

# Ricerca di Sistema elettrico



Rapporto tecnico R1.05-1: Analisi preliminare del processo di pirolisi del biogas/biometano e progettazione di un setup sperimentale per il suo studio 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

# Indice

1	Introduzione .....	6
1.1	Analisi teorica del processo di pirolisi .....	8
1.1.1	Processo di pirolisi del biometano assistito da membrana .....	12
1.1.2	Processo di pirolisi del biogas assistito da membrana.....	18
1.1.3	Impatto dell'integrazione dello stadio separativo a membrana sul processo di pirolisi	23
1.1.4	Conclusioni .....	26
1.2	Scelta delle miscele .....	26
1.2.1	Criteri e motivazioni per la selezione .....	26
1.2.2	Materiali e metodi .....	27
1.2.3	Simulazione diagrammi di stato .....	29
1.2.4	Determinazione sperimentale punti di congelamento .....	30
1.2.5	Volatilità miscele .....	31
1.2.6	Densità miscele .....	32
1.2.7	Compatibilità con CO <sub>2</sub> .....	33
1.2.8	Conclusioni .....	34
1.3	Progettazione del sistema sperimentale e definizione delle procedure .....	34
1.4	Bibliografia.....	36

## Indice delle figure

Figura 1 Conversione teorica del metano al variare della temperatura e della pressione (calcolo svolto con l'ausilio del software di simulazione Aspen Plus, utilizzando reattore di Gibbs ed equazione di stato dei gas perfetti) .....	9
Figura 2 Conversione teorica del biometano al variare della temperatura e della pressione (calcolo svolto con l'ausilio del software di simulazione Aspen Plus, utilizzando reattore di Gibbs ed equazione di stato dei gas perfetti).....	9
Figura 3 Specie all'equilibrio (moli) in ambiente di reazione partendo da a) 1 mole di CH <sub>4</sub> ; b) 1 mole di CH <sub>4</sub> e 1 mole di CO <sub>2</sub> (biogas) al variare della temperatura e a pressione fissata (10 atm) - (calcolo svolto con l'ausilio del software di simulazione Aspen Plus, utilizzando reattore di Gibbs ed equazione di stato dei gas perfetti).....	10
Figura 4 Schema semplificato di modulo a membrana .....	12
Figura 5 Pirolisi del biometano: schema concettuale di processo reattivo/separativo ad un solo stadio .....	13
Figura 6 Consumo netto di energia termica (Q-linea continua) e di energia elettrica (P-linea tratteggiata) del processo di pirolisi del biometano di Figura 5 al variare della temperatura operativa del reattore (assumendo una conversione all'equilibrio) e del fattore di recupero R della membrana .....	14
Figura 7 Efficienza termochimica del processo di pirolisi del biometano integrato con separazione a membrana al variare del fattore di recupero R per diverse temperature operative del reattore, assumendo una conversione all'equilibrio .....	15
Figura 8 Efficienza termochimica del processo di pirolisi del biometano integrato con separazione a membrana al variare del fattore di recupero R per diverse temperature operative del reattore, assumendo conversione all'equilibrio (linea continua) e approccio all'equilibrio del 50% (linea tratteggiata).....	15
Figura 9 Pirolisi del biometano: schema concettuale di processo reattivo/separativo a più stadi .....	16
Figura 10 Efficienza termochimica del processo di pirolisi del biometano integrato multi-stadio con separazione a membrana al variare del fattore di recupero R per diverse temperature operative del reattore, assumendo conversione all'equilibrio .....	17
Figura 11 Pirolisi del biogas (miscela CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> con $x_{\text{molCH}_4}$ :0.5): schema concettuale di processo reattivo/separativo ad un solo stadio .....	18
Figura 12 Specie all'equilibrio (moli) nella pirolisi del biogas (processo schema di Figura 11) con un'alimentazione netta al processo di 1 mole di CH <sub>4</sub> e 1 mole di CO <sub>2</sub> al variare della temperatura e del fattore di recupero R della membrana (pressione reattore: 8 atm) - (calcolo basato sull'utilizzo dell'equazione di stato dei gas perfetti) .....	20
Figura 13 Consumo netto di energia termica (Q-linea continua) e di energia elettrica (P-linea tratteggiata) del processo di pirolisi del biogas (miscela CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> con $x_{\text{molCH}_4}$ :0.5) di Figura 11 al variare della temperatura operativa del reattore (assumendo una conversione all'equilibrio) e del fattore di recupero R della membrana .....	21

Figura 14 Efficienza termochimica del processo di pirolisi del biogas (miscela CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> con x <sub>molCH<sub>4</sub></sub> :0.5) integrato con uno stadio di separazione a membrana al variare del fattore di recupero R per diverse temperature operative del reattore, assumendo una conversione all'equilibrio. ....	21
Figura 15 Pirolisi del biogas (miscela CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> con x <sub>molCH<sub>4</sub></sub> :0.5): schema concettuale di processo reattivo/separativo ad un solo stadio con separazione della CO <sub>2</sub> a monte del processo .....	22
Figura 16 Consumo netto di energia termica (Q-linea continua) e di energia elettrica (P-linea tratteggiata) del processo di pirolisi del biogas (miscela CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> con x <sub>molCH<sub>4</sub></sub> :0.5) di Figura 15 al variare della temperatura operativa del reattore (assumendo una conversione all'equilibrio) e del fattore di recupero R della membrana. ....	22
Figura 17 Efficienza termochimica del processo di pirolisi del biogas (miscela CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> con x <sub>molCH<sub>4</sub></sub> :0.5) integrato con separazione a membrana a monte del reattore al variare del fattore di recupero R per diverse temperature operative del reattore, assumendo conversione all'equilibrio. ....	23
Figura 18 Conversione globale (linee continue) ed efficienza termochimica (linee tratteggiate) del processo di pirolisi del biometano con (W MEMBR) e senza (WO MEMBR) separazione dell'H <sub>2</sub> con membrana al variare della temperatura e del fattore di recupero della membrana a pressione fissata (Pressione reattore :8 atm) .....	24
Figura 19 Conversione globale (linee continue) ed Efficienza termochimica (linee tratteggiate) del processo di pirolisi del biogas con (W MEMBR) e senza (WO MEMBR) separazione dell'H <sub>2</sub> con membrana al variare della temperatura e del fattore di recupero della membrana a pressione fissata (Pressione reattore: 8 atm) - Schema di Processo di Figura 11.....	25
Figura 20: Conversione globale (linee continue) ed efficienza termochimica (linee tratteggiate) del processo di pirolisi del biogas con (W MEMBR) e senza (WO MEMBR) separazione dell'H <sub>2</sub> con membrana al variare della temperatura e del fattore di recupero della membrana a pressione fissata (Pressione reattore :8 atm) - Schema di processo di Figura 15 .....	25
Figura 21 Schema del setup sperimentale utilizzato per determinare la volatilità delle miscele selezionate: tubo di quarzo, sistema scaldante (forno tubolare), flusso di azoto e trappole per la raccolta di H <sub>2</sub> O in uscita. ....	28
Figura 22 Setup sperimentale utilizzato per determinare la volatilità: da sinistra, crogiolo di allumina contenente la miscela ed inserita all'interno del tubo di quarzo. Il sistema è stato quindi scaldato alla temperatura di 850°C sotto flusso di azoto e nella figura a destra è possibile vedere parte della miscela volatile trasportata dal flusso. ....	29
Figura 23 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". ....	29
Figura 24 Modellazioni delle superfici di liquidus del sistema quaternario ZnCl <sub>2</sub> -KCl-NaCl-CaCl <sub>2</sub> , attraverso il modello Wilson e NRTL: si riporta la superficie del sistema ternario KCl-NaCl-CaCl <sub>2</sub> fissando la frazione molare del ZnCl <sub>2</sub> rispettivamente in (a) 0.1 mol di ZnCl <sub>2</sub> (b) e di 0.2 mol di ZnCl <sub>2</sub> .....	30
Figura 25 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. ....	31

