dei materiali con i bagni fusi utilizzati, sono state effettuate prove statiche di corrosione per immersione considerando quattro diverse leghe metalliche. Le prove hanno consentito di orientare i futuri studi sull'utilizzo di rivestimenti in allumina e sulle associate tecniche di rivestimento.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Prove di pirolisi

7.1.1 Descrizione setup sperimentale

L'elenco dei materiali e della strumentazione utilizzate in questo lavoro sono riportati nel report esteso allegato. Il sistema sperimentale utilizzato è schematizzato nella Figura 1.

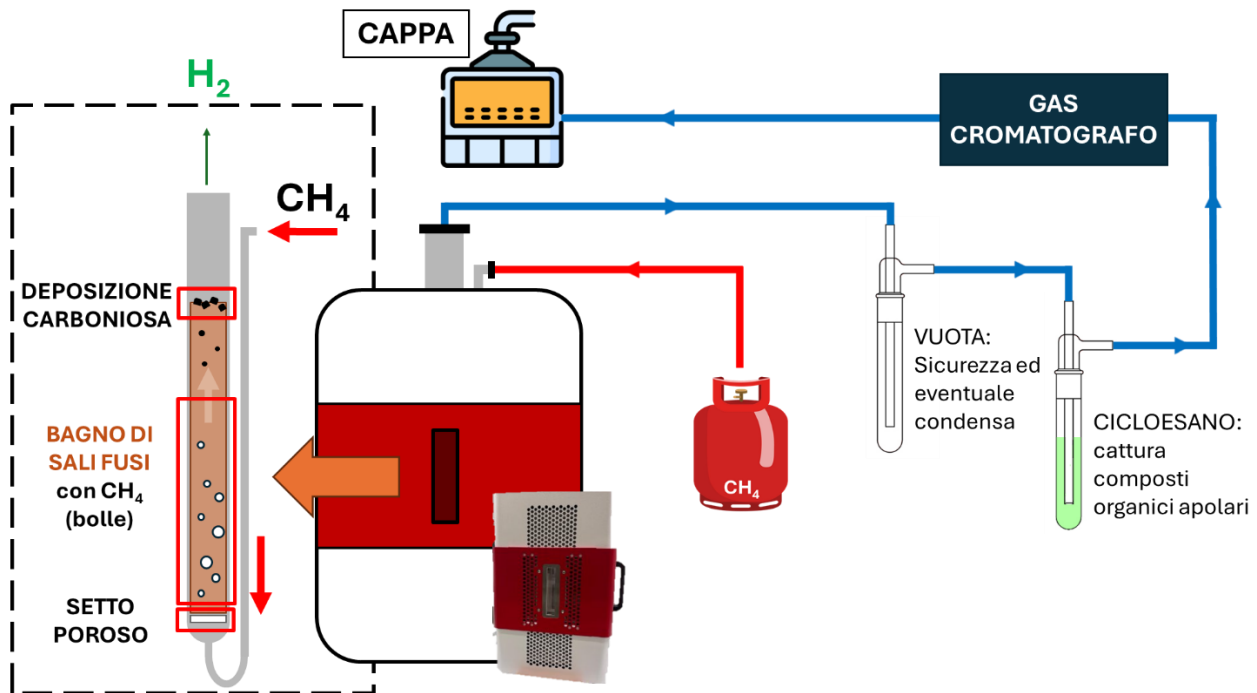
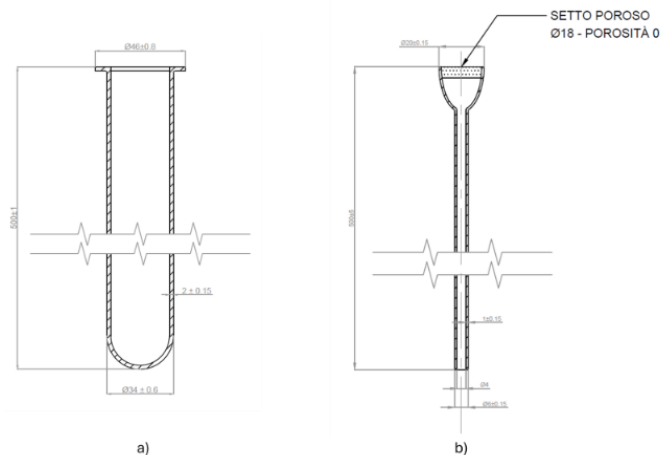


Figura 1 - Schema sistema per le prove di pirolisi

Due tipi di reattore in quarzo (descritti nella precedente LA1.5) sono inseriti in un forno tubolare equipaggiato con una finestra di quarzo, come mostrato, rispettivamente, in Figura 2 e in Figura 3.



Geometria #1

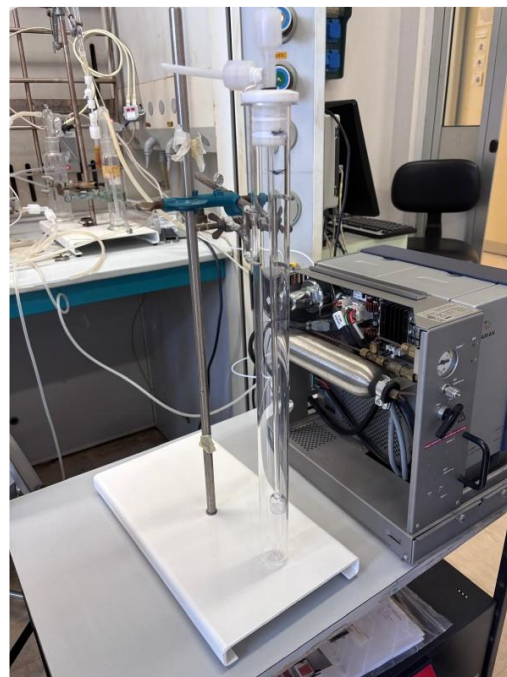
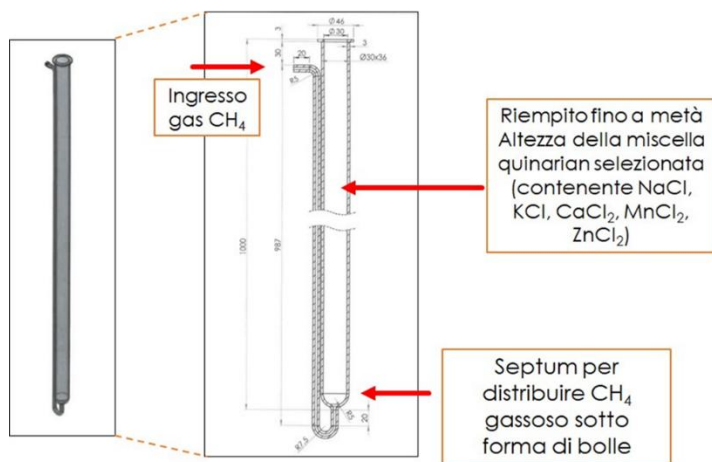


Figura 2 - Posizionamento del reattore geometria#1 all'interno del setup sperimentale



Geometria #2



Figura 3 - Posizionamento del reattore geometria#2 all'interno del setup sperimentale

La miscela di sali utilizzati nel reattore per la campagna sperimentale è la miscela quinaria NaCl, KCl, CaCl₂, ZnCl₂ e MnCl₂, selezionata nella precedente LA 1.5.

L'ingresso e l'uscita dal reattore avvengono attraverso delle linee inserite in un tappo di Teflon. A valle sono posizionate due trappole in vetro Pyrex, una vuota e l'altra contenente circa 200ml di cicloesano. Il gas uscente è quindi analizzato da un gas cromatografo, ed è infine incanalato sotto la cappa aspirante (Figura 5).

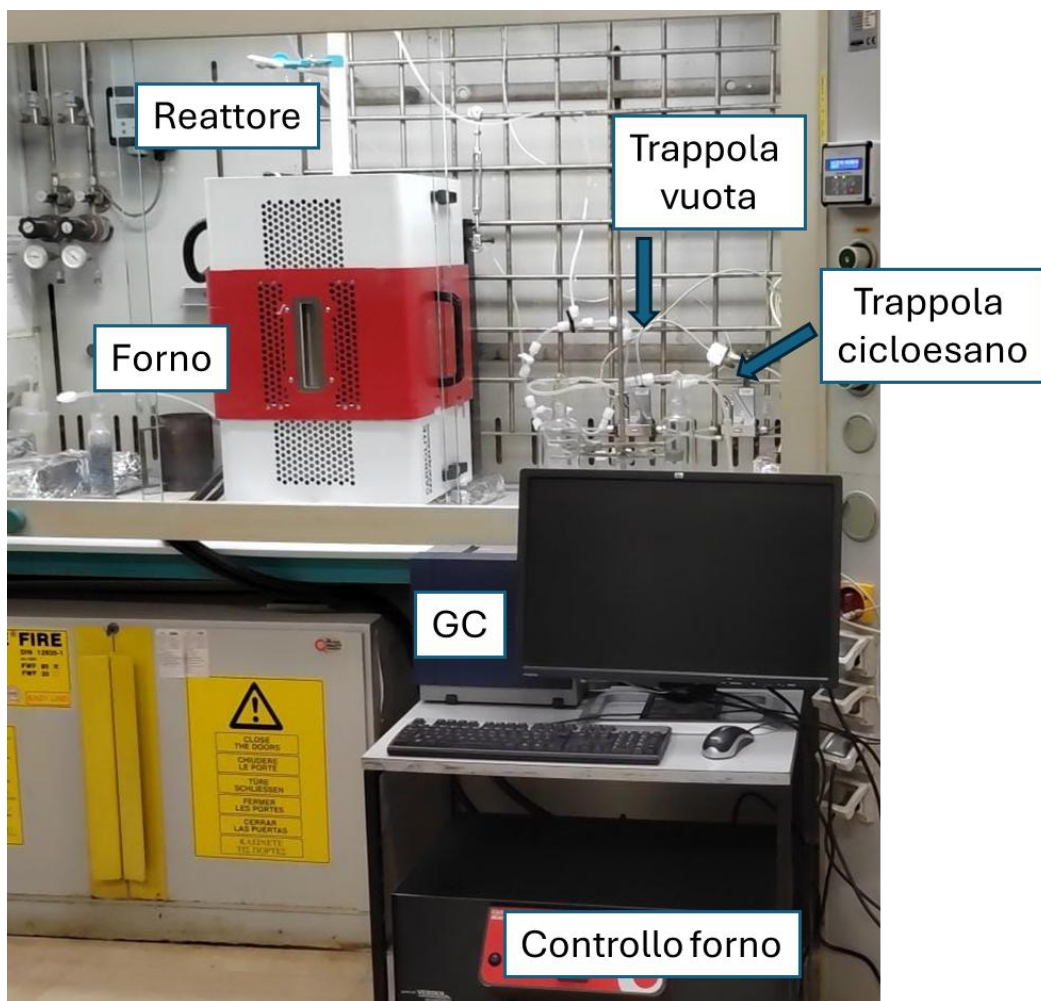


Figura 4 - Sistema sperimentale assemblato seguendo lo schema di Figura 1.

