

Ricerca di Sistema elettrico



Produzione di idrogeno da pirolisi di biogas/biometano in
bagni fusi: modellazione di dettaglio del reattore e analisi
tecnico-economica di processo

Valentina Biagioni, Matteo Gagliano, Maria Anna Murmura,
Antonio Brasiello, Stefano Cerbelli



PRODUZIONE DI IDROGENO DA PIROLISI DI BIOGAS/BIOMETANO IN BAGNI FUSI: MODELLAZIONE DI DETTAGLIO DEL REATTORE E ANALISI TECNICO-ECONOMICA

Autori: Valentina Biagioni, Matteo Gagliano, Maria Anna Murmura, Antonio Brasiello, Stefano Cerbelli, Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente – Sapienza Università di Roma

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: 1.8

Responsabile del Progetto: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile del Work Package: Luca TURCHETTI, ENEA

Responsabile Linea di Attività: *Stefano Cerbelli, Sapienza Università di Roma*

Mese inizio previsto: 19 (luglio 2023)

Mese inizio effettivo: 19 (luglio 2023)

Mese fine previsto: 36 (dicembre 2024)

Mese fine effettivo: 36 (dicembre 2024)

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: *"Modellazione di reattori e analisi tecnico-economica per il processo di pirolisi del biogas e biometano in bagni fusi"*

Responsabile scientifico ENEA: Luca Turchetti

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Stefano Cerbelli

Indice

1	Risultati attesi	3
1.1	Individuazione di modelli semplificati	3
1.2	Sviluppo di un modello del comportamento del reattore operante in diverse condizioni di temperatura pressione e composizione dell'alimentazione.....	3
1.3	Individuazione di modelli semplificati.....	3
2	Risultati ottenuti.....	4
2.1	Modelli semplificati	4
2.2	Modello CFD del flusso bifase nel reattore su scala pilota/industriale	6
2.3	Analisi tecnico-economica	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	Modello semplificato	13
7.2	Modello di dettaglio del reattore.....	16
7.3	Analisi tecnico-economica	18
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	21
9	Pubblicazioni scientifiche	22
10	Eventi di disseminazione	23

Figura 1: Rappresentazione del campo di velocità della fase liquida (vettori) e della frazione volumetrica locale di gas (mappa di colori) nel reattore a bolle per un rapporto di aspetto $H/D=1$ in una miscela metallica 27%Ni-Bi alla temperatura di 1000 °C e pressione di 10 atm. Il rapporto D_s/D tra la dimensione dello sparger e diametro del reattore è pari ad 0.95. I valori della frazione di gas sono compresi tra 0 (bianco intenso) e 0.35 (nero). La dimensione delle bolle al rilascio dallo sparger è fissata a $db = 0.1$ mm.....4

Figura 2: Curve conversione altezza relative a portata $Q=1$ NL/min, $P=10$ atm e $T=1000$ °C. I pannelli (A)-(B) si riferiscono al caso del bromuro di potassio, i pannelli (C)-(D) al caso della lega 27%Ni/Bi. La colonna di destra si riferisce ad un reattore di $D=1$ m e $H=1$ m, la colonna di sinistra ad un reattore caratterizzato da $D=1$ m e $H=2$. Le curve rosse sono state ottenute utilizzando la velocità di risalita della singola bolla (Eq. 5), le curve continue (nere) sono state ottenute utilizzando $\langle v_g^z \rangle_{eff}$ calcolata con metodo CFD. Le curve si riferiscono a bolle con $db = 100, 200, 300, 400, 500$ e 800 μ m e $db = 5, 7.5, 10$ mm. Le frecce indicano diametri crescenti. 15

Figura 3: Rapporto tra il tempo di residenza del gas calcolato da modello CFD del flusso bifase e tempo di residenza di una singola bolla che risale alla velocità terminale in un bagno quiescente di sali (KBr) e di metalli fusi (27%NiBi). Il rapporto di aspetto del bagno, H/D , è pari a 2 ($D=1$ m). Pressione e temperatura sono fissate rispettivamente a 10 atm e 1000°C. Il diametro delle bolle al rilascio dallo sparger è pari a $d=0.1$ mm.**Errore. Il segnalibro non è definito.**

Figura 4: Frazione volumetrica media del gas corrispondente ai casi rappresentati in Fig. 3. 18

Figura 5: Schema di processo di pirolisi del metano in sali fusi.....19

Figura 6: Costo unitario di produzione dell'idrogeno (curva rossa) relativo allo schema di processo riportato dalla Fig. 5 e costo totale dell'impianto (curva nera) in funzione della portata di idrogeno prodotta.20

1 Risultati attesi

1.1 Individuazione di modelli semplificati

Stante il modello predittivo per la conversione del metano/biogas nella singola bolla sviluppato nella L.A.1.7, la variabile fondamentale che controlla la conversione dell'alimentazione (biogas o biometano) è il tempo di residenza medio delle bolle. Quest'ultimo dipende dalle dimensioni e dalla geometria del reattore (rapporto di aspetto del bagno, rapporto tra diametro dello sparger e diametro del reattore), temperatura, pressione, portata e composizione dell'alimentazione.

1.2 Sviluppo di un modello del comportamento del reattore operante in diverse condizioni di temperatura pressione e composizione dell'alimentazione

Sviluppo di un modello bifase per la determinazione della distribuzione del gas (hold-up locale) e del campo di velocità del gas e del liquido in reattori di scala pilota/industriale. A differenza del modello sviluppato per il design del reattore di laboratorio (diametro dell'ordine del centimetro), elevati numeri di Reynolds caratterizzanti il moto della fase liquida sono attesi quando il diametro del reattore assume valori dell'ordine del metro.

1.3 Individuazione di modelli semplificati

Analisi tecnica ed economica dell'intero processo con particolare riguardo al costo finale unitario dell'idrogeno prodotto a seconda delle condizioni di alimentazione (biogas o biometano).