Figura 26 Densità stimata delle miscele selezionate in questo lavoro e riportate in Tabella 10, confrontata con quella media per i prodotti carboniosi prodotti (riga tratteggiata).....	33
Figura 27 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).....	33
Figura 28 a) Schema del reattore con geometria n.1 con ingresso gas dall'alto b) Sparger utilizzato per la geometria.....	35
Figura 29 Schema del reattore con geometria n.2 con ingresso gas laterale e setto poroso in fondo dello stesso diametro .....	35

## Indice delle tabelle

Tabella 1. Technology Readiness Level" di applicazioni per la pirolisi del metano descritte nella letteratura scientifica .....	7
Tabella 2. Riassunto della letteratura scientifica riguardante la pirolisi del metano in bagni fusi .....	7
Tabella 3 Parametri operativi assunti per i bilanci di materia e di calore dello schema di Figura 5.....	13
Tabella 4 Parametri operativi assunti per i bilanci di materia e di calore dello schema di Figura 9.....	16
Tabella 5 Parametri operativi assunti per i bilanci di materia e di calore dello schema di Figura 11.....	19
Tabella 6 CAS e la marca dei sali utilizzati .....	28
Tabella 7 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 .....	29
Tabella 8 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 ...	31
Tabella 9 Volatilità delle miscele analizzate.....	32
Tabella 10 Miscele considerate per la valutazione della densità nello stato fuso .....	32
Tabella 11 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. ....	34

# 1 Introduzione

La pirolisi di miscele contenenti metano (ad es. gas naturale, biogas, biometano) è stata oggetto negli ultimi anni di un crescente interesse da parte della comunità scientifica e dell'industria come processo per la produzione di idrogeno ad emissioni nulle [1][2]. Attraverso questo metodo il metano è termicamente decomposto nei suoi elementi, carbonio ed idrogeno, ottenendo un combustibile CO<sub>2</sub>-free (idrogeno) ed un solido come unico altro sottoprodotto [1]. Utilizzando biometano o metano sintetico come reagenti si possono ottenere emissioni negative di biossido di carbonio [3]. Il processo consente di separare e catturare facilmente il carbonio prodotto senza l'implementazione di processi di cattura e sequestro (CCS) a valle, favorendone lo stoccaggio sotto forma solida; inoltre, la possibilità di recuperare prodotti carboniosi valorizzabili sul mercato, offre una prospettiva di superamento della semplice carbon "sequestration" (e delle relative problematiche) in favore di una vera e propria carbon "utilization" [4][5]. Per evidenziare questi vantaggi, l'idrogeno prodotto da pirolisi del gas naturale viene denominato "turchese", per distinguerlo da quello "blu" ottenuto da steam reforming combinato a CCS; se invece il processo è alimentato con energia e materie prime rinnovabili (e.g., biometano o biogas) l'idrogeno prodotto può essere considerato "verde" [6][7].

Ad oggi, tre diversi approcci sono i più promettenti, ed alcuni sono anche sviluppati su larga scala: processi termici catalitici e non-catalitici, processi al plasma termico, utilizzo di bagni di metalli liquidi o sali fusi [8]. In particolare, la pirolisi in bagni metallici o di sali, è particolarmente promettente in quanto permette l'accumulo di prodotti carboniosi solidi sopra il fuso e la loro successiva rimozione, evitando i problemi di disattivazione che si verificano in processi termici o termocatalitici, dove il carbonio prodotto si accumula sulle pareti del reattore e, se presente, sul catalizzatore, causando problemi di occlusione e disattivazione [9][10]. La reazione all'interno di materiali allo stato fuso permette inoltre un migliore trasporto e scambio di calore nel reattore [10]. In questo contesto, i vantaggi dei sali fusi rispetto ai metalli fusi riguardano una migliore densità, che comporta una minore perdita di carico del gas reagente, e la loro solubilità in acqua, che permette una più facile separazione del carbonio prodotto. D'altro canto, la tensione di vapore di vapore è maggiore per i sali fusi, rendendo più problematiche le reazioni ad alte temperature [9][10].

Riguardo la commercializzazione di questa tecnologia, il processo di pirolisi ha attirato un interesse concreto specialmente negli ultimi 5 anni. Catalizzatori eterogenei in un reattore a letto fluidizzato sono stati utilizzati da compagnie come Hazer Group mentre Etch ha esplorato l'utilizzo di intermedi redox. Più recentemente, plasma e bagni fusi sono state le metodologie proposte [11]. In questo contesto, il consorzio californiano C-Zero ha studiato l'utilizzo del sistema KCl/MnCl<sub>2</sub> fino ad un TRL 6 [12].

Il "technology readiness level" (TRL) delle applicazioni commerciali, o pre-commerciali, descritte nella letteratura scientifica è riassunto nella Tabella 1, insieme ai relativi riferimenti, mentre la Tabella 2 riepiloga lo stato dell'arte riguardo le applicazioni con bagni fusi.

Tabella 1. Technology Readiness Level" di applicazioni per la pirolisi del metano descritte nella letteratura scientifica

Compagnia	TRL	Descrizione	Rif.
Hazer Group	7	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reattore a letto fluidizzato fino a 900 °C.</li> <li>Ferro come catalizzatore</li> </ul>	[13]
Monolith Materials	9	<ul style="list-style-type: none"> <li>Processo termico al plasma per produrre carbon black.</li> <li>Realizzazione impianto pilota e commerciale</li> </ul>	[14][15]
BASF	5	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reattore con letto di carbonio</li> <li>In corso la realizzazione di un impianto a più alto TRL</li> </ul>	[16][17]
The Karlsruhe Institute of Technology (KIT)	5	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reattore con stagno fuso</li> <li>Fino al 78% di conversione</li> <li>Carbonio amorfo come prodotto</li> </ul>	[18]
C-Zero	6	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reattore con cloruri fusi</li> </ul>	[19]

Tabella 2. Riassunto della letteratura scientifica riguardante la pirolisi del metano in bagni fusi

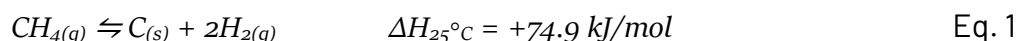
Bagno fuso	Temperatura massima utilizzata	Osservazioni	Rif.
MnCl <sub>2</sub> -KCl	1050 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>Con 67% MnCl<sub>2</sub> e 33% KCl, la conversione è di circa il 45%.</li> <li>Con solo MnCl<sub>2</sub> e KCl si ottengono, rispettivamente, 38% and 15%.</li> <li>La purezza del carbonio ottenuto è del 96% con la miscela MnCl<sub>2</sub>-KCl</li> </ul>	[20][21]
Ni <sub>0.27</sub> Bi <sub>0.73</sub> alogenuri	1000 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>Conversione del metano fino al 37.5%.</li> <li>La migliore purezza del carbonio si ottiene con NiBi/NaBr.</li> </ul>	[22]
FeCl <sub>3</sub> -NaKCl	1000 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>Conversione del metano di circa 9% con 7% di Fe in NaKCl, mentre con il 3% di Fe si ottiene 8%</li> <li>La struttura del carbonio varia a seconda del contenuto del bagno di reazione. Con Fe si ottengono strutture grafitiche, mentre con solo NaKCl si producono strutture globulari</li> </ul>	[23]
Alogenuri alcalini	1000 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>Conversione del metano di 5.4% con NaCl, 5.2% con KCl, 4.4% con NaBr, e 6.2% con KBr.</li> <li>La purezza del carbonio ottenuto è stata del 93.9% con KBr, 92.2% con KCl, 96.1% con NaBr, e 97.8% con NaCl</li> </ul>	[24][25]
Ossidi metallici + sali fusi (NaBr and KBr)	1000 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ni, Co, Mn, La, e Mg supportati su ossidi di Mg and Al, sospesi in una miscela di NaBr and KBr fusi</li> <li>Conversione del metano di 11% con 1.25 wt% di Ni-La su Al</li> </ul>	[26]

		<ul style="list-style-type: none"> <li>Deattivazione dei catalizzatori contenenti Ni per formazione di carbuto di Nichel</li> </ul>	
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	900 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>L'attività catalitica segue l'ordine Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> &gt; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> &gt; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.</li> <li>H<sub>2</sub> ottenuto dalla decomposizione del CH<sub>4</sub>, CO da reazione dei carbonati fusi con il carbonio prodotto</li> </ul>	[27]
Alumina + NaBr-KBr eutettico	850-1000 °C		[28]
Solfuri metallici + NaBr-KBr eutettico	800 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>L'utilizzo di MoS<sub>2</sub> aumenta la conversione del metano da 0.02% to 2.75%</li> <li>MoS<sub>2</sub> si disattiva per ricoprimento con il carbonio prodotto</li> </ul>	[29]

Riguardo la formazione di prodotti secondari differenti da carbone ed idrogeno, la formazione di idrocarburi a basso peso molecolare, come etano, etilene e acetilene è prevista per sistemi non catalizzati sopra gli 800°C [1][30][31], e verificata sperimentalmente in prove effettuate utilizzando metalli fusi [32]. Un potenziale problema è la possibile produzione di aromatici e idrocarburi policiclici aromatici, per la quale esistono evidenze teoriche e sperimentali per sistemi non catalitici [30][31], che riportano la formazione di queste specie sopra i 1000°C [31]. Non sono stati reperiti nella letteratura scientifica dati che riguardano lo studio di reazioni secondarie per la pirolisi del metano in sali fusi.