7.1.2 Risultati campagna sperimentale

Prima di iniziare le prove sperimentali, è stato necessario rimuovere l'umidità dalla miscela come descritto in dettaglio nell'allegato. Le prove effettuate sono riassunte nella Tabella 1; in tutti i casi il flusso di azoto era azzerato durante i test.

Tabella 1 - Lista delle prove sperimentali effettuate, con i reagenti, le temperature ed i flussi utilizzati

TEST ID	CH ₄ flusso [Nml/min]	CO ₂ flusso [Nml/min]	Temperatura [°C]	Geometria Reattore
A1	32	0	600-700-800	#1
A2	32	0	800	#1
B	25	0	800-900	#1
C1	30	30	500	#2
C2	50	50	600-700	#2
D	68-51-34	0	600-700-800	#2

7.1.2.1 Test A: reattore geometria #1 – metano

Le condizioni sperimentali utilizzate nel test A sono dettagliate in Tabella 2.

Tabella 2 – Condizioni sperimentali **test A1** pirolisi del metano con il reattore geometria#1

Temperatura[°C]	CH ₄ flusso in entrata [Nml/min]	CO ₂ flusso in entrata [Nml/min]	H ₂ Prodotto [%v/v]	CH ₄ in uscita [%v/v]	Durata TEST
600	32	0	0.0255	70.1	3h 24min
700	32	0	0.0232	75.8	8min
800	32	0	5.61	82.3	1h 7min

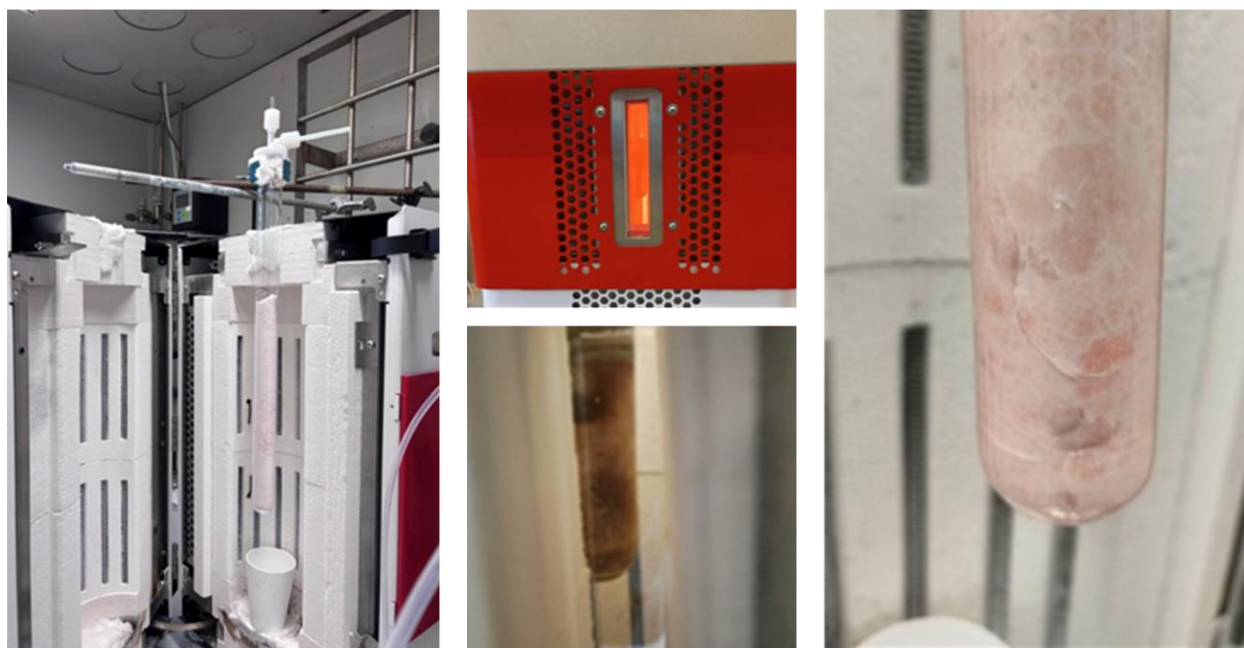


Figura 5 – Test A: pirolisi del metano con reattore geometria #1. In figura, da sinistra a destra, sono mostrate le immagini del reattore appena inserito con la miscela di sali caricata, il forno dalla cui finestra di quarzo è possibile distinguere la sagoma dello sparger e del flusso di gas all'interno del sale fuso, e il reattore danneggiato dopo raffreddamento.

L'evoluzione dell'idrogeno prodotto è riportata nelle figure seguenti. **In queste figure, ed in tutte quelle seguenti, le temperature di transizione fra quelle di reazione sono state approssimate con delle linee rette, corrispondenti alla velocità di riscaldamento o raffreddamento utilizzata (1 °C/min). Le temperature riportate sono quelle della parete interna della fornace tubolare.**

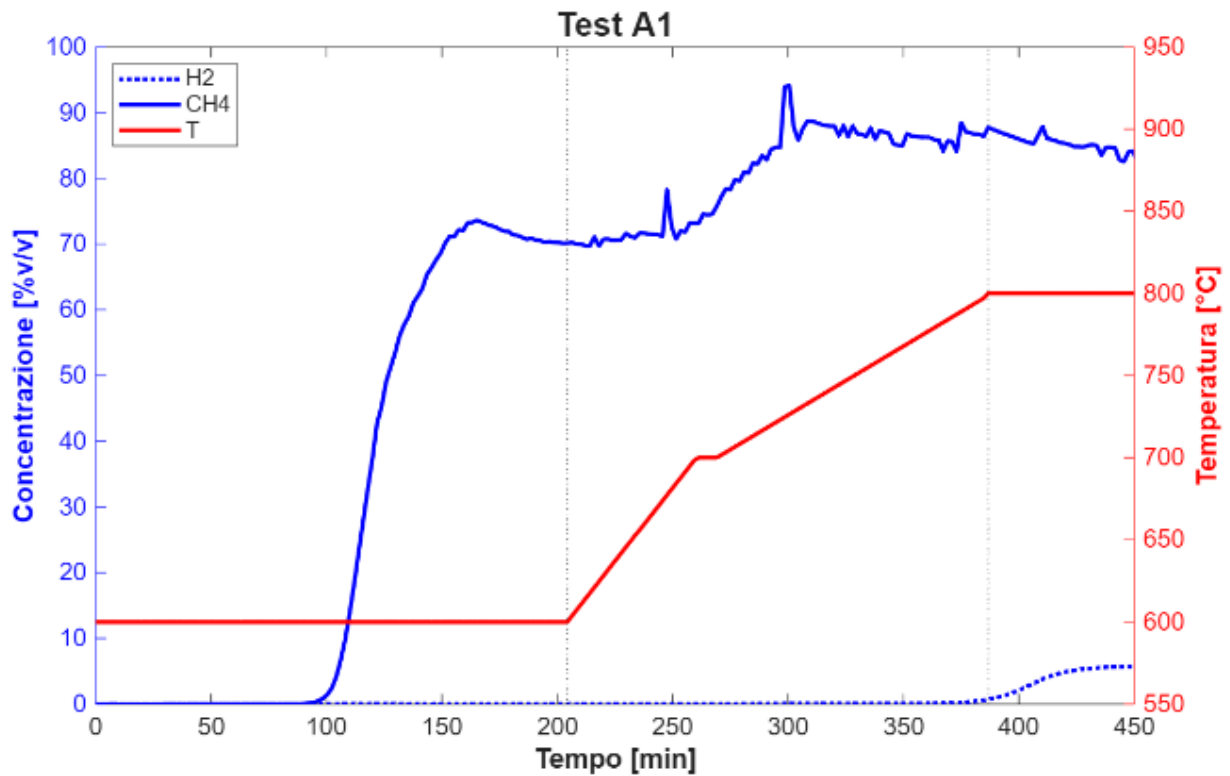


Figura 6 - **Test A1**- grafico dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del metano alle diverse temperature