2 Risultati ottenuti

2.1 Modelli semplificati

Uno dei principali risultati ottenuti dalla precedente linea di attività è stato lo sviluppo di un modello completamente predittivo che permetta di determinare la conversione di una singola bolla di biometano in funzione del suo tempo di residenza nel bagno fuso, essendo noti la dimensione iniziale della bolla, i coefficienti di diffusione delle specie gassose al suo interno e la costante cinetica intrinseca della reazione di pirolisi, supposta eterogenea, cioè localizzata all'interfaccia liquido-gas. In questo contesto, lo scopo primario di questa parte della linea di attività 1.8 è stato individuare i parametri geometrici del bagno e dello sparger e le condizioni di portata, pressione e temperatura che rendessero possibile la determinazione del tempo di residenza medio delle bolle da modelli semplificati, senza dunque ricorrere a complesse simulazioni del flusso bifase turbolento. Dalle simulazioni condotte con il modello bifase "Turbulent bubbly flow", si è trovato che queste condizioni sono quelle che forniscono una distribuzione del gas pressoché uniforme all'interno del bagno. La distribuzione uniforme annulla infatti l'impatto del moto di ricircolazione della fase liquida in quanto, se il gas è distribuito uniformemente nel volume di reazione, l'effetto di trascinamento della corrente di risalita del liquido sulle bolle di gas (che tende a diminuirne il tempo di residenza) è esattamente bilanciato dall'effetto delle bolle che risalgono attraverso la corrente discendente di liquido, che tende a frenarle. Vale la pena di osservare che, in generale, il gas (le cui forze di galleggiamento costituiscono la forza motrice della fase liquida) si trova preferenzialmente concentrato nella corrente ascendente di liquido, cosicché l'effetto bifase di ricircolazione del liquido tende globalmente a diminuire il tempo di residenza medio del gas rispetto ad una singola bolla di pari dimensioni che risale in un liquido quiescente. Rispetto all'analogo studio condotto sul reattore di laboratorio, l'analisi del reattore industriale ha evidenziato una maggiore omogeneità della distribuzione di gas al variare dei parametri operativi.

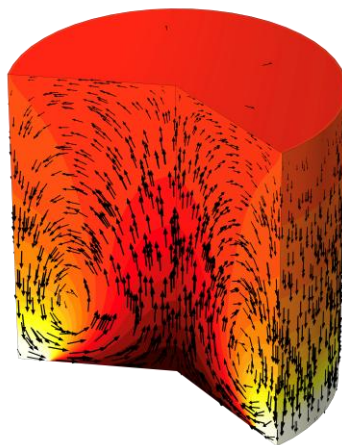


Figura 1: Rappresentazione del campo di velocità della fase liquida (vettori) e della frazione volumetrica locale di gas (mappa di colori) nel reattore a bolle per un rapporto di aspetto $H/D=1$ in una miscela metallica 27%Ni-Bi alla temperatura di 1000 °C e pressione di 10 atm. Il rapporto D_s/D tra la dimensione dello sparger e diametro del reattore è pari ad 0.95. I valori della frazione di gas sono compresi tra 0 (bianco intenso) e 0.35 (nero). La dimensione delle bolle al rilascio dallo sparger è fissata a $d_b = 0.1$ mm.

L'origine della differenza nella risposta del sistema reagente è stata individuata nei livelli considerevolmente più alti di turbolenza della fase liquida (si passa da Re di ordine 10^3 del reattore di laboratorio a Re di ordine 10^5 nel sistema su scala industriale), che determinano coefficienti di diffusione turbolenta delle bolle sensibilmente più alti, in molti casi superiori a quelli di una specie molecolare in una miscela gassosa in condizioni normali di pressione e temperatura. Questo meccanismo di diffusione turbolenta delle bolle contribuisce in modo quantitativo alla loro distribuzione omogenea, anche nelle condizioni di design geometrico più sfavorevoli (diametro dello sparger piccolo rispetto al diametro del reattore e basso rapporto di aspetto del bagno), attenuando quindi l'effetto bifase rispetto ad un reattore su scala laboratorio geometricamente simile operante alla stessa velocità superficiale del gas al rilascio dallo sparger. In tutti i casi esaminati, si è rilevato che le condizioni che determinano una distribuzione omogenea delle bolle sono anche quelle che massimizzano l'holdup totale di gas nel reattore e quindi la velocità media di conversione nel volume di reazione. Una volta determinate le condizioni ottime, il tempo di residenza del gas può essere stimato pari a quello di una singola bolla di dimensioni fissate che risale a velocità terminale in un mezzo complessivamente statico attraverso il battente del bagno fuso. Questo tempo è chiaramente controllato dal coefficiente di attrito C_d e dalla sua dipendenza dal numero di Reynolds (Re) e dal numero di Eotvos (EO) della bolla, che rappresenta il rapporto tra le forze di galleggiamento della bolla e la tensione superficiale dell'interfaccia liquido-gas. L'analisi delle correlazioni semi-empiriche disponibili in letteratura ha evidenziato un quadro complesso di queste dipendenze, dove le espressioni proposte da diversi autori sono risultate a volte discordanti, sia qualitativamente che quantitativamente. Le origini di queste discordanze possono essere ricondotte al fatto che a differenza delle sospensioni solide, il coefficiente di attrito delle bolle di gas può dipendere in maniera sensibile da impurezze presenti sia nella fase gassosa che liquida, il che rende l'interpretazione quantitativa di dati provenienti da diverse campagne di sperimentazione estremamente difficoltosa. In questo quadro, il modello di dipendenza $C_d(Re, EO)$ è stato costruito da una selezione dei modelli proposti (ciascuno considerato nel proprio intervallo di validità dei parametri), assumendo come criterio per la determinazione dell'intervallo di validità dei parametri di ciascuna espressione selezionata quello di continuità del C_d . Il modello semplificato del reattore risulta quindi dalla combinazione di tre passi successivi, -(i) individuazione degli intervalli di parametri che assicurano una distribuzione omogenea del gas da analisi CFD, -(ii) determinazione del tempo di risalita della bolla dall'espressione del coefficiente di drag $C_d(Re, EO)$ -(iii) calcolo della conversione dal modello della singola bolla precedentemente sviluppato nella LA1.7.