## 1.1 Analisi teorica del processo di pirolisi

La pirolisi del metano è un processo di decomposizione termica in assenza di ossigeno, che porta alla formazione di idrogeno (H<sub>2</sub>) e carbonio solido (C), come evidenziato nella reazione di seguito riportata:



La pirolisi del metano è un processo endotermico complesso, influenzato da numerosi fattori, sia termodinamici che cinetici. Limitando preliminarmente l'analisi agli aspetti termodinamici, che stabiliscono i limiti teorici della resa di reazione, si può innanzitutto evidenziare che, essendo la reazione endotermica, la conversione in idrogeno è favorita dall'aumentare della temperatura e che, essendo caratterizzata da un incremento del numero di moli, è sfavorita alle alte pressioni. A questo riguardo, dalla Figura 1, che riporta i risultati del calcolo dell'equilibrio della reazione di pirolisi al variare di temperatura e pressione, si evince come la resa di reazione diventi unitaria in corrispondenza di temperature superiori ai 1000°C (a pressione atmosferica), e come la conversione sia sfavorita al crescere della pressione, soprattutto per temperature inferiori a 1000°C.

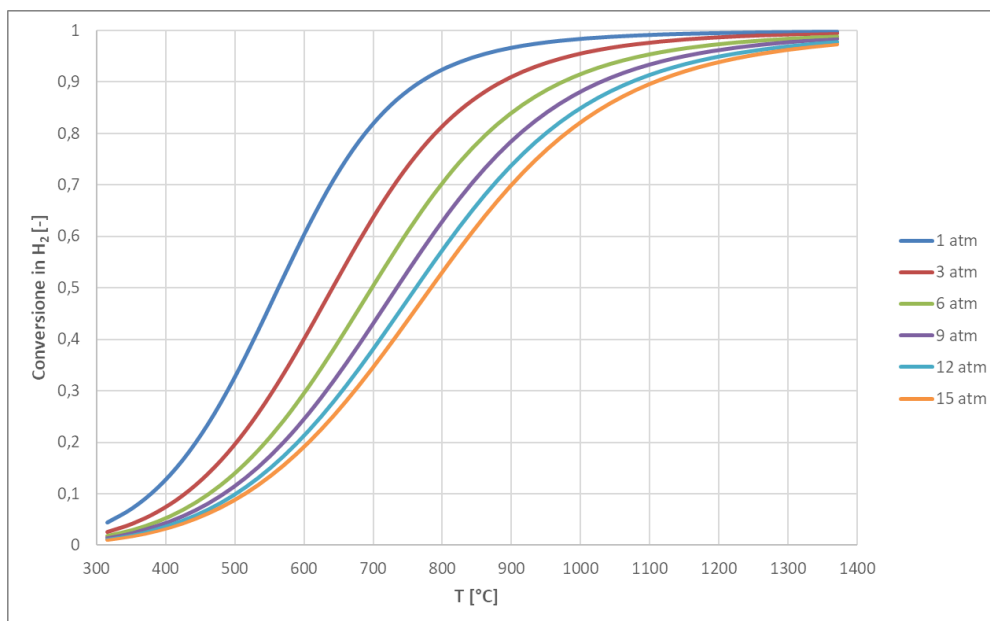


Figura 1 Conversione teorica del metano al variare della temperatura e della pressione (calcolo svolto con l'ausilio del software di simulazione Aspen Plus, utilizzando reattore di Gibbs ed equazione di stato dei gas perfetti)

In caso di pirolisi del biogas, che può essere assimilato ad una miscela di metano e anidride carbonica, con composizione variabile dipendentemente dall'origine della materia organica, la resa teorica di conversione del metano in idrogeno è inferiore rispetto alla pirolisi del metano puro (Figura 2) per effetto di reazioni concorrenti che portano principalmente alla formazione di acqua. A questo riguardo, in Figura 3, viene confrontata la composizione all'equilibrio (moli in ambiente di reazione) che si ottiene dalla pirolisi di 1 mole di  $\text{CH}_4$  (Figura 3a) e di una miscela di  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  (1 mole  $\text{CH}_4$  e 1 mole di  $\text{CO}_2$  - Figura 3.b) al variare della temperatura e a pressione costante (P: 10 atm). Dalla Figura 3 è evidente che la miscela di  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , da un punto di vista termodinamico, ha una resa di conversione in  $\text{H}_2$  inferiore rispetto al caso di alimentazione di solo  $\text{CH}_4$  (di circa il 25%), con la presenza di  $\text{CO}_2$  residua e  $\text{H}_2\text{O}$  in uscita.