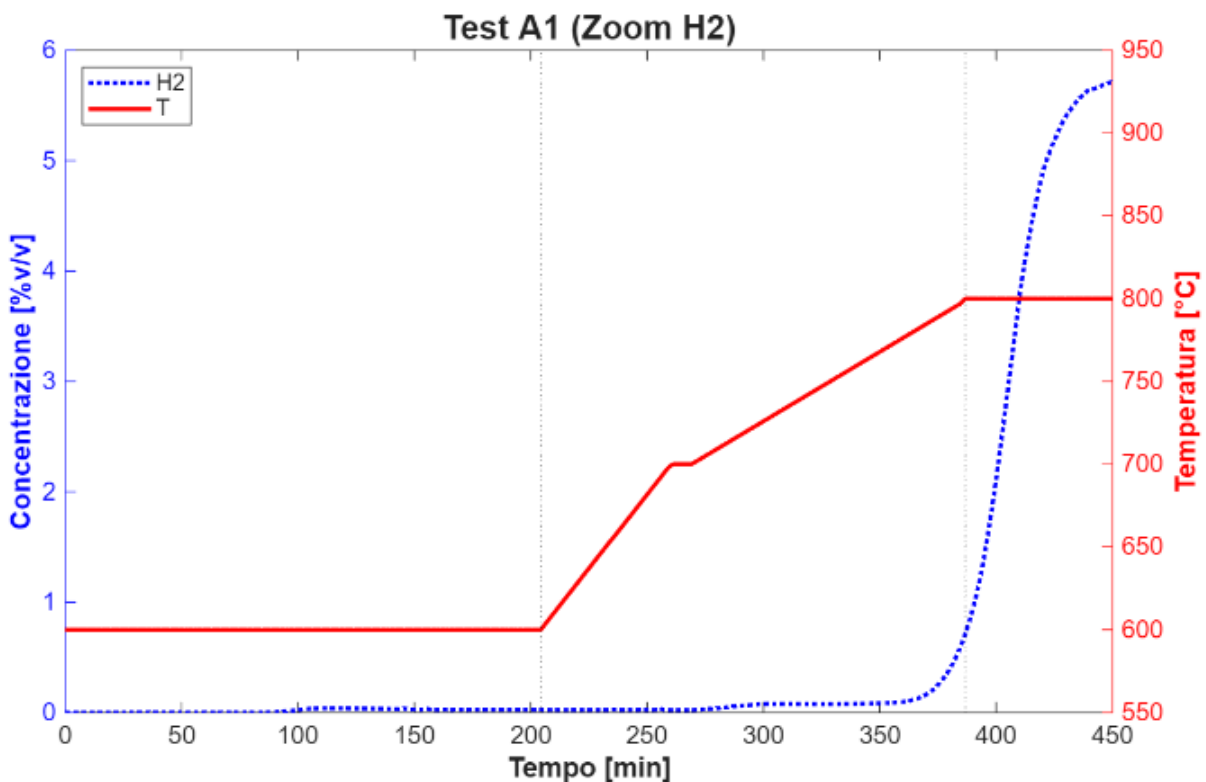


Figura 7 - **Test A1**, zoom dell'evoluzione della concentrazione dell'idrogeno prodotto e della temperatura in funzione del tempo della prova.

La prova è stata quindi effettuata a 800°C (Tabella 3).

Tabella 3 - Condizioni sperimentali **test A2** pirolisi del metano con il reattore geometria#1

Temperatura [°C]	CH ₄ flusso in entrata [Nml/min]	CO ₂ flusso in entrata [Nml/min]	H ₂ Prodotto [%v/v]	CH ₄ in uscita [%v/v]	Durata TEST	Note
800	32	0	5.72	86.6	4h 24min	Conferma dei risultati ottenuti per TEST A1; in particolare la produzione di idrogeno a 800°C

L'evoluzione dell'idrogeno prodotto è riportata in Figura 8.

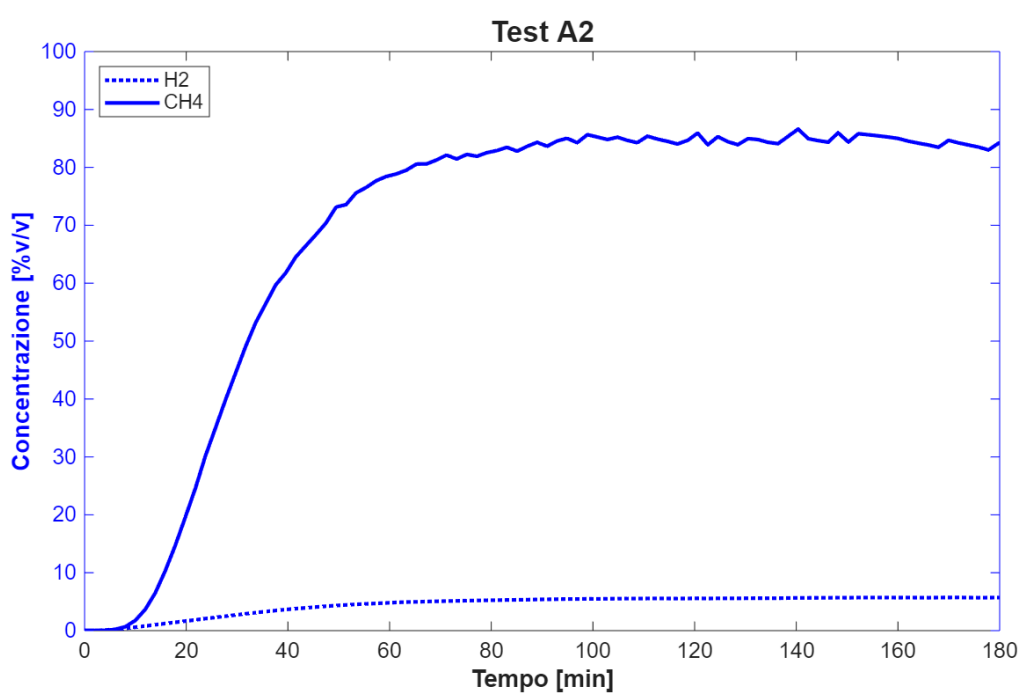


Figura 8 - **Test A2**, 800°C, evoluzione del metano in uscita e dell'idrogeno prodotto nel tempo.

Dopo aver terminato le prove, la temperatura è stata ridotta lentamente a 0.1°C/min. A temperatura ambiente, si sono comunque osservate delle crepe nella parte inferiore nel reattore (Figura 5).

Il sale è stato quindi lavato con acqua distillata, il carbonio prodotto è stato separato mediante filtrazione (Figura 9) e consegnato a UCBM per la successiva caratterizzazione all'interno della LA 1.10.



Figura 9 – Test A1 e A2: pirolisi del metano con reattore geometria #1 – fasi post reazione di lavaggio del reattore e recupero per filtrazione dei prodotti carboniosi

7.1.2.2 Test B: reattore geometria #1 – metano

La Tabella 4 mostra le condizioni operative del secondo test di pirolisi.

Tabella 4 - Condizioni sperimentali **test B** pirolisi del metano con il reattore geometria#1

Temperatura forno[°C]	CH ₄ flusso in entrata [Nml/min]	CO ₂ flusso in entrata [Nml/min]	H ₂ Prodotto [%v/v]	CH ₄ in uscita [%v/v]	Durata TEST
800	25	0	8.31	59.7	5h 35min
900	25	0	37.1	48.8	2h 10min

Durante il test B, l'aumento di evaporazione dei sali ha causato il distacco del tappo del reattore nella parte superiore, dovuta all'occlusione di un tubo in uscita (Figura 10). La prova è stata quindi interrotta.



Figura 10 - Immagini rappresentative del test B con il reattore geometria#1: da sinistra, la finestra di quarzo del forno a 900°C in cui si vede il fondo del reattore con lo sparger immerso nel sale, il tappo fuoriuscito a causa dell'occlusione del tubo nella parte superiore e il reattore ormai freddo a fine test, in cui si distingue la parte di prodotti solidi carboniosi sopra il livello del sale congelato.

La produzione di idrogeno è rappresentata nella Figura 11. Il flusso di idrogeno e di metano hanno subito delle oscillazioni a 900°C a causa dell'occlusione nel tappo del reattore.

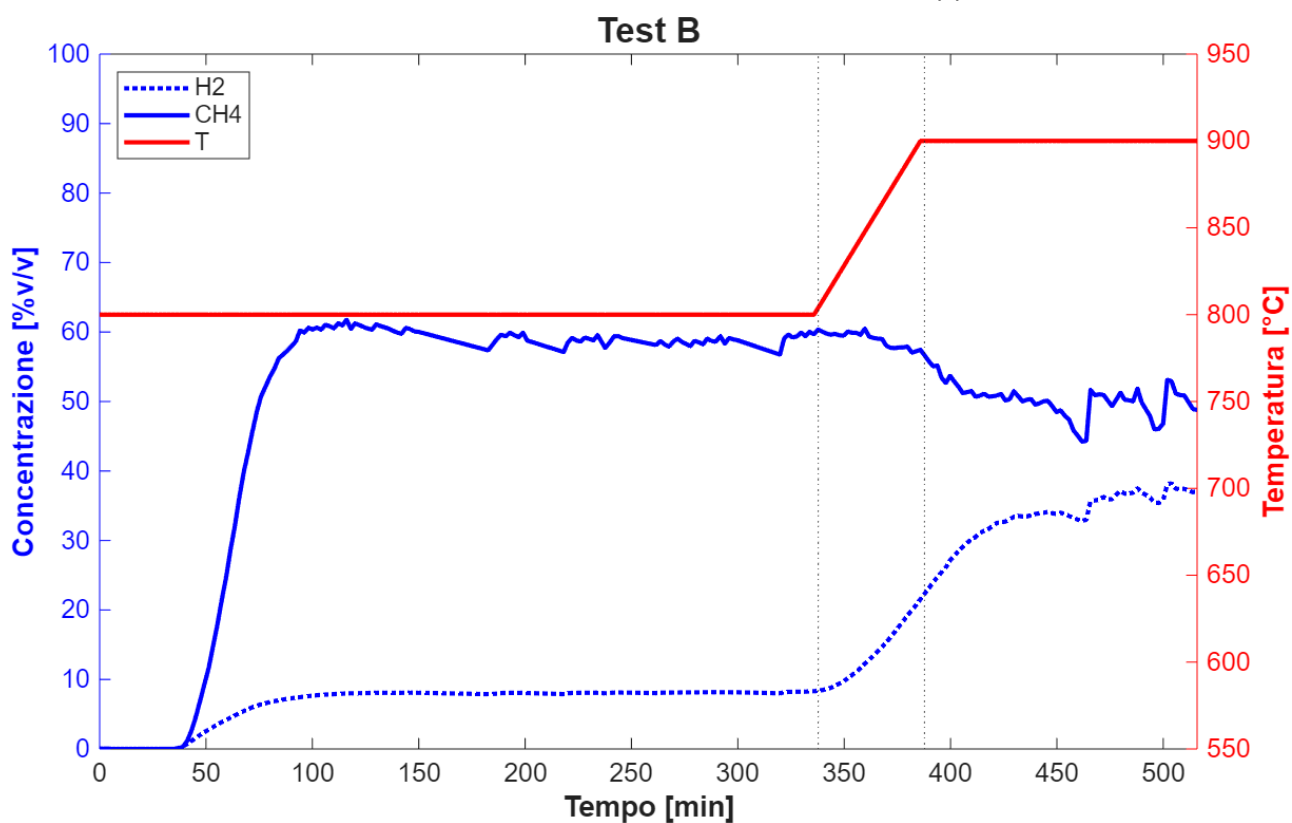


Figura 11 - **Test B**- grafico dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del metano alle diverse temperature

7.1.2.2.1 Caratterizzazione sottoprodotti gassosi e liquidi delle prove di pirolisi del metano ad alte temperature.

A partire da 800°C, ma in maniera più evidente a 900°C, è stata rilevata la presenza in tracce di idrocarburi volatili, in particolare di etano, etilene e acetilene (Figura 12). I picchi sono stati assegnati utilizzando le "application notes" per la colonna ppu[1].