2.2 Modello CFD del flusso bifase nel reattore su scala pilota/industriale

La simulazione delle condizioni fluidodinamiche nel reattore su scala pilota/industriale è stata affrontata utilizzando lo stesso approccio modellistico/computazionale sviluppato per il design del reattore di laboratorio condotto nella L.A. 1.7, vale a dire, si è adottato il modello turbulent bubbly flow assumendo condizioni di funzionamento isoterme e stazionarie. Poiché la selezione di materiali delle altre linee di attività del progetto si è orientata verso sistemi di sali fusi, le simulazioni sono state effettuate scegliendo i parametri termo-fluidodinamici del bagno in modo consistente con tale scelta. In particolare, il bromuro di potassio (KBr) è stato selezionato come sistema rappresentativo [1]. Per confronto, si è anche considerato un bagno metallico di 27%Ni-Bi, che precedenti studi di letteratura hanno identificato come mezzo catalitico ottimale [2]. Per quello che riguarda i parametri geometrici del bagno si è fissato il diametro del reattore pari ad un metro e sono state considerate tutte le quattro combinazioni possibili derivanti dai due valori del rapporto di aspetto del bagno $R=H/D=1$; 2 e di rapporto tra diametro dello sparger e diametro del reattore pari a $D_s/D=0.4$; 0.8. Due temperature di esercizio $T=1000$ K e 1300 K sono state prese in esame per diverse pressioni operative nell'intervallo 5-20 atm. In corrispondenza a ciascun sistema di assegnata geometria e per tutti i valori delle variabili operative, le distribuzioni puntuali delle variabili euleriane risultanti (frazione volumetrica locale del gas e sua velocità, velocità del liquido, coefficiente locale di dispersione turbolenta) sono state ottenute risolvendo numericamente il sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali che costituisce il modello denominato *turbulent bubbly flow* sulla piattaforma Comsol Multiphysics. Dalle soluzioni ottenute, il tempo medio di residenza del gas è stato determinato come rapporto tra l'altezza del bagno e la velocità media del gas. Rispetto alla campagna di simulazioni effettuata nella LA1.7 relativamente al reattore su scala di laboratorio, dove i valori limite di convergenza si erano trovati in corrispondenza di un holdup complessivo di gas dell'ordine del 3%, nel caso del reattore pilota/industriale il modello turbulent bubbly flow ha dimostrato maggiori caratteristiche di robustezza, permettendo, nel caso dello sparger di diametro di 80 cm, di arrivare a portate dell'ordine di $0.1 \text{ Nm}^3/\text{min}$ corrispondenti ad un valore dell'holdup di gas del 14%. Posto che le instabilità numeriche si verificano in corrispondenza di alti valori della frazione volumetrica locale di gas e del gradiente spaziale di questa grandezza, le ragioni di tale robustezza possono essere ancora una volta riconosciute nella maggior capacità di dispersione turbolenta delle bolle dovuta a numeri di Reynolds considerevolmente alti, che determina una distribuzione più omogenea del gas e quindi valori di picco della frazione volumetrica di gas meno intensi rispetto al valor medio. Vale la pena di osservare che, dal punto di vista fisico, portate superiori di gas associate a valori di holdup significativamente superiori al 10% potrebbero essere associate a fenomeni di coalescenza delle bolle (non previsti nell'approccio fluidodinamico utilizzato) che determinerebbero una diminuzione complessiva della conversione media per il doppio effetto di una diminuzione del tempo di residenza (la velocità della bolla cresce con le sue dimensioni) e dell'area interfacciale disponibile per la reazione eterogenea.

[1] Palmer, C. T. (2021). Methane pyrolysis in low-cost, alkali-halide molten salts at high temperatures. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(23), 6107-6123

[2] Upham, D. Chester, et al. "Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon." *Science* 358.6365 (2017): 917-921.

2.3 Analisi tecnico-economica

L'analisi tecnico-economica della pirolisi del biometano in sali fusi è stata effettuata a partire da schemi di processo recentemente proposti in letteratura [1-2]. Poiché a tutt'oggi non sono disponibili dati relativi a questo processo su scala pilota o industriale, i risultati che derivano da tale analisi devono essere considerati come stime preliminari indicative che dovranno necessariamente essere integrate da una adeguata campagna di sperimentazione, almeno su scala di impianto pilota. Si rileva inoltre che la soluzione di processo proposta, che prevede l'uso simultaneo del sale fuso sia come mezzo di reazione che come vettore termico, presenta ancora dei limiti tecnologici relativi ai dispositivi di pompaggio, limiti che potranno essere superati attraverso lo sviluppo di nuovi materiali o mediante l'uso di catalizzatori che permettano un abbassamento della temperatura di reazione. Lo schema proposto prevede, a valle del reattore, la separazione dell'idrogeno dalla miscela effluente mediante unità di PSA (Pressure Swing Adsorption) operante a 10 atm, che realizzi un recupero di idrogeno pari al 90%. Il calore di reazione è fornito da un'unità di storage termico (HTSE) esterna al reattore alimentata da energia elettrica di rete. Il processo è dimensionato per una produzione di idrogeno pari a 42 kg/hr. Per l'unità di reazione si è ipotizzata una temperatura di esercizio pari a 1050 °C e una pressione di 2 atm. La conversione dell'alimentazione è stata fissata al 40%. Seguendo approcci consolidati riportati in letteratura, i costi di esercizio e manutenzione di tutte le unità di processo sono stati valutati come quota percentuale (6%) dei costi di investimento, assumendo un'operatività dell'impianto pari a venti anni. Per quello che attiene a questi ultimi, alle funzioni di costo relative a ciascuna unità operativa dell'impianto, un adeguamento dei costi ai valori attuali è stato considerato adottando il valore dell'indice di inflazione CEPCI. La stima risultante indica che per un impianto di produzione di 42 kg/hr è ipotizzabile un costo unitario pari a 2.9 €/kg di idrogeno.

[1] Razmi, Amir Reza, Amir Reza Hanifi, and Mahdi Shahbakhti. "Techno-economic analysis of a novel concept for the combination of methane pyrolysis in molten salt with heliostat solar field." *Energy* 301(2024): 131644.

[2] Razmi, Amir Reza, Amir Reza Hanifi, and Mahdi Shahbakhti. "A comparative techno-economic assessment between solar-based hydrogen production by methane pyrolysis and water electrolysis methods." *Renewable Energy* (2025): 122504.

3 Prodotti attesi

Per questa linea di attività il prodotto atteso è un rapporto tecnico dal titolo “modellazione di un reattore per la pirolisi del metano in bagni fusi pirolisi e analisi tecnico-economica del processo”, che fornisce dettagli sulle attività svolte e documenta il raggiungimento dei risultati attesi.

4 Prodotti sviluppati

Il rapporto tecnico dal titolo “Modellizzazione di un reattore per la pirolisi del metano in bagni fusi e analisi tecnico-economica del processo” previsto dal capitolato tecnico del progetto è presentato come allegato al presente documento.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non risultano scostamenti su attività e risultati rispetto al capitolato approvato.