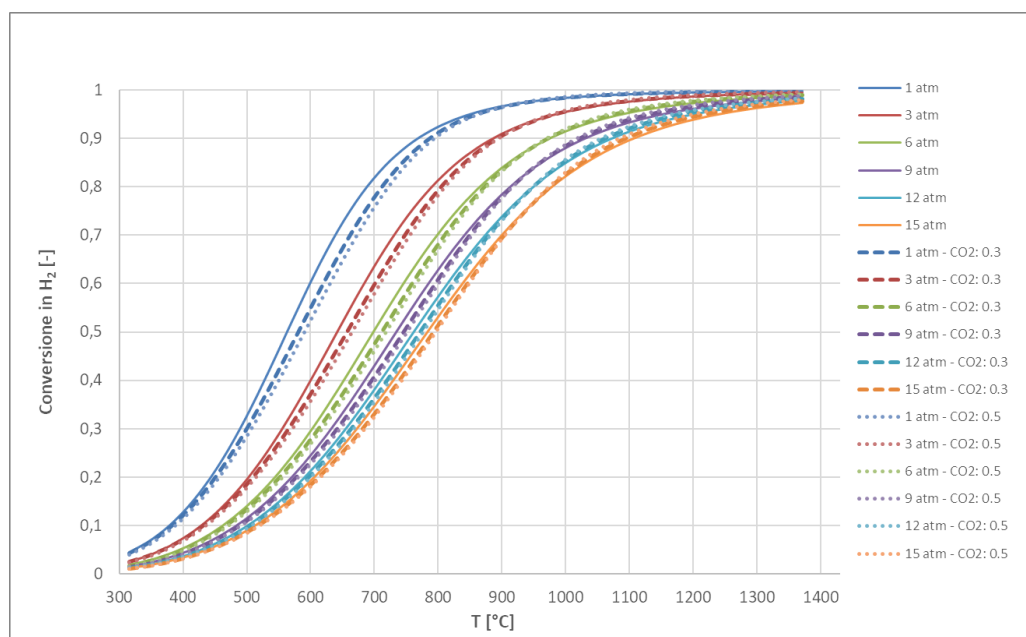
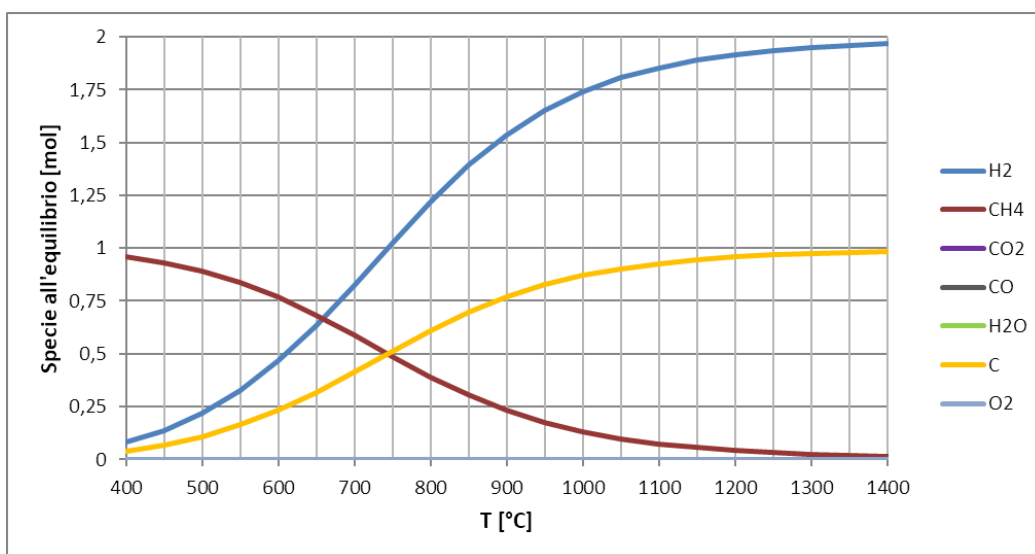
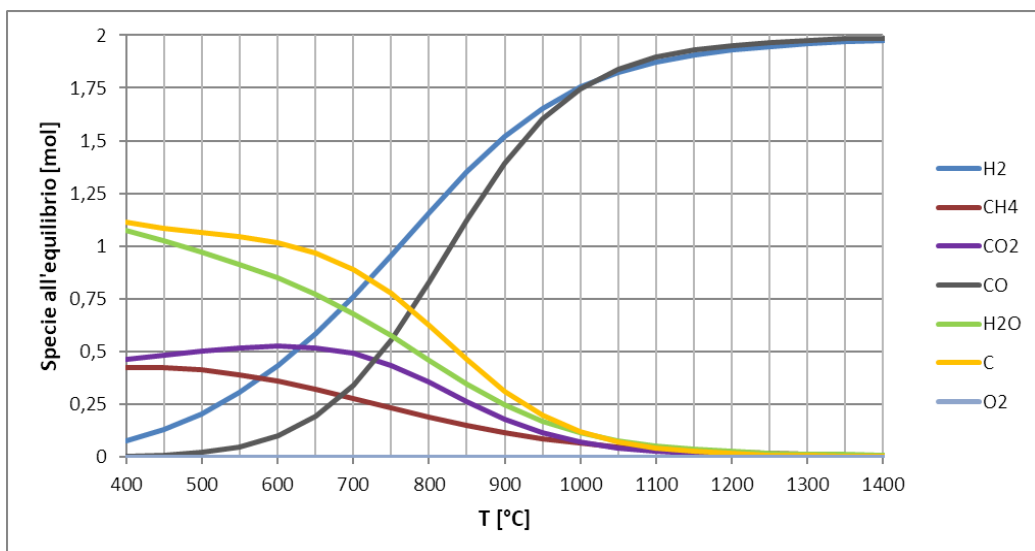


Figura 2 Conversione teorica del biometano al variare della temperatura e della pressione (calcolo svolto con l'ausilio del software di simulazione Aspen Plus, utilizzando reattore di Gibbs ed equazione di stato dei gas perfetti)

Nell'ambito del presente lavoro si intende investigare la fattibilità, sia attraverso un'analisi teorica che attraverso prove sperimentali, della pirolisi del biometano/biogas in bagni fusi a temperature compatibili con la fornitura di calore da tecnologia solare a concentrazione (500-800°C); ciò comporta, in via preliminare, la valutazione degli aspetti termodinamici della pirolisi a temperature comprese tra 500 e 800°C. Dall'osservazione di Figura 1, ad esempio, è evidente che la resa teorica in idrogeno per temperature operative comprese tra i 500 e i 600°C, raggiungibili attraverso l'utilizzo di tecnologia solare a sali fusi, varia tra il 30% e il 60% (per pressioni atmosferiche e in presenza di metano puro); tali rese si riducono in corrispondenza di pressioni superiori a quella atmosferica e in presenza di CO<sub>2</sub> (Figura 2). Attraverso Figura 3 è possibile individuare le specie all'equilibrio nell'ambiente di reazione al variare della temperatura, sia nel caso di alimentazione del processo con metano puro (1 mole di CH<sub>4</sub> - Figura 3.a), sia nel caso di alimentazione con biogas (1 mole di CH<sub>4</sub> e 1 mole di CO<sub>2</sub> - Figura 3.b).



A)



B)

Figura 3 Specie all'equilibrio (moli) in ambiente di reazione partendo da a) 1 mole di CH<sub>4</sub>; b) 1 mole di CH<sub>4</sub> e 1 mole di CO<sub>2</sub> (biogas) al variare della temperatura e a pressione fissata (10 atm) - (calcolo svolto con l'ausilio del software di simulazione Aspen Plus, utilizzando reattore di Gibbs ed equazione di stato dei gas perfetti)

Al fine di incrementare la resa in idrogeno del processo di pirolisi a bassa temperatura, nel presente lavoro si ipotizza di integrare, a valle della reazione, uno stadio separativo a membrana, che separi l'idrogeno prodotto dal metano non reagito, da possibili ulteriori prodotti di reazione e dall'eventuale CO<sub>2</sub> presente nella corrente di alimentazione. Il metano non reagito e le altre specie gassose possono essere successivamente ricircolati al reattore di pirolisi, incrementando la conversione totale del processo. Chiaramente l'efficienza del modulo a membrana dipende dalle caratteristiche della membrana (selettività, permeabilità) e dalle condizioni operative. In particolare la selettività della membrana è la capacità della membrana di far passare l'idrogeno in modo preferenziale rispetto agli altri gas, mentre la permeabilità della membrana è la velocità con cui l'idrogeno attraversa la membrana.

Per applicazioni a medio/alta temperatura, sul mercato sono quasi esclusivamente presenti membrane il cui strato attivo utile alla separazione dell'idrogeno contiene palladio (Pd) e leghe metalliche a base di Pd, e in particolare le leghe palladio-argento (Pd-Ag) perché rispetto agli altri materiali presentano una buona permeazione all'H<sub>2</sub>, un'ottima funzione catalitica per l'H<sub>2</sub>, sia durante la reazione di dissociazione sia durante quella di associazione e, inoltre, un'alta velocità di permeazione a relativamente basse temperature. Tuttavia, il Pd è molto costoso ed è considerato un metallo altamente strategico a causa della sua scarsa disponibilità. Per tale motivo sono privilegiate membrane di Pd o leghe metalliche a base di Pd con spessori di pochi μm che offrono un ulteriore vantaggio in termini di flusso di idrogeno permeato, che risulta inversamente proporzionale allo spessore dello strato permselectivo. La realizzazione di spessori particolarmente contenuti comporta una intrinseca fragilità meccanica dello strato metallico permselectivo; pertanto, i produttori di membrane depongono uniformemente lo strato metallico su supporti ceramici, polimerici o metallici con una struttura porosa a celle aperte, al fine di conferire un'adeguata resistenza meccanica alla membrana, senza pregiudicarne la capacità di permeazione.

Ai fini della valutazione preliminare della resa di un sistema integrato pirolisi/separazione a membrana, si ipotizza nel prosieguo del lavoro di adottare una membrana densa di Pd supportata su materiale ceramico poroso, selettiva al 100% all'idrogeno, della tipologia già utilizzata e testata da ENEA nell'ambito del progetto europeo Comethy per il reforming del metano alimentato da calore solare a 550°C [33]. Nello specifico, nell'impianto dimostrativo il reattore tubolare di reforming è stato provvisto di una membrana tubolare interna fornita da ECN (Hysep-technology) costituita da uno strato di Pd di 4-5 μm supportato su allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [34]. La membrana, consentendo la separazione dell'idrogeno in situ, ha permesso di spostare l'equilibrio di reazione verso i prodotti, ottenendo un'alta resa in idrogeno anche a 500°C, ovvero ad una temperatura ben inferiore rispetto a quella convenzionale per il processo di steam reforming (800°C). Tale membrana si è mostrata efficiente e stabile nell'intervallo di temperatura compreso tra 450-550°C.