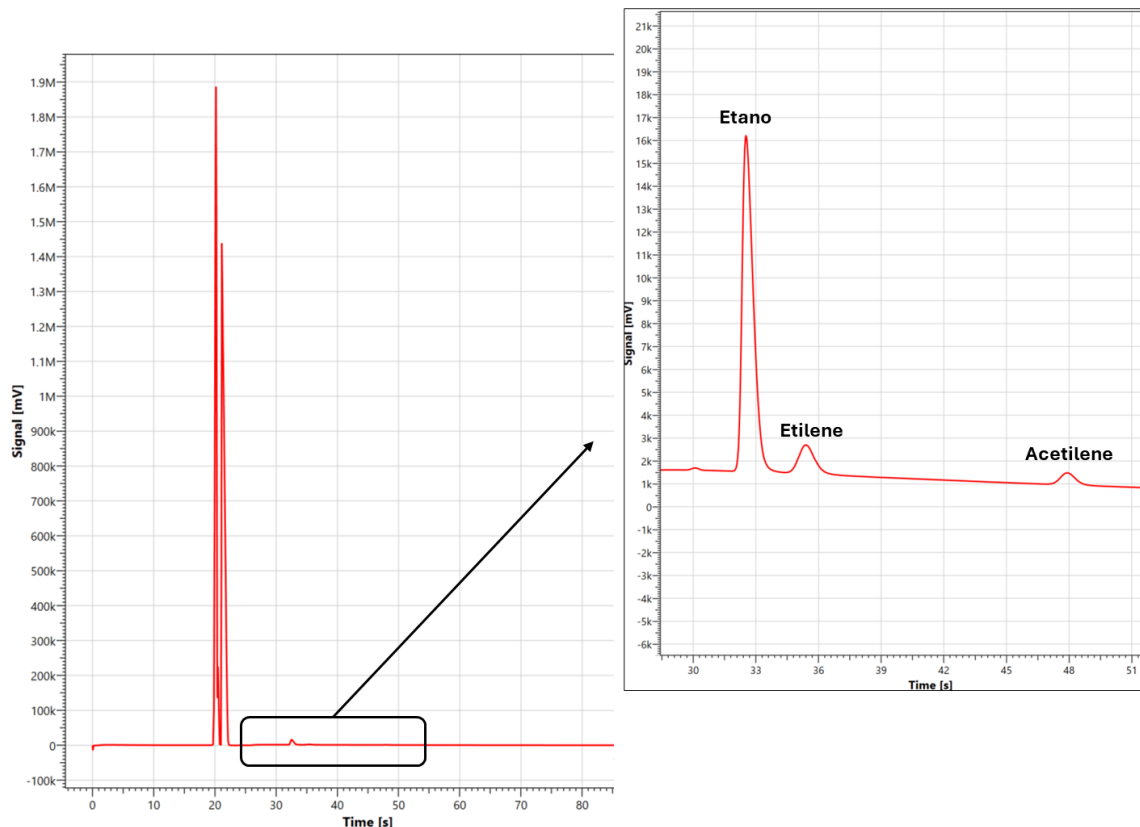


Figura 12 – Cromatogramma del GC per prove di pirolisi del metano a 900°C: è possibile osservare ulteriori picchi che mostrano la presenza di sottoprodotti quali etano, etilene e acetilene.

Alla fine del test, le parti del sistema a valle del reattore: il tappo, la trappola vuota e la linea che la collega al tappo, sono state lavate con cicloesano, e le soluzioni risultanti sono state esaminate mediante GC/MS. La stessa procedura è anche stata utilizzata dopo i test A, C e D, ma solo alla fine del test B è stato possibile determinare la presenza di PAH, in particolare, dal lavaggio del tappo del reattore (Figura 13) e, in maniera molto minore, dal lavaggio della linea che porta alla trappola vuota. I picchi sono stati assegnati attraverso l'analisi dei rispettivi spettri di massa e il confronto con il database presente sulla libreria NIST. Inoltre, i tempi di ritenzione, sono stati confrontati con quanto riportato in letteratura[2].

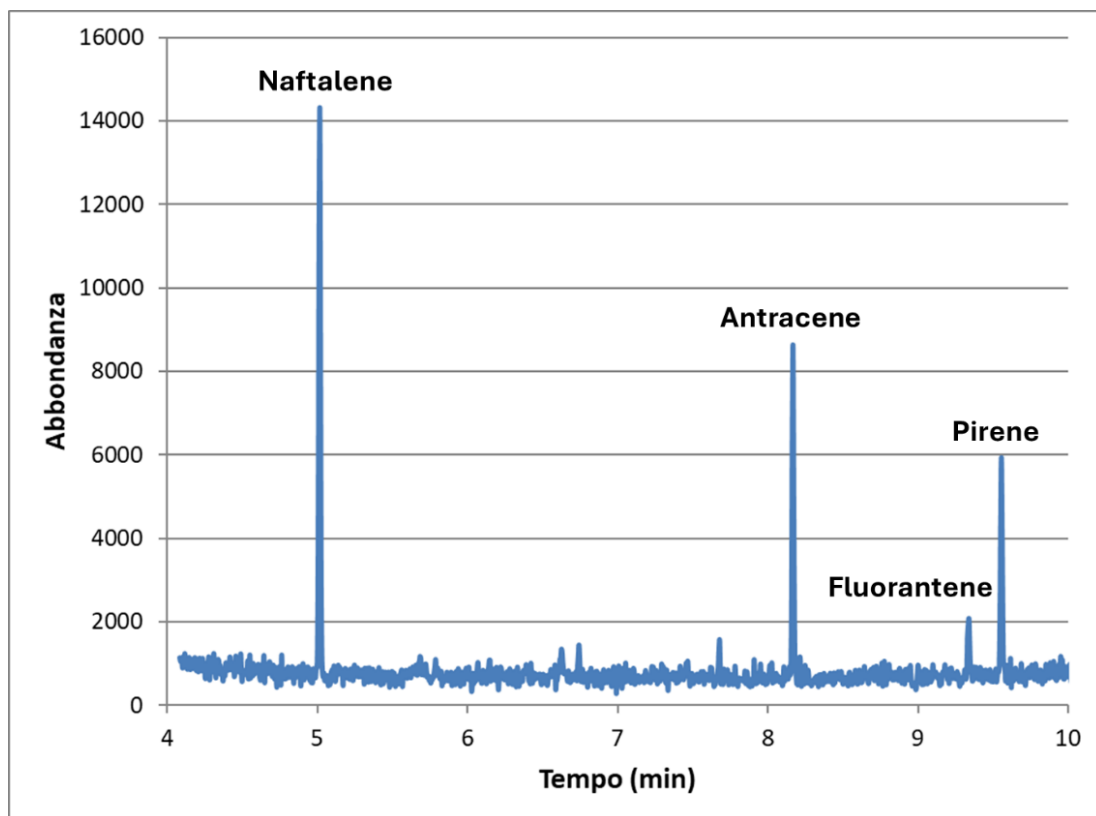


Figura 13 - Cromatogramma ottenuto mediante GC-MS dal lavaggio con circa 200ml di cicloesano del tappo del reattore dopo il test B.

7.1.2.3 Test C: reattore geometria #2 - biogas

Le condizioni sperimentali per il test sono riassunte nella Tabella 5. La Figura 14 rappresenta concentrazione di biossido di carbonio e metano in uscita dal reattore per la prova a 500°C (C1), mentre è trascurabile la quantità di idrogeno prodotto.

Tabella 5 - Condizioni sperimentali per il **test C1** pirolisi del biogas con il reattore geometria#2

Temperatura [°C]	CH ₄ flusso in entrata [Nml/min]	CO ₂ flusso in entrata [Nml/min]	H ₂ Prodotto [%v/v]	CH ₄ in uscita [%v/v]	CO ₂ in uscita [%v/v]	Durata TEST
500	30	30	0.0102	22.5	20.1	1h 20min