6 Sintesi delle attività svolte

Le attività della LA1.8 sono state volte a determinare i parametri di geometri di design (rapporto di aspetto del bagno di reazione, rapporto tra diametro dello sparger e diametro del reattore) nonché le condizioni di pressione e temperatura che forniscono una performance ottima del reattore. L'analisi dettagliata del modello fluidodinamico del reattore in diverse condizioni operative ha individuato come parametro chiave per il raggiungimento della conversione ottima la distribuzione della frazione volumetrica di gas nel reattore: a portata fissata e assegnata la dimensione media delle bolle al rilascio dallo sparger, il massimo tempo di residenza e quindi la massima conversione si ottengono quando la frazione volumetrica di gas è omogenea nel volume di reazione. Inoltre, la considerazione di diverse temperature (1000 e 1300 K) e pressioni di esercizio ($5 < P < 20$ atm) ha evidenziato una scarsa dipendenza delle caratteristiche fluidodinamiche - e quindi del tempo di residenza medio del gas - da detti parametri. L'effetto di temperatura e pressione può quindi essere incorporato nel modello (analitico) di conversione della singola bolla.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Modello semplificato

Il modello di microscala sviluppato nella linea di attività LA1.7 permette di esprimere la conversione del metano all'interno di una singola bolla in funzione del tempo di residenza totale della bolla nell'ambiente di reazione e dei suoi parametri cinetici e di trasporto secondo la relazione

$$\frac{X(t)}{X_{eq}(P,T)} = 1 - \exp(t/t_{srm}) \quad (1)$$

dove $X_{eq}(T,P)$ rappresenta la conversione di equilibrio del biometano e t_{srm} rappresenta il tempo caratteristico di reazione risultante dal processo in serie di diffusione radiale nella bolla e reazione superficiale all'interfaccia liquido gas,

$$t_{srm} = \frac{R}{3k_s} + \frac{R^2}{\pi^2 D(T,P)} \quad (2)$$

In quest'ultima relazione, k_s ([m/s]) denota la costante cinetica della reazione superficiale e $D(T,P)$ rappresenta il coefficiente di diffusione molecolare del metano nella miscela gassosa all'interno della bolla. A partire da questo modello di microscala, la stima della conversione nell'attraversamento del battente di liquido altezza H richiede la determinazione del tempo (medio) di residenza delle bolle nell'ambiente di reazione. Il moto di risalita di una singola bolla in un liquido quiescente può essere descritto mediante un bilancio di forze sulla bolla, assumendo accelerazione nulla. Il bilancio delle forze impone

$$F_a + F_b - F_d = 0 \quad (3)$$

dove $F_a = \rho_l V_b g$ è la spinta di Archimede, $F_b = \rho_g V_b g$ è la forza peso della bolla e $F_d = 12 C_d \rho_l A_b v_\infty$ la resistenza di attrito offerta dal fluido quando la bolla è in moto, ρ_l la densità del liquido, V_b il volume della bolla, g l'accelerazione di gravità, ρ_g la densità del gas, C_d il coefficiente di drag, A_b l'area superficiale della bolla e dove v_∞ è la velocità terminale di risalita della singola bolla. Sostituendo tali espressioni nel bilancio delle forze e assumendo una bolla di geometria sferica, si ottiene:

$$\frac{\pi}{6} d_b^3 g (\rho_l - \rho_g) = \frac{1}{2} C_d \rho_l \left(\frac{\pi}{4} d_b^2 \right) v_\infty^2 \quad (4)$$

$$v_\infty = \sqrt{\frac{4 g d_b (\rho_l - \rho_g)}{3 C_d \rho_l}} \quad (5)$$

dove d_b è il diametro della bolla. Per bolle sferiche di piccole dimensioni ($d_b < 1$ mm) in regime di moto laminare, il coefficiente di drag C_d può essere calcolato attraverso l'equazione di Hadamard-Rybczynski. L'equazione di Hadamard-Rybczynski non considera né le forze d'inerzia né quelle legate alla tensione superficiale. In questo caso, C_d è dato dalla relazione $C_d = 16/Re$ con $Re = \frac{\rho_l v_\infty d_b}{\mu_l}$. Il valore risulta inferiore rispetto al ben noto risultato della legge di Stokes per particelle solide sferiche, dove $C_d = 24/Re$ [1].

Il minor valore del coefficiente di drag delle bolle è dovuto al fatto che, a differenza delle particelle solide, esse sono caratterizzate da una superficie mobile, la quale consente al fluido di scorrere più facilmente lungo l'interfaccia, riducendo così la resistenza offerta al moto [2]. L'equazione di Hadamard-Rybczynski risulta valida in un range di condizioni operative limitato. Per questo motivo, in letteratura, esistono diversi modelli empirici e/o semi-empirici che permettono di calcolare il coefficiente di drag per un ampio range di condizioni operative [3]. Tra questi, la correlazione che permette di descrivere in continuo il comportamento di C_d all'aumentare del diametro della bolla è quella riportata da Tomiyama (1998) [4,5] per bolle prive di contaminanti. In queste condizioni, il coefficiente di drag può essere calcolato come

$$C_d = \max \left\{ \min \left[\frac{16}{Re_b} (1 + 0.15 \cdot Re_b^{0.687}), \frac{48}{Re_b} \right], \frac{8}{3} \cdot \frac{Eo}{Eo + 4} \right\} \quad (6)$$