Nell'ambito del presente lavoro si ipotizza di adottare una membrana analoga a quella impiegata nel progetto Comethy e di integrarla a valle del reattore di pirolisi del biometano/biogas. Per un'analisi preliminare delle prestazioni del processo di pirolisi in presenza di uno stadio separativo a membrana, si può schematizzare il funzionamento di un modulo a membrana come rappresentato in Figura 4. Il fattore di recupero  $R$ , definito come il flusso molare di idrogeno permeato rispetto a quello in ingresso alla membrana, è espresso dalla Eq. 2, mentre il suo complemento è espresso dall'Eq. 3.

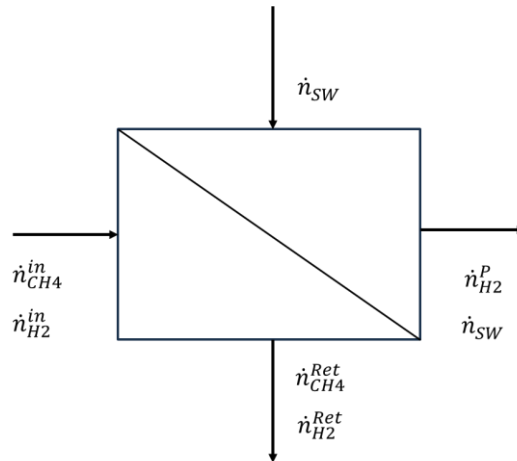


Figura 4 Schema semplificato di modulo a membrana

$$\mathcal{R} = \frac{\dot{n}_{H_2}^P}{\dot{n}_{H_2}^{in}} \quad \text{Eq. 2}$$

$$(1 - \mathcal{R}) = \frac{\dot{n}_{H_2}^{in} - \dot{n}_{H_2}^P}{\dot{n}_{H_2}^{in}} \quad \text{Eq. 3}$$

dove  $\dot{n}_{H_2}^P$  è il flusso di moli di  $H_2$  permeate e  $\dot{n}_{H_2}^{in}$  è il flusso di moli di  $H_2$  in ingresso.

### 1.1.1 Processo di pirolisi del biometano assistito da membrana

In uno schema di processo realistico occorre prevedere sia uno step di ricompressione del gas di ricircolo per vincere le perdite di carico concentrate nel reattore e lungo il circuito, sia un sistema interno di recupero del calore per ridurre il fabbisogno netto di energia. A questo riguardo, in Figura 5, è rappresentato lo schema concettuale di un processo di pirolisi di biometano costituito da uno stadio reattivo e un successivo step separativo. Nello schema la corrente di metano viene inizialmente compressa e successivamente riscaldata fino alla temperatura di reazione, sfruttando nella fase di preriscaldamento il calore di recupero dei gas uscenti dal reattore. Il reattore può essere assimilato ad un sistema semi-batch, in cui il gas gorgoglia sul fondo e risale il battente di metallo/sale fuso per convertirsi in idrogeno e carbonio. L'idrogeno fuoriesce in continuo dal reattore con il metano non reagito ed eventuali co-prodotti gassosi, mentre il carbonio si raccoglie sul pelo libero del bagno di reazione, per essere asportato con opportuni sistemi di rimozione meccanica. I prodotti gassosi di reazione vengono successivamente raffreddati ed inviati ad uno stadio di separazione a membrana, dove l'idrogeno permeato viene separato dal flusso di retentato. Il retentato viene ricompresso e ricircolato, arrivando globalmente ad una conversione pressoché unitaria del processo di pirolisi. Per valutare il rendimento termochimico di tale sistema, è stato calcolato il bilancio di energia e di materia associato allo schema di processo rappresentato in Figura 5 attraverso l'utilizzo del simulatore di processo Aspen Plus. In tale schema di processo, il reattore di pirolisi è stato assimilato ad un reattore a mescolamento perfetto in cui la composizione all'equilibrio è ottenuta minimizzando l'energia libera di Gibbs del sistema reattivo ed in cui i prodotti di reazione si distribuiscono tra la corrente gassosa "PRODUCT" e la corrente solida "C".

È evidente come un reattore a mescolamento perfetto con tali caratteristiche non rappresenti in modo rigoroso il comportamento del reattore a bolle, più vicino ad un concetto di reattore a flusso laminare/letto impaccato (LFR), che verrà realizzato e testato in futuro nell'ambito del presente lavoro. Ciononostante, ai fini di un'analisi preliminare ed in mancanza di evidenze e

dati sperimentali, si ritiene che questo approccio preliminare sia ragionevole. In maggior dettaglio, nell'ambito del presente lavoro è stata effettuata un'analisi parametrica del consumo di energia termica ed elettrica dell'intero processo al variare della temperatura di lavoro del reattore di pirolisi e del fattore di recupero R (vedi Tabella 3). Chiaramente, al crescere del fattore di recupero R, si riduce la portata dei gas riciclati al reattore e, conseguentemente, il consumo del compressore K2, che riporta la pressione del gas da 7 atm (pressione che tiene conto delle perdite di carico nel circuito) a 13 atm (pressione di mandata del gas al reattore), e il calore richiesto dallo scambiatore EXCH-2. I risultati dell'analisi sono rappresentati in Figura 6, dove viene riportato il consumo netto di energia termica (associato al reattore PYRO e allo scambiatore di calore EXCH2) ed energia elettrica (relativa ai compressori K1 e K2) al variare della temperatura di lavoro del reattore di pirolisi e del fattore di recupero R della membrana. Da Figura 6 è evidente che la riduzione dei consumi del processo, sia termici che elettrici, associati all'utilizzo del modulo di separazione a membrana è più significativa alle basse temperature, mentre alle alte temperature l'impatto dell'utilizzo della membrana è meno rilevante. Ciò è anche più evidente in Figura 7, dove viene riportata l'efficienza termochimica dell'intero processo al variare della temperatura di lavoro del reattore di pirolisi e del fattore di recupero R. Si evidenzia che, per efficienza termochimica, si fa riferimento alla definizione di seguito riportata:

$$\eta_{th} = \frac{\dot{n}_{H_2}^{out} \cdot LLV_{H_2}}{\dot{n}_{CH_4}^{in} \cdot LLV_{CH_4} + Q + \frac{P}{\eta_{el}}} \quad \text{Eq. 4}$$

dove  $LLV$  è il potere calorifico inferiore dell'idrogeno e del metano,  $Q$  è il consumo termico netto del processo,  $P$  il consumo elettrico associato alla compressione del gas e  $\eta_{el}$  è l'efficienza di conversione del calore in elettricità, qui assunta pari a 0.5.

Da Figura 7 è evidente come, nell'ipotesi di condizioni di equilibrio termodinamico, l'integrazione di un modulo a membrana a valle del reattore, anche se operativo a basse temperature, consenta di avvicinare l'efficienza termochimica dell'intero processo al valore limite di 0.5. Si tenga presente che il rapporto tra il contenuto energetico ( $LLV$ ) del prodotto di reazione ( $H_2$ ) e dell'alimentazione ( $CH_4$ ) è pari a 0.6.