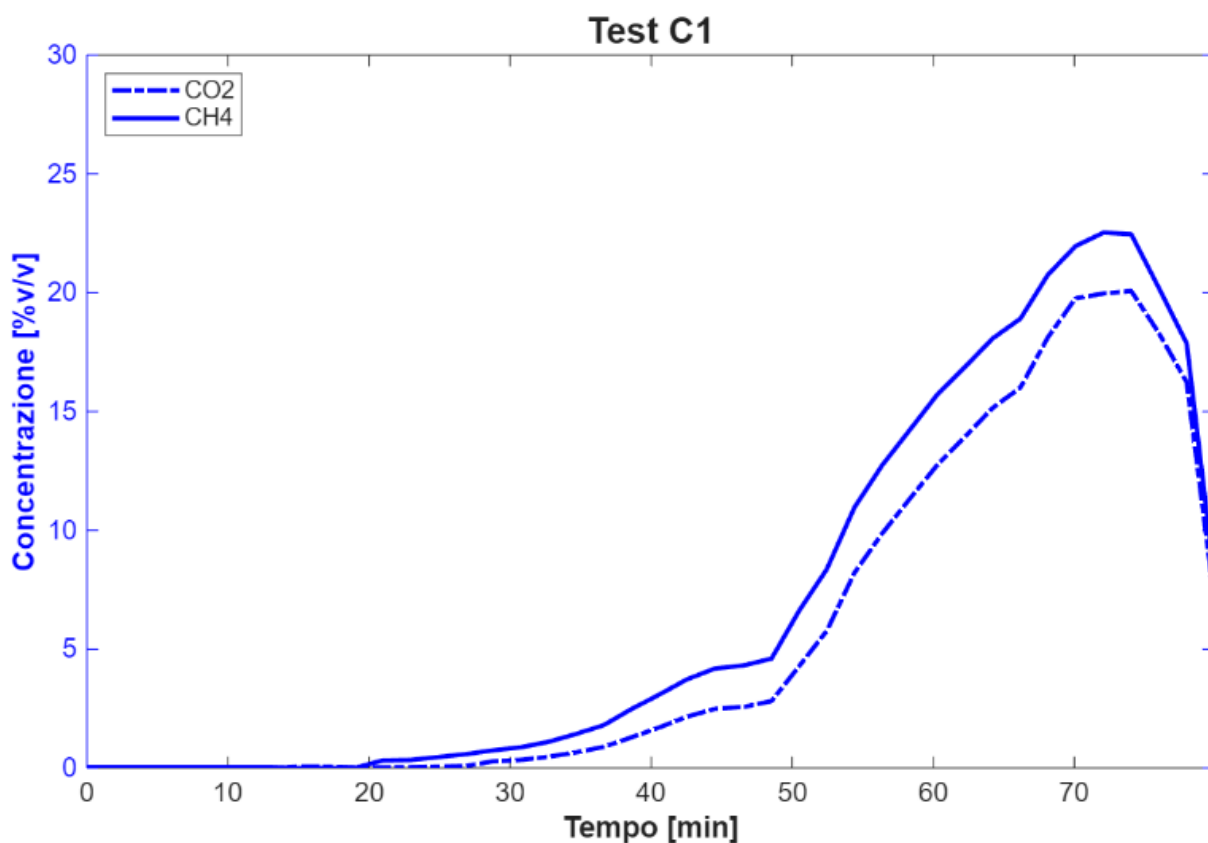


Figura 14 - **Test C1**- grafico dell'evoluzione della CO₂ e del metano in uscita dalla pirolisi del biogas a 500°C. Il complemento a 100 è l'azoto ancora presente nei volumi vuoti a valle del reattore.

La Tabella 6 rappresenta le condizioni sperimentali per la prova C2 (Figura 15).

Tabella 6 - Condizioni sperimentali per il **test C2** pirolisi del biogas con il reattore geometria#2

Temperatura [°C]	CH ₄ flusso in entrata [Nml/min]	CO ₂ flusso in entrata [Nml/min]	H ₂ Prodotto [%v/v]	CH ₄ in uscita [%v/v]	CO ₂ in uscita [%v/v]	Durata TEST
600	50	50	0.0095	7.75	6.69	1h 09min
700	50	50	0.00113	2.19	1.68	1h 09min

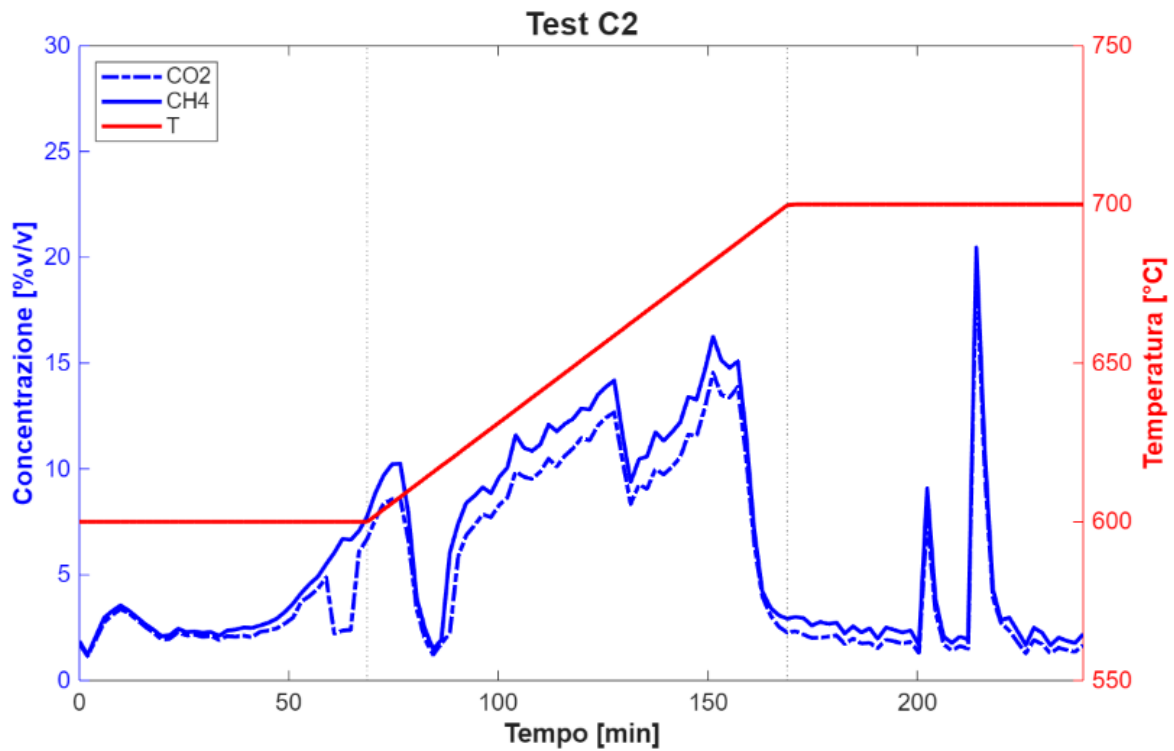


Figura 15 - **Test C2**- grafico dell'evoluzione della CO₂ e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del biogas alle diverse temperature. Il complemento a 100 è l'azoto ancora presente nei volumi vuoti a valle del reattore.

I risultati ottenuti (Figura 16) mostrano bassissime quantità di idrogeno, e l'assenza di altri prodotti, come il CO.

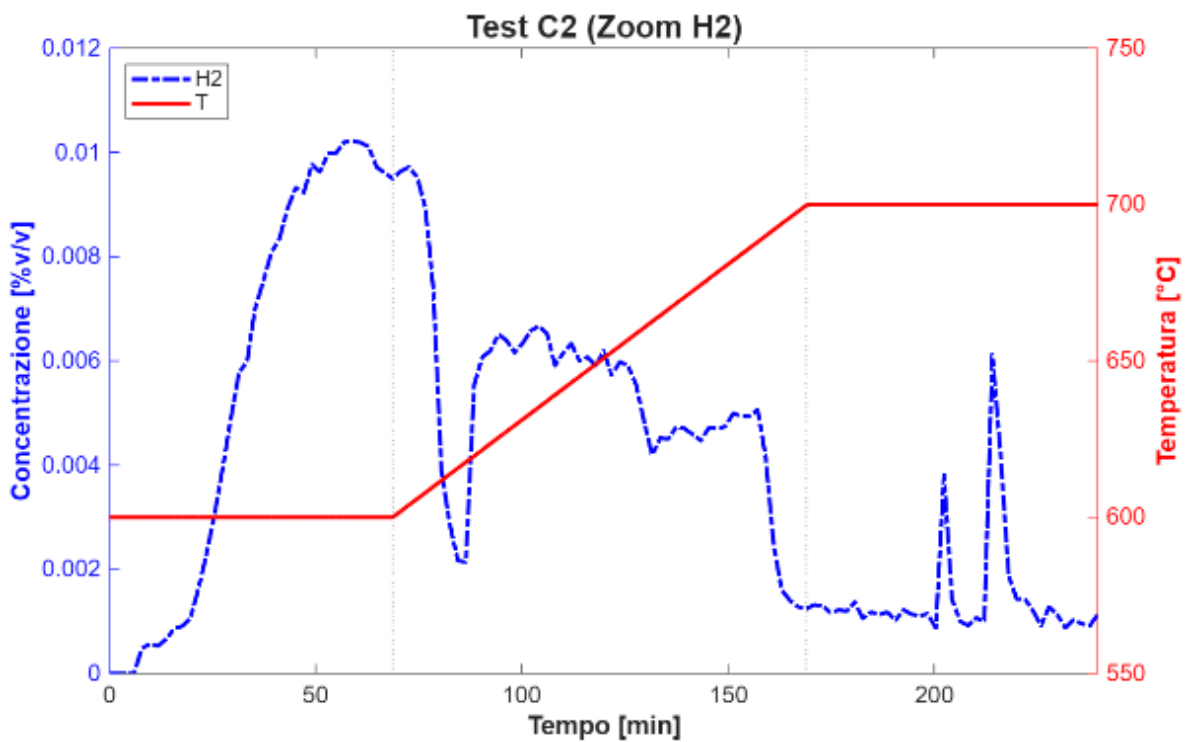


Figura 16 - **Test C2**, evoluzione della concentrazione dell'idrogeno prodotto e della temperatura in funzione del tempo della prova e della temperatura.

Alla temperatura di 700°C il carbonio prodotto, trasportato dal gas, ha occluso l'uscita del tappo, provocando il distacco dello stesso dal reattore (Figura 17).

Considerando un errore nella misura di circa il 10%, l'andamento delle percentuali volumetriche in uscita per CH₄ e CO₂ mostra il mantenimento del rapporto iniziale 1:1 (Figura 14, Figura 15 e Figura 16), che, assieme all'assenza di prodotti rilevabili di reazione, porta a concludere che la reazione principale sia: $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$.