dove Eo è il numero di Eötvös, numero adimensionale che quantifica il rapporto tra le forze di galleggiamento e le forze di tensione superficiale. Applicando tale modello è possibile determinare la velocità di risalita e quindi, nota l'altezza del bagno, il tempo di residenza della singola bolla. Da questa informazione è infine possibile calcolare l'andamento della conversione $X(H)$ in funzione dell'altezza del reattore [6]. La figura 2 rappresenta $X(H)$, con altezza massima pari a $H=1$ m e $H=2$ m rispettivamente nei riquadri (A)-(C) e (B)-(D). In tutti i casi mostrati, i parametri geometrici e operativi sono $D=1$ m, $Q=1$ NL/min, $T=1000$ °C e $P=10$ atm. I riquadri (A) e (B) si riferiscono al caso del bromuro di potassio, mentre i riquadri (C) e (D) si riferiscono al caso della lega fusa 27%Ni/Bi. In entrambi i casi, le costanti cinetiche sono state desunte dalla letteratura: per il sistema KBr da Palmer et al, (2021) [7], nel caso della lega 27%Ni/Bi da Upham et al, (2017) [8]. Vale la pena sottolineare come il valore della costante cinetica relativa al caso 27%Ni/Bi risulti un ordine di grandezza superiore a quella relativa al caso del bromuro di potassio, grazie all'attività catalitica del mezzo. In tutti i riquadri le curve nere sono state ottenute utilizzando la velocità media del gas $\langle v_g^z \rangle_{eff}$ calcolata dal modello bubbly flow che tiene conto dell'effetto fluidodinamico bifase (vedi sotto). Le curve rosse si riferiscono invece alla stima della conversione ottenuta utilizzando la velocità terminale della singola bolla v_∞ definita dall'Eq. (5). Le curve riportate assumono i seguenti valori di diametro della bolla $d_b = 100, 200, 300, 400, 500$ e 800 μm e $d_b = 5, 7.5, 10$ mm. Si osserva che, dipendentemente dal mezzo utilizzato, la dimensione della bolla necessaria per ottenere uno specifico valore di conversione varia per effetto della diversa densità e quindi della diversa forza di galleggiamento. A parità di altezza del reattore H , la conversione diminuisce all'aumentare del diametro della bolla. Ad esempio, per ottenere una conversione del 40 % sono necessarie bolle di diametro di circa 1 mm nel caso del KBr e di circa 1 cm nel caso della lega 27%Ni/Bi. In tutti i casi, la conversione aumenta all'aumentare dell'altezza H (aumento del tempo di residenza). In conseguenza del valore più alto della costante cinetica, per ottenere lo stesso valore di conversione a parità di diametro della bolla è necessaria un'altezza del reattore inferiore per il caso della miscela 27%Ni/Bi rispetto al KBr. Infine, si può osservare, come per valori realistici del diametro iniziale della bolla ($d_b > 1$ mm), la stima della conversione basata sulla velocità di risalita della singola bolla presenti un errore relativo del tutto marginale rispetto alla valutazione della stessa grandezza sulla base della simulazione CFD.

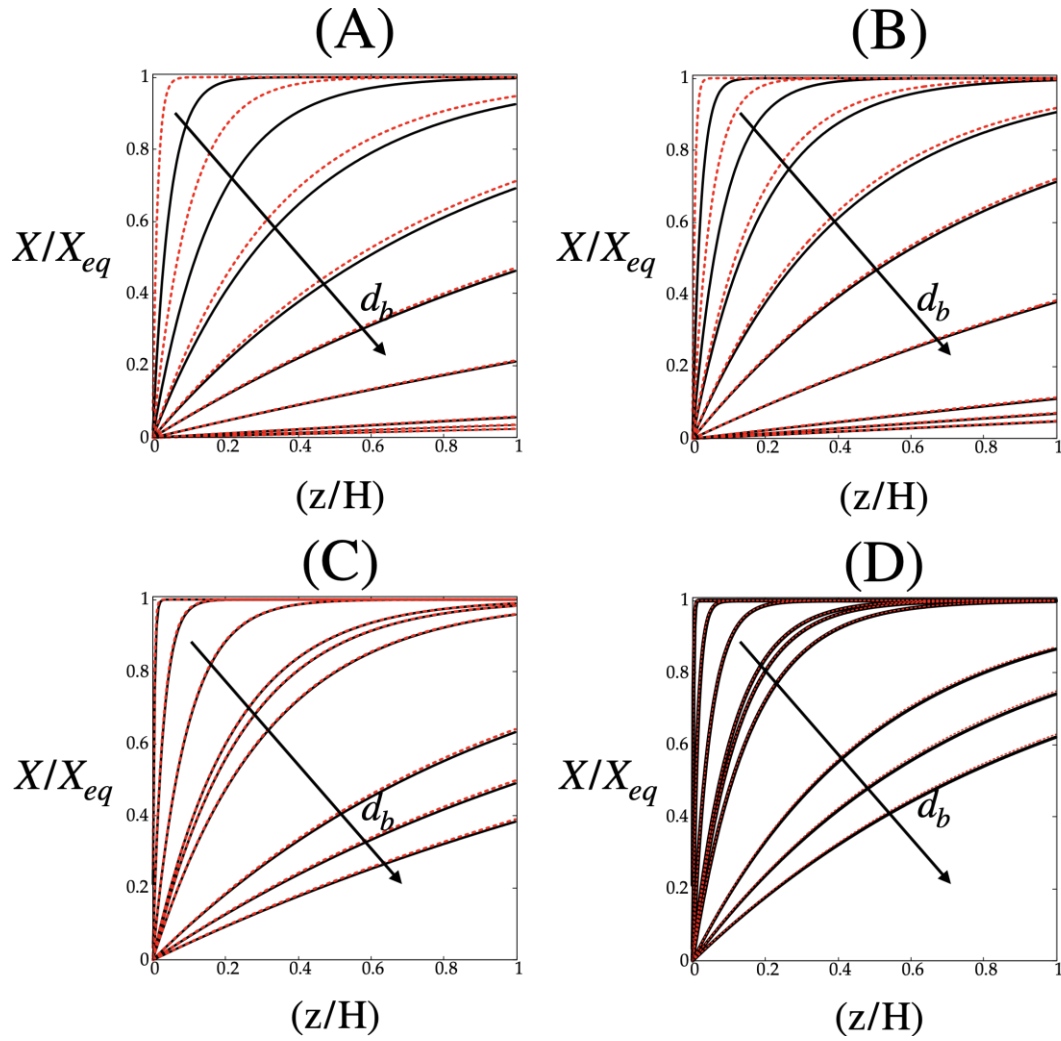


Figura 2: Curve conversione altezza relativa a portata $Q=1$ NL/min, $P=10$ atm e $T=1000$ °C. I pannelli (A)-(B) si riferiscono al caso del bromuro di potassio, i pannelli (C)-(D) al caso della lega 27%Ni/Bi. La colonna di destra si riferisce ad un reattore di $D=1$ m e $H=1$ m, la colonna di sinistra ad un reattore caratterizzato da $D=1$ m e $H=2$. Le curve rosse sono state ottenute utilizzando la velocità di risalita della singola bolla (Eq. 5), le curve continue (nere) sono state ottenute utilizzando $\langle v_g^z \rangle_{eff}$ calcolata con metodo CFD. Le curve si riferiscono a bolle con $d_b = 100, 200, 300, 400, 500$ e 800 μm e $d_b = 5, 7.5, 10$ mm. Le frecce indicano diametri crescenti.