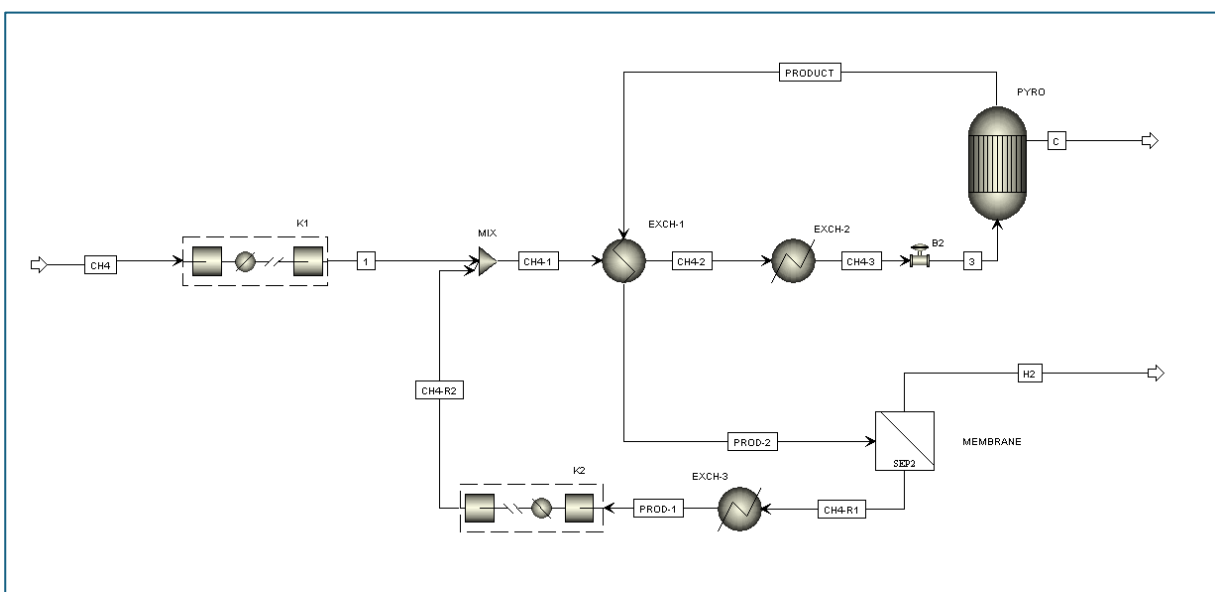


Figura 5 Pirolisi del biometano: schema concettuale di processo reattivo/separativo ad un solo stadio

Tabella 3 Parametri operativi assunti per i bilanci di materia e di calore dello schema di Figura 5

<b>Parametri operativi</b>	<b>Valore</b>
Temperature di reazione [°C]	500-800
Pressione in ingresso al reattore [atm]	13
Perdite di carico concentrate nel reattore [atm]	5
Pressione operativa del reattore [atm]	8
Pressione operativa a monte della membrana	7
Temperatura operativa della membrana [°C]	450
Fattore di recupero R [-]	0.5-1

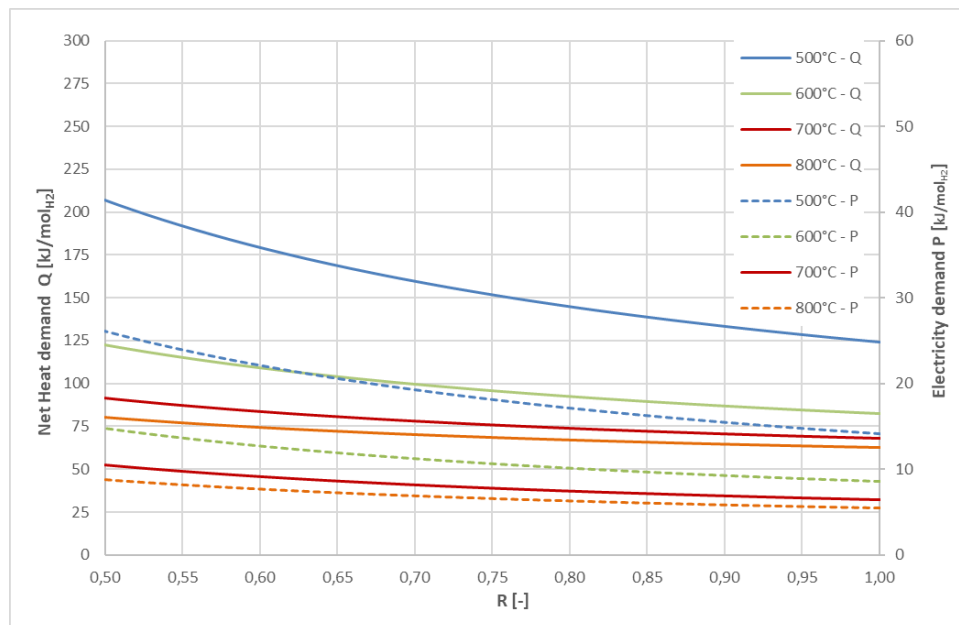


Figura 6 Consumo netto di energia termica (Q-linea continua) e di energia elettrica (P-linea tratteggiata) del processo di pirolisi del biometano di Figura 5 al variare della temperatura operativa del reattore (assumendo una conversione all'equilibrio) e del fattore di recupero R della membrana

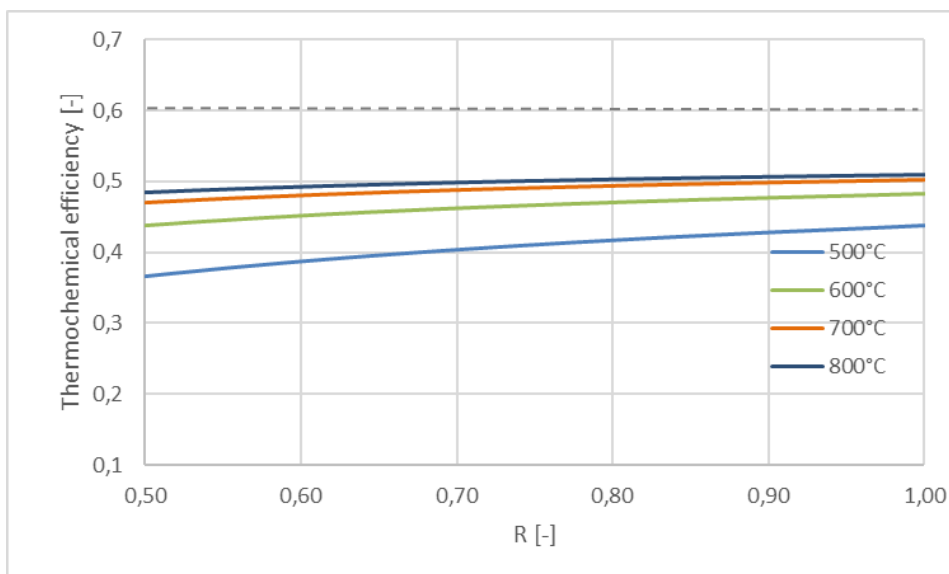


Figura 7 Efficienza termochimica del processo di pirolisi del biometano integrato con separazione a membrana al variare del fattore di recupero R per diverse temperature operative del reattore, assumendo una conversione all'equilibrio

In Figura 8 viene invece riportata l'efficienza termochimica dell'intero processo nell'ipotesi di ottenere una conversione del metano inferiore a quella di equilibrio per effetto di limitazioni cinetiche e di resistenza al trasporto di materia e calore nell'ambiente di reazione. In particolare, nel presente lavoro, è stata ipotizzata una conversione effettiva pari al 50% di quella di equilibrio. Chiaramente, in queste condizioni, a parità di temperatura di reazione, la quantità di metano non reagito e ricircolato cresce rispetto al caso di equilibrio termodinamico, con un conseguente incremento dei consumi termici ed elettrici del processo. La riduzione dell'efficienza termochimica del processo è sensibile per le basse temperature, mentre per temperature uguali o superiori a 700°C, l'azione della membrana contribuisce a riportare l'efficienza nell'intervallo 0.45-0.5.