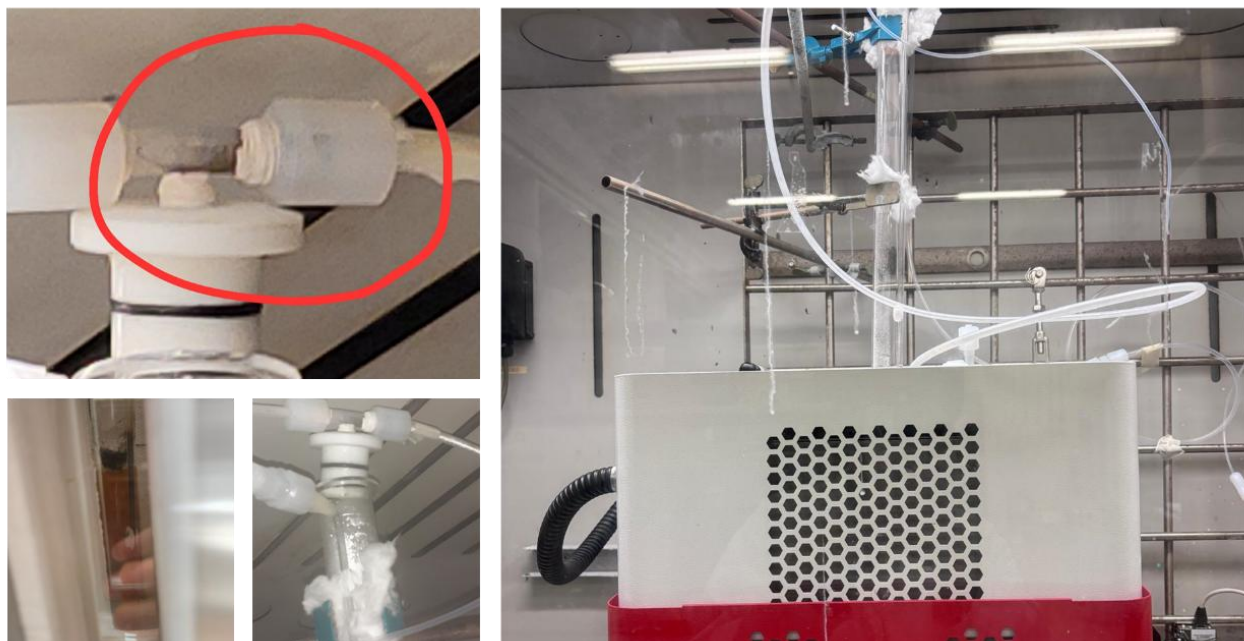


Figura 17 Rimozione del tappo dovuta all'occlusione della linea in uscita del gas, durante il test C2

7.1.2.4 Test D: reattore geometria #2 -pirolisi del metano

Le condizioni operative sono descritte nella Tabella 7. La Figura 18 riporta l'altezza del bagno di sali fusi utilizzato.

Tabella 7 - Condizioni sperimentali **test D** pirolisi del metano con il reattore geometria#2

Temperatura [°C]	CH ₄ flusso in entrata [Nml/min]	CO ₂ flusso in entrata [Nml/min]	H ₂ Prodotto [%v/v]	CH ₄ in uscita [%v/v]	Durata TEST
600	68	0	0.01	70.5	53min
700	68	0	0.71	86.7	41min
800	68	0	5.32	82.0	32min
800	34	0	5.65	82.5	53min

800	51	0	5.10	81.1	1h 18min
750	68	0	1.82	82.0	1h 12min



Figura 18 **Test D**- Altezza indicativa del bagno di sali fusi a 800°C.

L'andamento di CH₄ ed H₂ in uscita dal reattore sono mostrate nella Figura 19, mentre il comportamento ad 800°C è meglio evidenziato nella Figura 20.

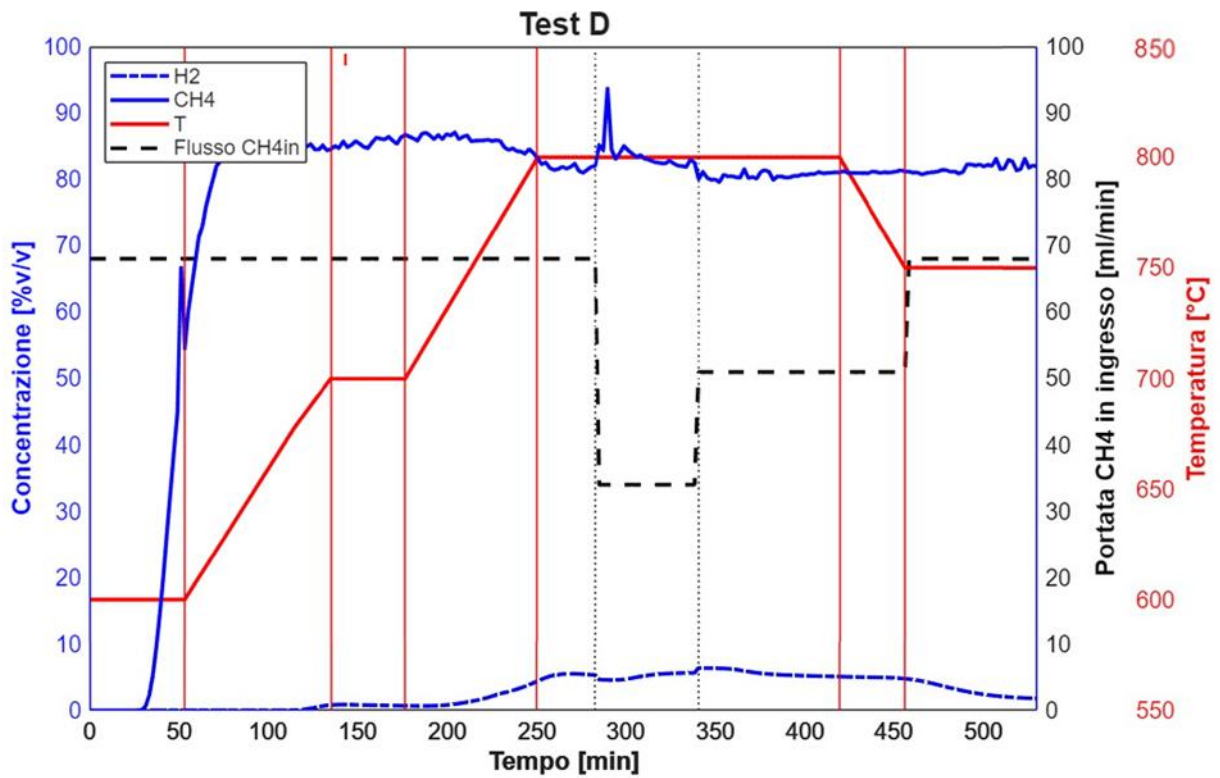


Figura 19 - **Test D**- grafico dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del metano alle diverse temperature; la linea nera tratteggiata rappresenta la variazione del flusso di CH₄ in ingresso.

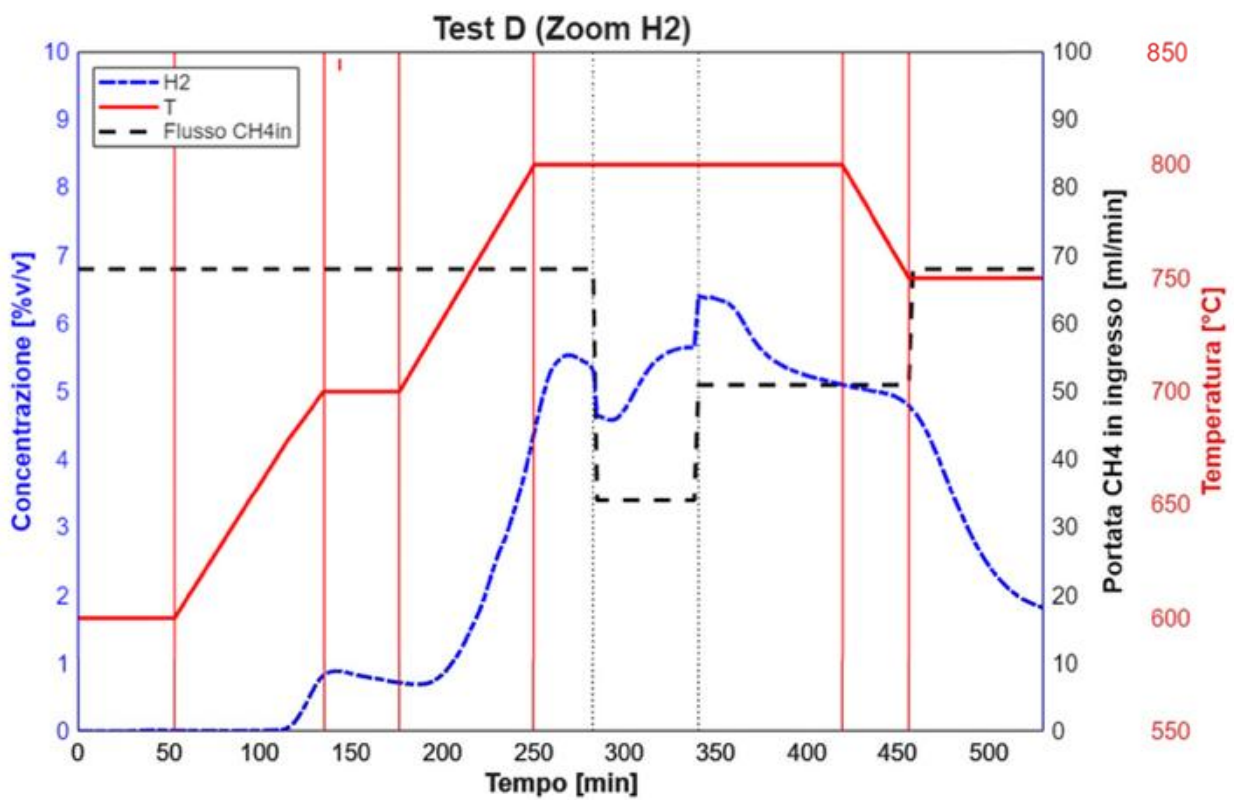


Figura 20 - **Test D**- zoom dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto alle diverse temperature; la linea nera tratteggiata rappresenta la variazione del flusso di CH₄ in ingresso.

Riguardo l'evoluzione di altri idrocarburi non condensabili, la loro presenza diventa rilevabile a 800°C (Figura 21), come nel test B, effettuato con una diversa geometria di reattore.