- [1] Bird, R. Byron. "Transport phenomena." *Appl. Mech. Rev.* 55.1(2002): R1-R4.
- [2] Tomiyama, Akio, et al. "Drag coefficients of single bubbles under normal and micro gravity conditions." *JSME International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering* 41.2 (1998): 472-479.
- [3] Tomiyama, Akio. "Struggle with computational bubble dynamics." *Multiphase Science and Technology* 10.4 (1998): 369-405.
- [4] Tomiyama, A., et al. "Terminal velocity of single bubbles in surface tension force dominant regime." *International journal of multiphase flow* 28.9 (2002): 1497-1519.
- [5] Sokolichin, Alexandre, Gerhart Eigenberger, and Alexej Lapin. "Simulation of buoyancy driven bubbly flow: established simplifications and open questions." *AIChE Journal* 50.1(2004): 24-45.
- [6] Sperelli, Francesco, et al. "Analytic prediction of the effective reaction rate for methane cracking in molten catalysts: Transition from kinetics-dominated to diffusion-limited regimes." *International Journal of Hydrogen Energy* 53 (2024): 554-561.

- [7] Palmer, C. T. (2021). Methane pyrolysis in low-cost, alkali-halide molten salts at high temperatures. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(23), 6107–6123
- [8] Upham, D. Chester, et al. "Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon." *Science* 358.6365 (2017): 917–921.

7.2 Modello di dettaglio del reattore

L'influenza della fluidodinamica sulla conversione del metano nel reattore a bolle è stata valutata applicando lo stesso approccio modellistico già utilizzato nella LA1.7 per il design del dispositivo di laboratorio, che consiste nella soluzione (in condizioni isoterme e stazionarie) del modello "turbulent bubbly flow", ottenuta tramite un solutore commerciale agli elementi finiti. Tale soluzione fornisce la descrizione della distribuzione spaziale del gas (quantificata dalla sua frazione volumetrica locale, ϕ), del campo di moto del liquido, $\mathbf{v}_l$, e della velocità relativa (slip velocity) del gas rispetto al liquido, $\mathbf{v}_s$. La velocità del gas risulta quindi pari alla somma di quella del liquido e dello slip velocity. Ai fini dell'applicazione del modello semplificato descritto nella sezione precedente, l'informazione fondamentale è costituita dalla velocità media del gas pesata per la sua frazione volumetrica

$$\langle v_g^z \rangle_{\text{eff}} = \frac{\int_V v_g^z \phi \, dV}{\int_V \phi \, dV} \quad (7)$$

dove v_g^z rappresenta la componente verticale della velocità del gas. Note le distribuzioni spaziali della frazione volumetrica di gas e della sua componente verticale di velocità, il tempo medio di residenza del gas può essere calcolato come

$$\tau_{CFD} = \frac{H}{\langle v_g^z \rangle_{\text{eff}}} \quad (8)$$

dove H rappresenta l'altezza del bagno di reazione. D'altro canto, come visto nella sezione precedente, il tempo di permanenza di una singola bolla che risale attraverso stesso battente liquido in condizioni di quiescenza è dato da

$$\tau_{SB} = \frac{H}{v_\infty} \quad (9)$$

dove v_∞ è data dall'Eq. (5). Al fine di quantificare la deviazione del tempo di residenza medio del gas dalla stima effettuata sulla singola bolla, di seguito si considera il rapporto

$$\alpha_\tau = \frac{\tau_{CFD}}{\tau_{SB}} = \frac{v_\infty}{\langle v_g^z \rangle_{\text{eff}}} \quad (10)$$

che risulta sempre minore o al più uguale all'unità (cioè l'effetto bifase tende sempre a diminuire il tempo di residenza rispetto alla stima della singola bolla che risale a velocità terminale). Quindi lo scostamento di α_τ dal valore unitario costituisce una misura globale dell'effetto della fluidodinamica sul tempo di residenza medio delle bolle. L'andamento di α_τ in funzione della portata di gas a $P=10$ atm e $T=1000$ °C è rappresentato in Fig. 3 per il caso di sali fusi (KBr) e metalli fusi (27%NiBi).

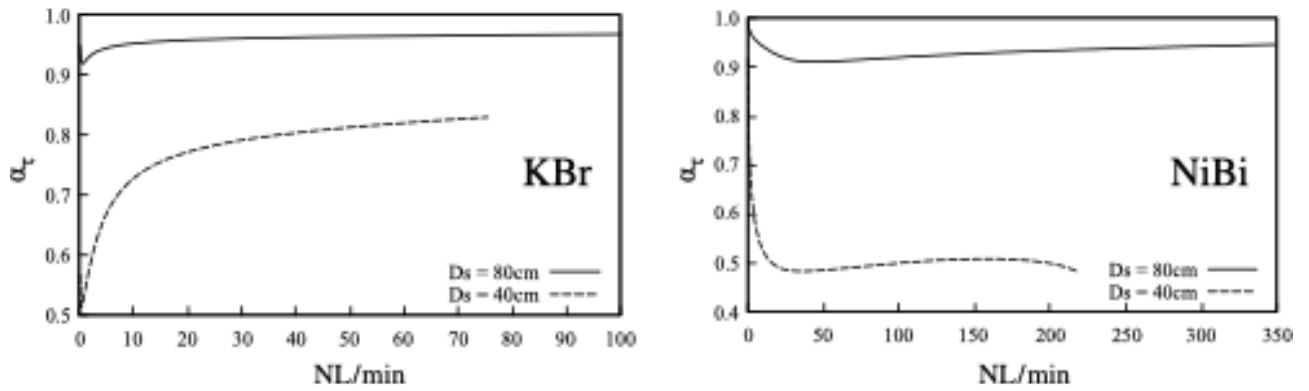


Figura 3: Rapporto tra il tempo di residenza del gas calcolato da modello CFD del flusso bifase e tempo di residenza di una singola bolla che risale alla velocità terminale in un bagno quiescente di sali (KBr) e di metalli fusi (27%NiBi). Il rapporto di aspetto del bagno, H/D , è pari a 2 ($D=1$ m). Pressione e temperatura sono fissate rispettivamente a 10 atm e 1000°C. Il diametro delle bolle al rilascio dallo sparger è pari a $d=0.1$ mm.