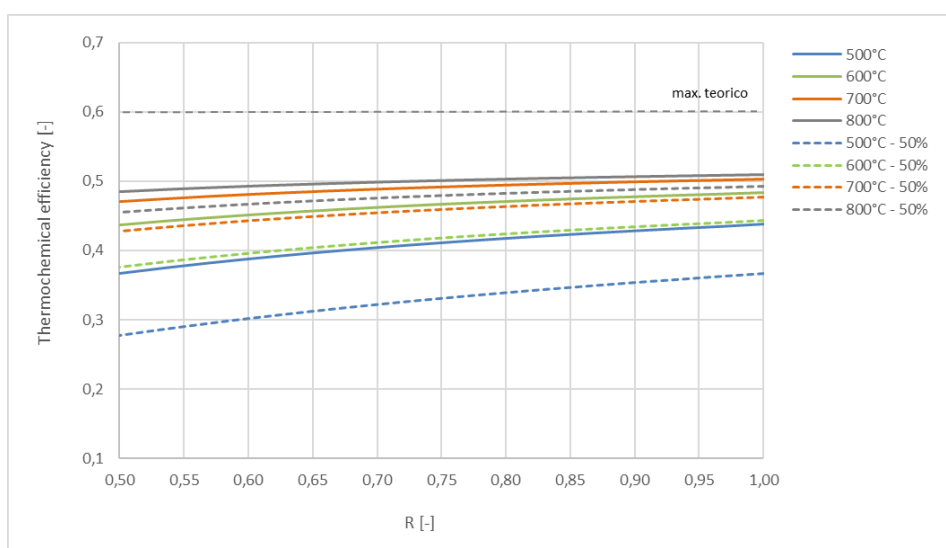


Figura 8 Efficienza termochimica del processo di pirolisi del biometano integrato con separazione a membrana al variare del fattore di recupero R per diverse temperature operative del reattore, assumendo conversione all'equilibrio (linea continua) e approccio all'equilibrio del 50% (linea tratteggiata)

Infine, nell'ambito del presente lavoro è stata analizzata una configurazione alternativa di processo, in cui si prevede di utilizzare diversi stadi reattivi e separativi integrati in serie, al fine di ridurre la quantità di metano non reagito ricircolato e limitare i consumi termici ed

elettrici associati al ricircolo. In particolare, a valle di ciascun reattore è stato inserito uno stadio di separazione a membrana, preceduto da un sistema di scambiatori di calore. Questi ultimi raffreddano i prodotti di reazione portandoli all'interno del range termico operativo della membrana (450-550°C), recuperando parte del contenuto entalpico dei gas per preriscaldare il retentato che alimenta il reattore dello stadio successivo e l'alimentazione in ingresso al primo stadio.

In analogia a quanto sopra evidenziato per lo schema a singolo stadio, anche per questa configurazione di processo è stata valutata l'efficienza termochimica globale della pirolisi al variare della temperatura operativa dei reattori e del fattore di recupero delle membrane. Le condizioni operative dei principali componenti di impianto sono riportati in Tabella 4. Da Figura 10, dove viene riportata l'efficienza del processo assumendo condizioni di equilibrio termodinamico, è evidente come l'integrazione in serie di molteplici stadi reattivi e separativi consenta di incrementare significativamente l'efficienza termochimica del processo rispetto all'utilizzo di un solo stadio (Figura 5), soprattutto alle basse temperature: a 500°C l'efficienza cresce da circa il 36-44% (schema ad un solo stadio reattivo/separativo) a circa il 46-49.5% (schema a 5 stadi reattivi/separativi). Lavorando a temperature più alte l'incremento di efficienza risulta meno rilevante. È inoltre interessante evidenziare come, considerando solo gli aspetti termodinamici del processo, l'incremento della temperatura oltre i 700°C non comporta un miglioramento dell'efficienza globale del processo a causa di limitazioni nel recupero interno di calore in corrispondenza del raffreddamento del gas a monte degli stadi separativi a membrana.

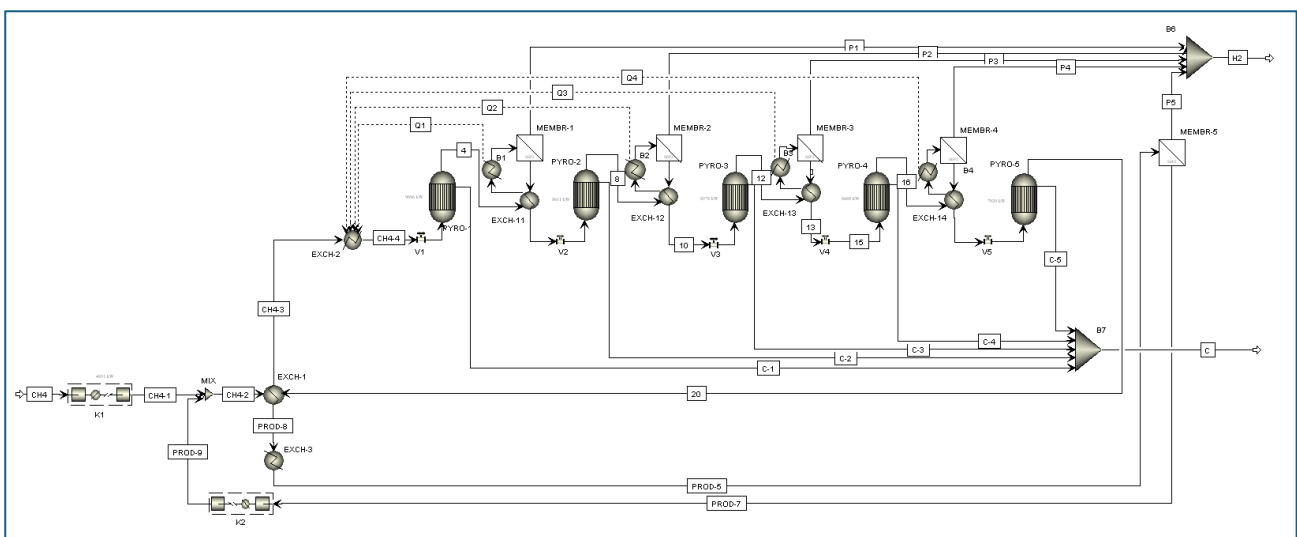


Figura 9 Pirolisi del biometano: schema concettuale di processo reattivo/separativo a più stadi

Tabella 4 Parametri operativi assunti per i bilanci di materia e di calore dello schema di Figura 9

<b>Parametri operativi</b>	<b>Valore</b>
<i>Temperature di reazione [°C]</i>	500-800
<i>Perdite di carico concentrate per singolo reattore [atm]</i>	5
<i>Pressione operativa del primo reattore [atm]</i>	25
<i>Pressione operativa dell'ultimo reattore</i>	5

Temperatura operativa della membrana [°C]	500-550
Fattore di recupero R [-]	0.5-1

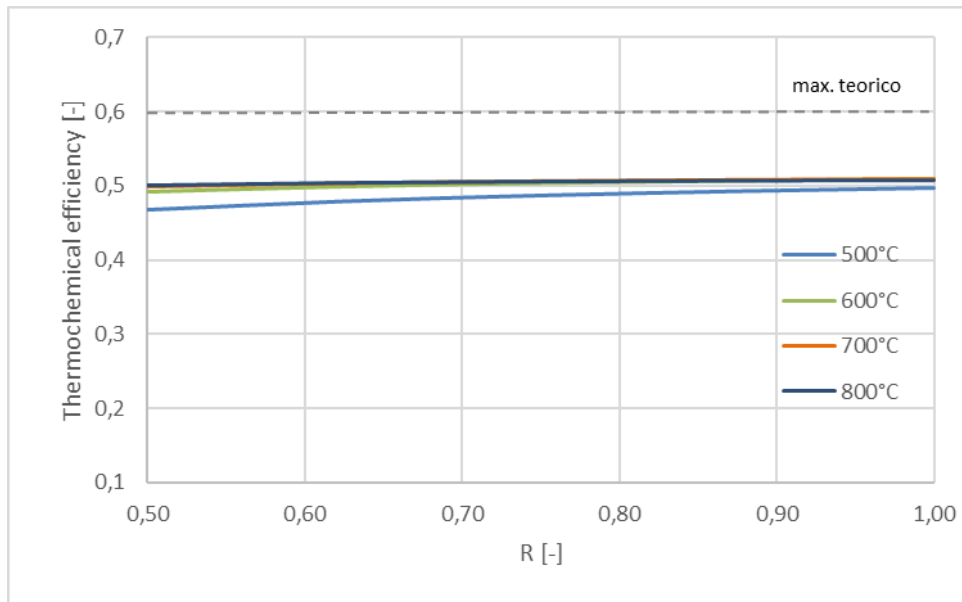
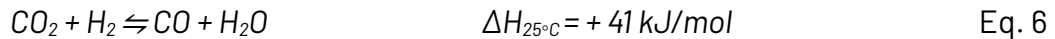
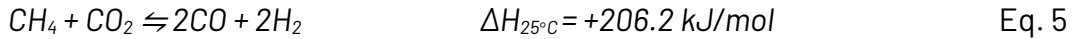