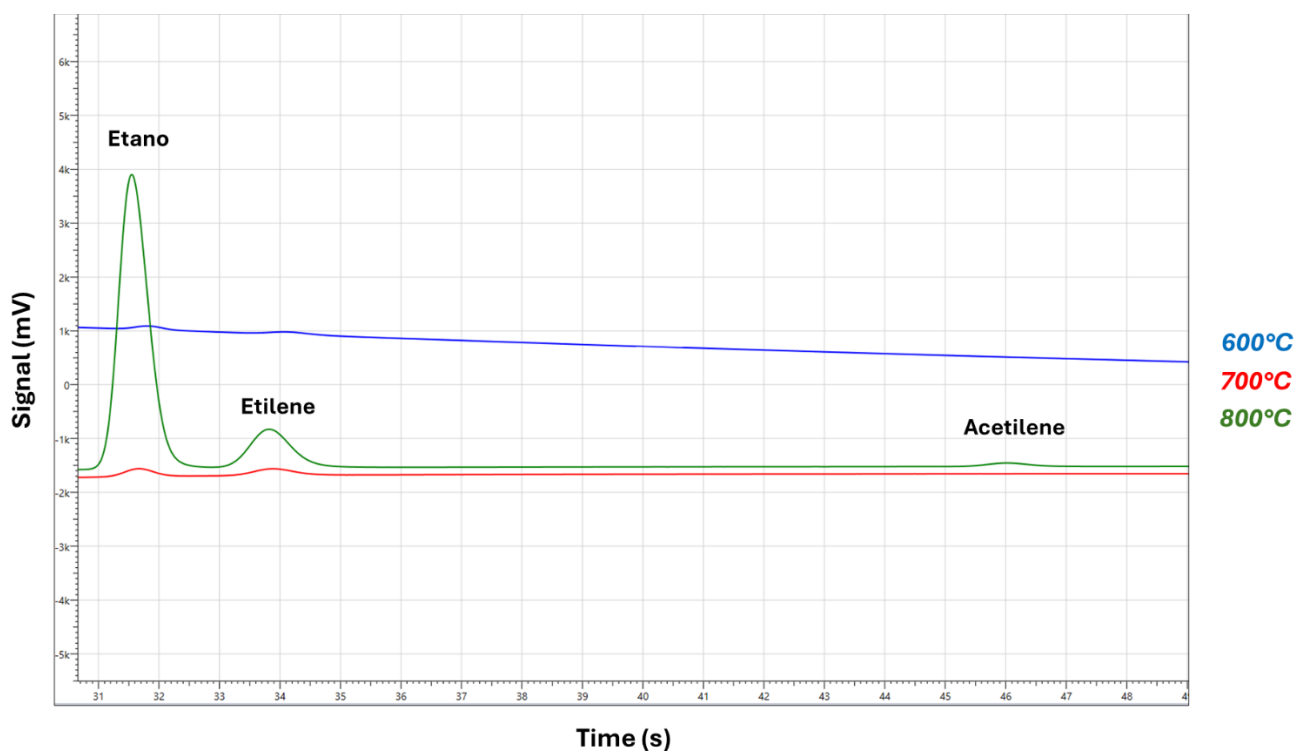


Figura 21 – Test D: verifica produzione idrocarburi non condensabili. Solo ad 800°C, si misurano quantità rilevabili di etano, etilene ed acetilene.

7.1.3 Presenza sottoprodotti solidi da riduzione dei cationi

L'analisi del residuo carbonioso effettuata da UCBM nella LA1.10 ha mostrato la presenza di zinco metallico nei test A, B e D, evidentemente formatosi da riduzione dello zinco cloruro. Come ulteriore verifica, un'analisi calorimetrica è stata effettuata dopo il test D. Il residuo carbonioso filtrato ed asciugato è stato esaminato mediante DSC (Figura 22), ed è stato possibile confermare la presenza di zinco (punto di fusione 419°C).

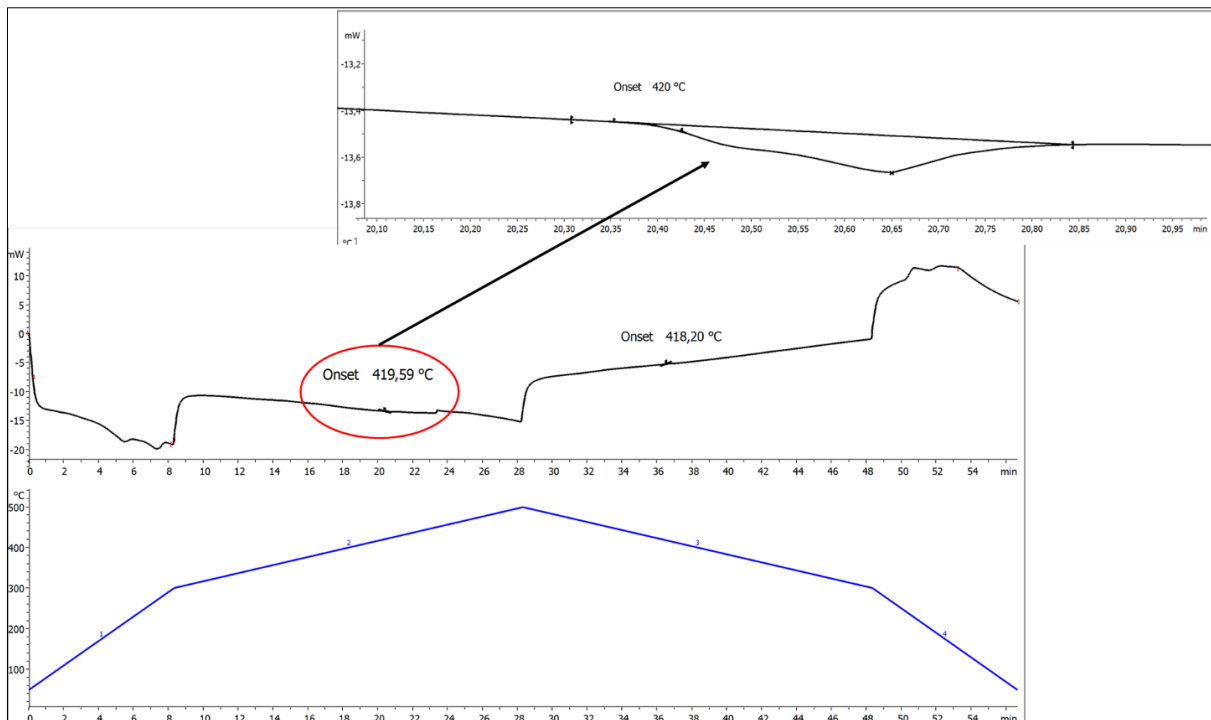


Figura 22 – Analisi DSC del carbonio prodotto dopo filtraggio con acqua e lavaggio con cicloesano. La quantità di zinco metallico presente si può stimare come una parte su 10000 rispetto alle moli di zinco cloruro iniziale presente nella miscela.

7.2 Prove di corrosione

I principali dati di letteratura riguardanti test effettuati per immersione del provino nel bagno fuso, includendo anche altri lavori, sono riassunti nel report dettagliato allegato.

Tenendo quindi conto dei risultati sperimentali già disponibili, 4 diversi tipi di materiali sono stati selezionati per le prove di compatibilità descritte in questo report: **Hastelloy X (Campione A)**, **Molibdeno (Campione B)**, **Hastelloy X rivestito da 55 nm di Al₂O₃ (Campione C)** e **C276 (Campione D)**.

C276 e Hastelloy X sono leghe basate su nichel con cromo e molibdeno, e si differenziano fra di loro per il diverso contenuto di questi ultimi e per la diversa frazione di ferro, come mostrato nella Tabella 8 e nella Tabella 9.

Un materiale innovativo è rappresentato dal coating dell'**Hastelloy X con allumina (come descritto nel report allegato)**, con lo scopo di ottenere un rivestimento protettivo e stabile nelle condizioni di utilizzo. La deposizione dello strato di ossido di alluminio dello spessore di 55 nm è stata eseguita su entrambi i lati dei campioni.

Il **molibdeno**, per quanto costoso, potrebbe essere un possibile mezzo da contenimento per cloruri fusi.

Tabella 8 – Composizione percentuale in peso della lega C-276

Ni	Mo	Cr	Fe	W	Co	Mn	V	C	Si	P	S
Bilancio	15.0- 17.0	14.5- 16.5	4-7	3-4.5	2.5 Max	1 max	0.35 max	0.01max	0.08m max	0.04 max	0.03 max

Tabella 9 – Composizione percentuale in peso della lega Hastelloy X

Ni	Mo	Cr	Fe	W	Co	Mn	Ti	C	Cu	Al	Si	P	S
Bilancio	8-10	20.5-23	17-20	0.2-1	0.5-2.5	1 max	0.15 max	0.05-0.15	0.5 max	0.5 max	1\ max	0.04 max	0.03 max

La miscela di sali è stata preparata come descritto in allegato. Ogni provino è stato pulito con acetone, pesato e numerato (Figura 23) e inserito in un crogiolo di allumina riempito con circa 8 g di miscela quinaria.



Figura 23 - Foto dei provini utilizzati per le prove di corrosione, suddivisi per tipo di acciaio, e i contenitori di allumina con tappo nei quali vengono inseriti.

Il setup progettato e realizzato per le prove statiche di corrosione è composto da un contenitore (storta) in Inconel 601, dotato di un coperchio con chiusura ermetica, e di un'entrata ed un'uscita per flussare gas all'interno, come mostrato in Figura 24 e in Figura 25.