In entrambi i mezzi e per entrambi le dimensioni dello sparger, α_τ risulta sempre strettamente minore dell'unità. I dati riportati dimostrano come, nel caso di sparger di maggiori dimensioni ($D_s=80$ cm), l'effetto del flusso bifase sia del tutto trascurabile sia nei sali che nel metallo fuso per tutto l'intervallo di portate considerato. Un marcato effetto fluidodinamico è invece presente nel caso dello sparger più piccolo, specialmente nel caso di bagno metallico, dove il tempo di residenza effettivo del gas è pari a circa la metà di quello relativo alla singola bolla in mezzo fermo. Per il caso del sale, lo scostamento relativo risulta essere invece dell'ordine del 20%. Nella valutazione dell'impatto del tempo di residenza sulla performance del reattore, vale la pena di osservare che il rapporto tra la conversione di una singola bolla e la conversione di equilibrio alle assegnate condizioni di pressione e temperatura dipende esponenzialmente da questo parametro e quindi la maggiore influenza di τ_{CFD} è attesa per bassi valori della conversione media. L'altro parametro che determina direttamente la produttività del reattore è l'holdup di gas globale $\Phi_g = (1/V) \int_V \phi dV$, il quale, per un'assegnata dimensione media delle bolle a pressione e temperatura date, definisce l'area dell'interfaccia globalmente disponibile per la reazione. Dall'Eq. (7), l'indipendenza del tempo di residenza τ_{CFD} dalla portata suggerisce che al variare di quest'ultima l'holdup medio del gas debba crescere al variare della portata volumetrica di gas Q alimentata allo sparger. La Fig. 4 riporta l'andamento di Φ_g in funzione della portata per le stesse geometrie e condizioni operative relative alla Fig. 3. Come si può osservare, i dati confermano l'andamento crescente dell'holdup medio di gas all'aumentare della portata volumetrica alimentata al reattore per entrambi i mezzi fusi.

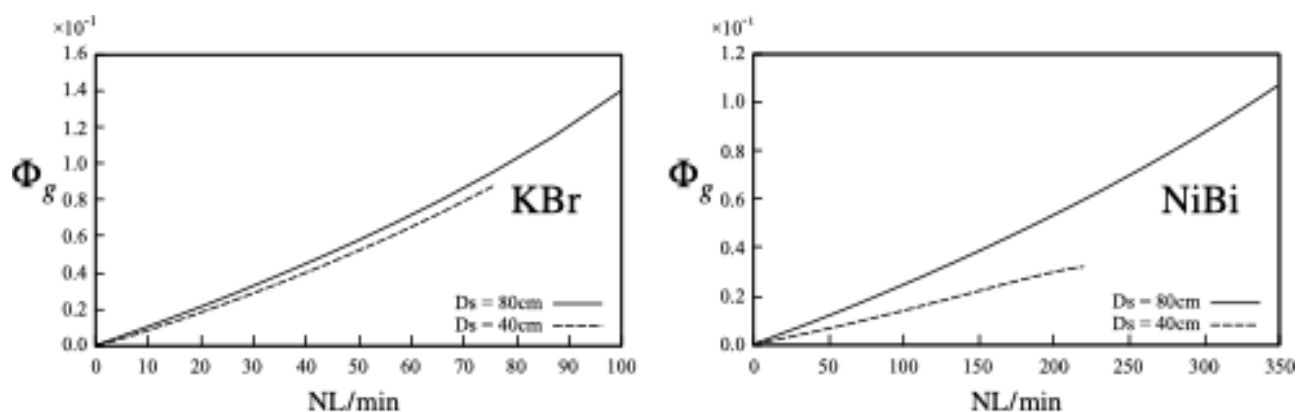


Figura 4: Frazione volumetrica media del gas corrispondente ai casi rappresentati in Fig. 3.

Da un punto di vista quantitativo si osserva invece una grande influenza del mezzo, che determina una differenza di valori di un fattore dieci dell'hold up medio di gas (a 100 NL/min, $\Phi_g \approx 0.14$ nel sale fuso, mentre risulta $0.01 \leq \Phi_g \leq 0.02$ nel caso della lega metallica, dipendentemente dalle dimensioni dello sparger). Si osserva anche una minore sensibilità dei sali fusi alla variazione di dimensione dello sparger. L'indipendenza del tempo di residenza del gas (e quindi della conversione media) dalla portata Q su un intervallo di valori di quest'ultima che copre un'intera decade rappresenta una caratteristica peculiare del reattore a bolle, che non trova controparte nel caso di letti catalitici fissi. Questa caratteristica offre interessanti prospettive sull'uso di questa configurazione in combinazione con un'alimentazione termica costituita da impianti a concentrazione solare (CSP), dove la portata di biometano/biogas inviato al reattore può essere regolata in funzione della potenza termica istantanea disponibile fornita dal sistema CSP, mantenendo essenzialmente inalterato il valore della conversione e quindi l'efficienza del reattore.

7.3 Analisi tecnico-economica

L'analisi tecnico economica della reazione di pirolisi in mezzi fusi è stata oggetto di intenso interesse nella recente letteratura specializzata. In particolare, il gruppo dell'università di Alberta (Razmi et al. (2024)[1,2]) ha considerato il processo di pirolisi del metano in miscele di sali fusi di cloruro di manganese e di potassio ($\text{MnCl}_2\text{-KCl}$) condotto a 2 atm e 1050 °C. Il calore di reazione per la pirolisi è in questo caso fornito da un impianto a concentrazione solare (CSP). La scelta di condurre la reazione in sali fusi anziché in bagno di metalli è motivata dalla possibilità di separare il carbonio in uscita dal reattore dai residui di sale in modo semplice ed economico. Specificamente, negli articoli sopracitati è stato valutato che questa scelta incide in maniera positiva sul costo di produzione dell'idrogeno a parità di altezza del bagno reagente, nonostante la minore conversione di metano dovuta ad una velocità di reazione più bassa rispetto al metallo, dove la cinetica della reazione superficiale può essere sostenuta dalla presenza di un catalizzatore, tipicamente a base di nichel [3]. A fronte del carattere innovativo ed ecosostenibile, lo schema di processo proposto da Razmi et al, (2024)[1] presenta tuttavia diverse criticità, in particolare per quel che riguarda l'uso di un impianto a concentrazione solare a torre, con conseguente pompaggio e circolazione dei sali ad altezze dell'ordine di diverse decine di metri. Per tale motivo, di seguito si considera che il calore di reazione sia fornito da una unità di stoccaggio termico (HTES) alimentata dalla rete elettrica. In Fig. 5 è riportato lo schema del processo. La corrente di biometano (1) si preriscalda in uno

scambiatore (HE), abbassando la temperatura del gas (H_2+CH_4) in uscita dal reattore di pirolisi, che subisce un raffreddamento prima di essere inviato al compressore e quindi all'unità di Pressure Swing Adsorption (PSA), dove viene effettuata la separazione dell'idrogeno dal metano (con un recupero di 90% di quest'ultimo) per adsorbimento. Dopo il preriscaldamento, il biometano viene integrato con quello non reagito recuperato nell'unità PSA ed inviato al reattore. Il carbonio solido viene recuperato per flottazione e separazione meccanica.