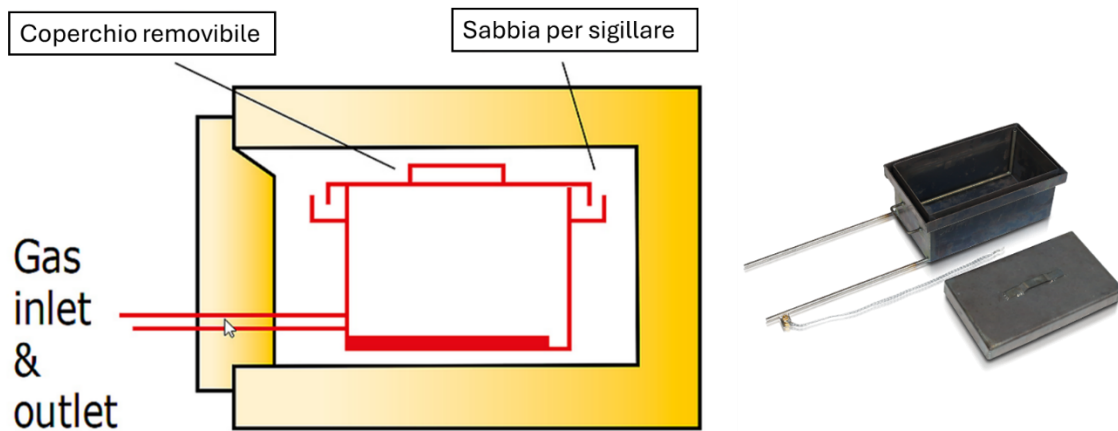


Figura 24 - Particolare del setup di corrosione: schema del forno e della storta inserita (a sinistra), foto della storta e del suo coperchio a tenuta ermetica (a destra).

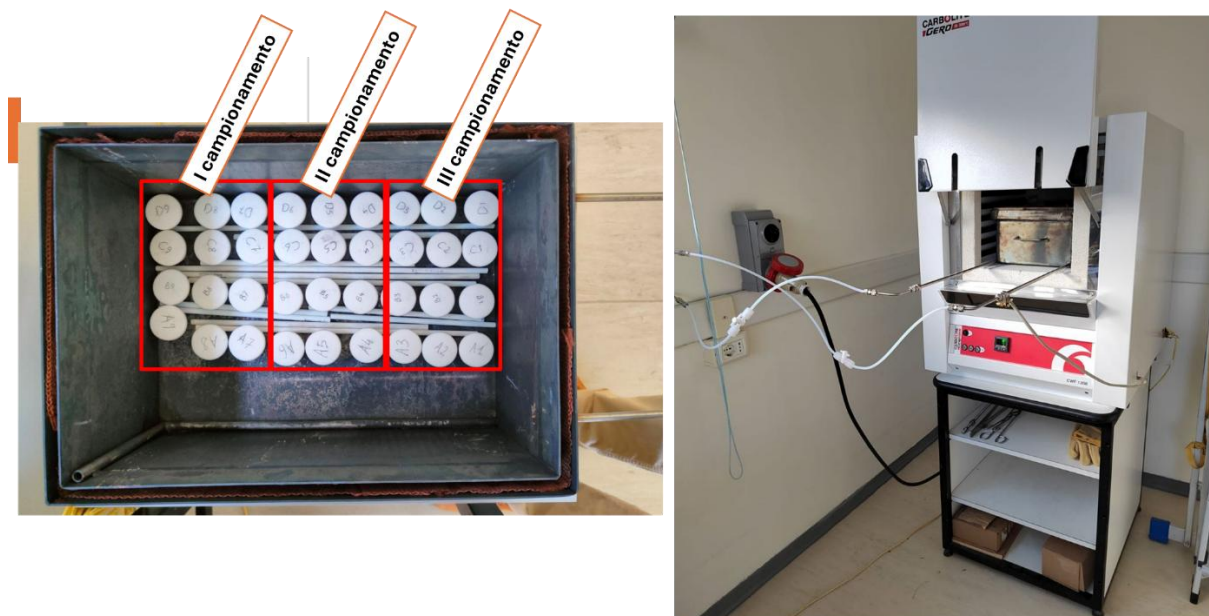


Figura 25 - Foto del setup di corrosione: a sinistra, i provini inseriti nella storta (sono evidenziati nei riquadri rossi la suddivisione per i tre campionamenti successivi); a destra, il forno aperto con la storta inserita e chiusa ermeticamente e l'azoto collegato in entrata e in uscita.

La campagna sperimentale è stata quindi condotta scaldando il forno fino 1000°C, sotto flusso di N₂ (0.6 NI/min).

Un sistema di controllo completamente remotizzato (Figura 26) è stato progettato e implementato, integrando anche un sensore in grado di rilevare la presenza di cloro (Dräger® Polytron 5000).

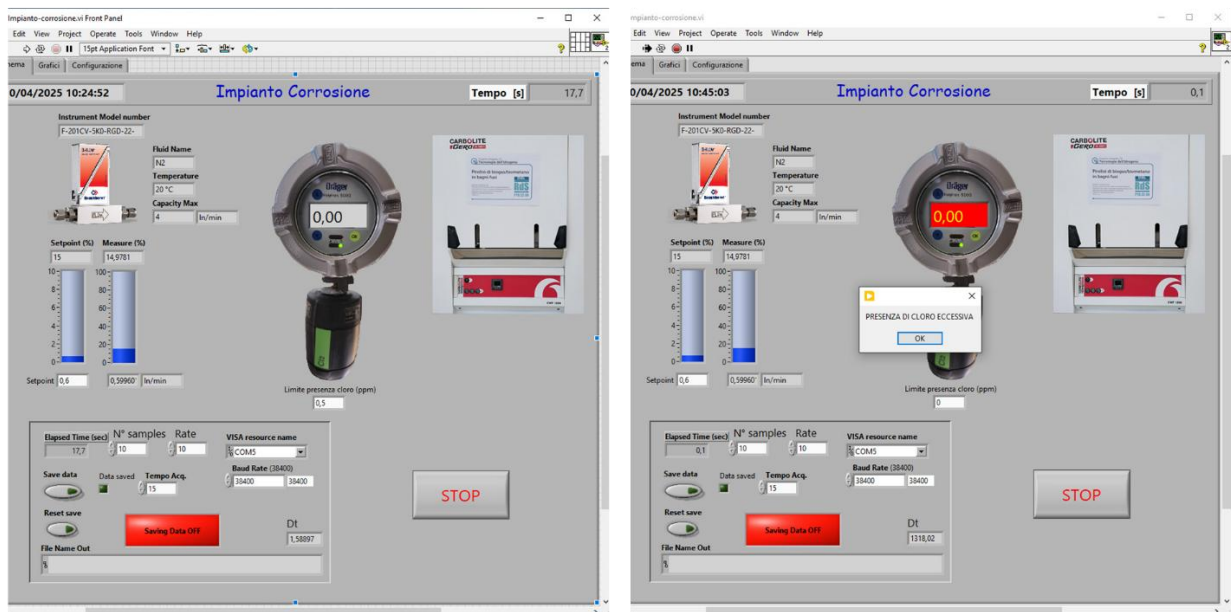


Figura 26 – Schermata di controllo remoto del setup della corrosione. A sinistra, situazione in assenza di cloro, a destra, simulazione del segnale di allarme in caso di rilevazione di questo gas.

Il primo campionamento è avvenuto dopo 100 ore a 1000°C ed è stato interrotto a causa dall'alta volatilità dei sali che sono fuoriusciti dai rispettivi crogioli andando ad intaccare e corrodere l'intera storta, occludendo inoltre il corretto flusso di gas inerte.

La storta è stata successivamente trasferita a URM2 per le analisi metallografiche.

In Figura 27 vengono mostrate le condizioni del sistema e dei crogioli a conclusione del primo arresto. Si è notato come a causa dell'elevata volatilità della miscela quinquaria dopo i 900°C, non è più presente alcuna quantità di sale in tutti i crogioli. Per limitare tale fenomeno, anche a causa del fatto che i tappi in allumina non garantiscono completamente l'ermeticità dei crogioli, si è giunti a conclusione di continuare i test di corrosione a 800°C.



Figura 27 – Foto che evidenziano i danni provocati dalla volatilità della miscela di sale fuoriuscito dai crogioli: si osservano parti corrose e danneggiate e il sale uscito dall'interno dei crogioli

Dopo altre 100 ore si è deciso di interrompere il processo e procedere con **il secondo campionamento**. Il sistema aveva infatti perso nuovamente l'inertizzazione, ma questa volta a causa della rottura della storta (Figura 28).



Figura 28 – Foto che evidenziano la fessurazione della storta a seguito di corrosione

I provini del secondo campionamento sono stati anche portati a URM2. Il setup sperimentale, compromesso e danneggiato, è stato fatto riparare. In Figura 29 è mostrato il nuovo setup insieme agli ultimi 12 provini caricati e sistemati. Le prove sono state riprese a una temperatura di 800°C per un totale di 400 ore, per **il terzo ed ultimo campionamento**.



Figura 29 – Setup di corrosione riempito e pronto per il terzo campionamento (a sinistra); la storta riparata in cui è stato inserito un ulteriore vassoio di contenimento in Inconel 601 (a destra).

Infine, il sistema è stato trasportato a URM2. All'apertura del contenitore è stato rilevato un grave danneggiamento delle pareti di Inconel della storta ed una rilevante evaporazione del sale.

Inoltre, gran parte dei provini metallici sono risultati distrutti o pesantemente danneggiati, come mostrato in Figura 30.



Figura 30 – Apertura della storta alla fine del terzo ed ultimo campionamento.

Dopo la terza prova, tutte le leghe hanno mostrato evidenti segni di corrosione. Dai risultati delle analisi metallografiche della LA1.9, Alloy X e C-276 hanno completamente perso l'integrità strutturale, mentre la versione rivestita con Al_2O_3 ha subito esfoliazioni dai bordi non protetti. Il molibdeno è risultato il più resistente, ma poco pratico per via dell'alto costo. Alloy X con rivestimento in Al_2O_3 risulta promettente, sebbene richieda un miglioramento nella tecnica di applicazione.

7.3 Riferimenti

1. Remko van Loon C1 - C3 Hydrocarbon Analysis Using the Agilent 490 Micro GC - Separation Characteristics for PoraPLOT U and PoraPLOT Q Column Channels Available online: <https://www.agilent.com/Library/applications/5990-9165EN.pdf> (accessed on Apr 14, 2025).
2. Lynam, K. PAH Analysis Using an Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert Capillary GC Column Available online: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5990-5872EN.pdf> (accessed on Apr 14, 2025).

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

Workshop finale del Progetto Integrato Tecnologie dell'Idrogeno. Centro Ricerche ENEA Casaccia, Roma, 19-20 dicembre, 2024