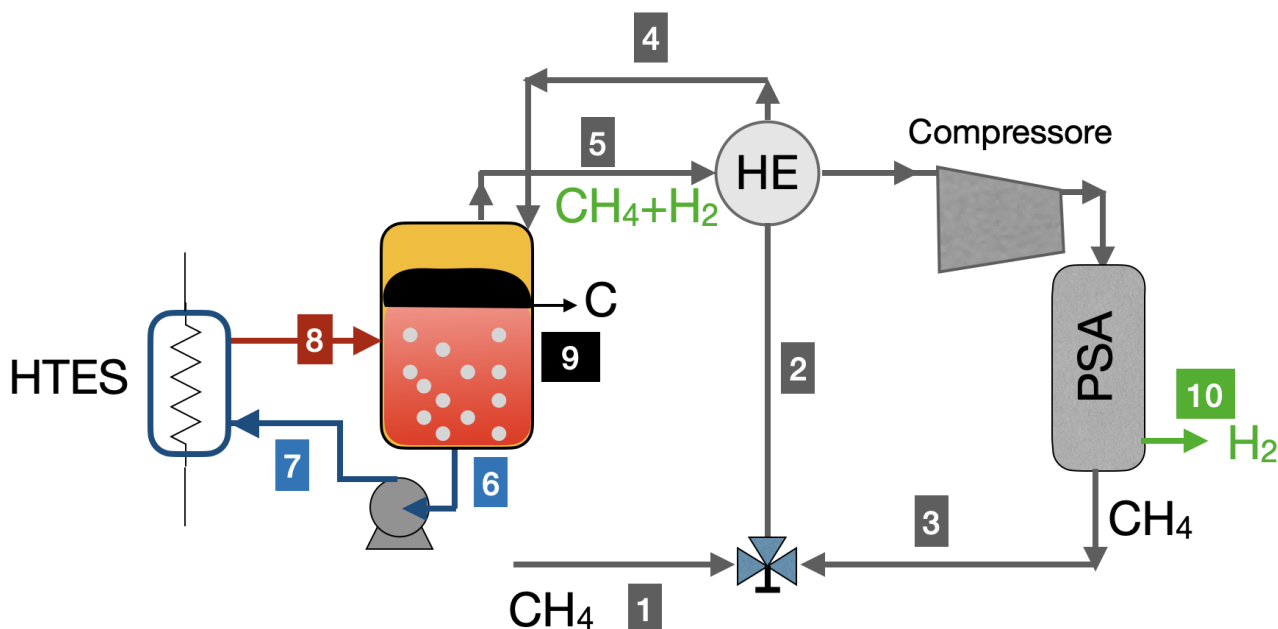


Figura 5: Schema di processo di pirolisi del metano in sali fusi.

I dettagli delle condizioni operative e delle funzioni di costo delle varie unità di processo sono riportati nell'Allegato Tecnico di questo report. Il risultato finale per quel che riguarda la stima del costo unitario di idrogeno in funzione della portata di idrogeno prodotto è riportato nella Fig. 6. Come si evince, la stima effettuata suggerisce come per le condizioni di processo ipotizzate sia possibile raggiungere l'obiettivo di costo di 3 €/kg anche per il valore nominale (relativamente modesto) di portata di idrogeno prodotto ipotizzato di 40 kg/hr. Si rileva tuttavia ancora una volta come, per mancanza di dati relativi ad impianti esistenti dovuta al basso grado di maturità tecnologica del processo, la stima dei costi proposta vada considerata come un'indicazione preliminare che va necessariamente confermata da una adeguata campagna di sperimentazione almeno su scala di impianto pilota.

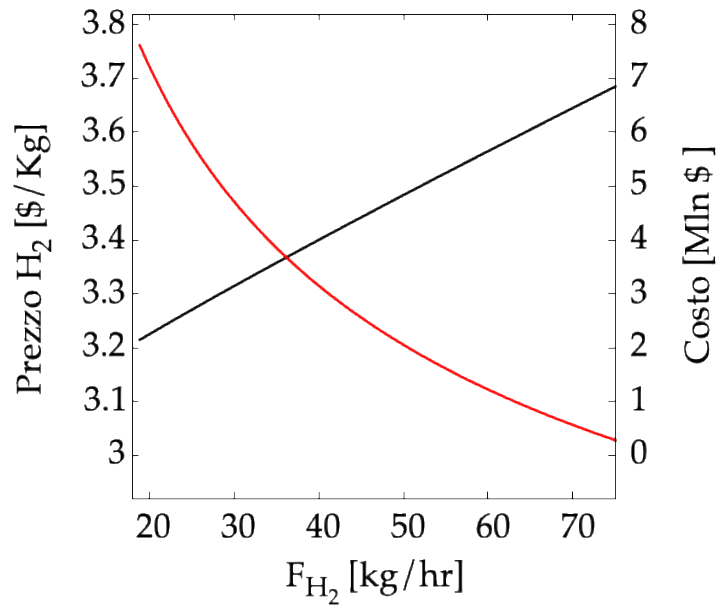


Figura 6: Costo unitario di produzione dell'idrogeno (curva rossa) relativo allo schema di processo riportato dalla Fig. 5 e costo totale dell'impianto (curva nera) in funzione della portata di idrogeno prodotta.

- [1] Razmi, Amir Reza, Amir Reza Hanifi, and Mahdi Shahbakhti. "Techno-economic analysis of a novel concept for the combination of methane pyrolysis in molten salt with heliostat solar field." *Energy* 301(2024): 131644.
- [2] Razmi, Amir Reza, Amir Reza Hanifi, and Mahdi Shahbakhti. "A comparative techno-economic assessment between solar-based hydrogen production by methane pyrolysis and water electrolysis methods." *Renewable Energy* (2025): 122504.
- [3] Upham, D. Chester, et al. "Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon." *Science* 358.6365 (2017): 917-921.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nessuna consulenza è stata richiesta per lo svolgimento delle attività sopra descritte.

9 Pubblicazioni scientifiche

Elenco delle pubblicazioni scientifiche eventualmente risultanti dall'attività svolta

Biagioni, V., Procopio, G., Brasiello, A., Turchetti, L., Cerbelli, S., and Murmura, M. A. (2024). Two-phase flow effect on methane conversion in pyrolysis reactors embedding molten salts or metals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 93, 937-947.

10 Eventi di disseminazione

Nessuna attività di disseminazione è stata svolta nel periodo di riferimento della LA 1.8.