Figura 10 Efficienza termochimica del processo di pirolisi del biometano integrato multi-stadio con separazione a membrana al variare del fattore di recupero R per diverse temperature operative del reattore, assumendo conversione all'equilibrio

### 1.1.2 Processo di pirolisi del biogas assistito da membrana

Come precedentemente evidenziato, la pirolisi del biogas, ossia di miscele contenenti principalmente  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , ha una resa di conversione in  $\text{H}_2$  inferiore rispetto al caso di alimentazione di solo  $\text{CH}_4$ , a parità di pressione a temperatura. Infatti, oltre alla reazione di Eq. 1 (Cracking Termico (CT) del metano), alle temperature di interesse possono principalmente verificarsi le reazioni concorrenti di Dry Reforming (DR) - Eq. 7, Reverse Water Gas Shift (RWGS) - Eq. 8, con la produzione di  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e C, come rappresentato in Figura 3:



Pertanto, al fine di valutare in via preliminare le prestazioni di un processo di pirolisi del biogas a bassa temperatura integrato con uno step separativo a membrana, è stato ideato un ulteriore schema di processo (Figura 11), che differisce da quello rappresentato in Figura 5 per la presenza di step separativi aggiuntivi a valle del modulo a membrana. Tali stadi di separazione sono volti a separare il  $\text{CH}_4$  non reagito e l' $\text{H}_2$  non permeato attraverso la membrana dalla  $\text{CO}_2$  e dall' $\text{H}_2\text{O}$  prodotti nel reattore. A questo scopo, a valle del modulo a membrana, che separa idrogeno puro dalla miscela gassosa in uscita dal reattore, è stato inserito uno step di raffreddamento e condensazione dell' $\text{H}_2\text{O}$  e un successivo step di assorbimento della  $\text{CO}_2$  attraverso lavaggio con ammine, un'operazione convenzionalmente utilizzata nell'ambito dei processi di cattura di  $\text{CO}_2$  da miscele gassose industriali [35][36][37]. In tale processo, la  $\text{CO}_2$  viene separata dalla miscela gassosa nella fase di lavaggio con ammine e successivamente rilasciata nella fase di desorbimento, che avviene a temperature intorno ai  $100\text{-}150^\circ\text{C}$ . Il consumo di energia dell'intero processo è principalmente associato alla fase di desorbimento, con una richiesta termica media di  $4 \text{ MJ/kg}$  di  $\text{CO}_2$  catturata [38].

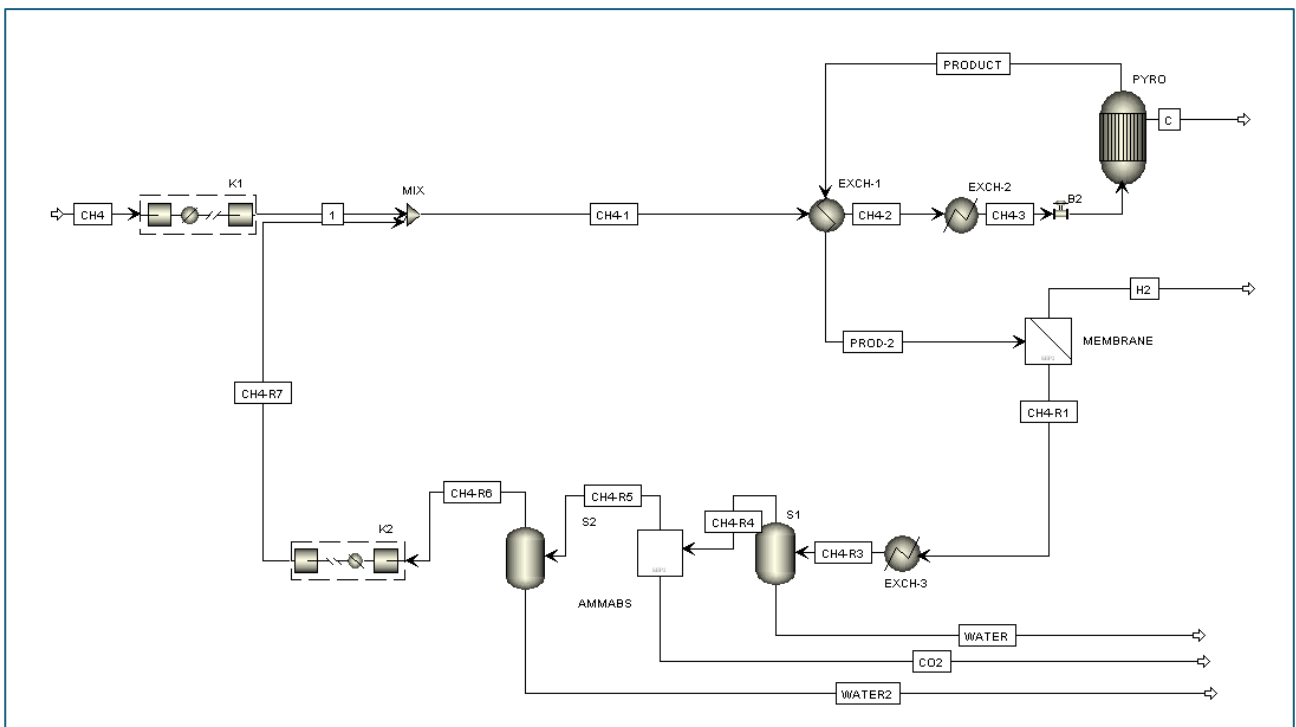
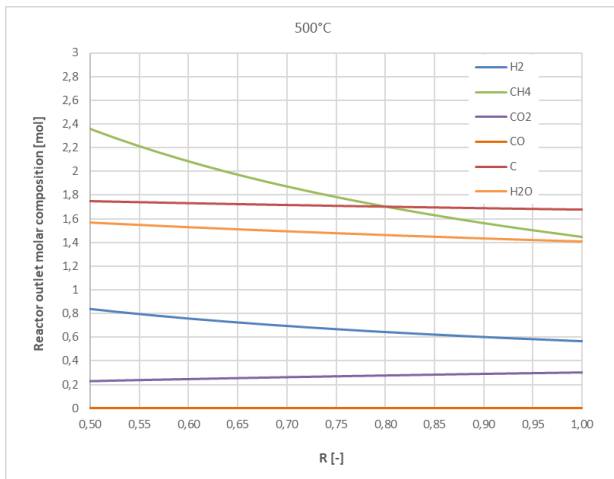


Figura 11 Pirolisi del biogas (miscela  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  con  $x_{\text{molCH}_4}:0.5$ ): schema concettuale di processo reattivo/separativo ad un solo stadio

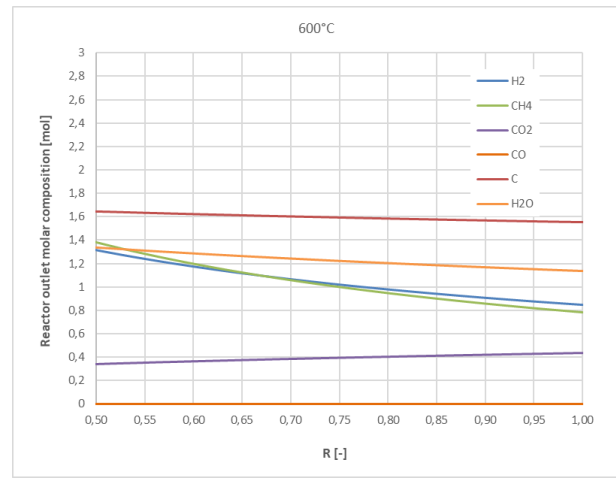
Ai fini dell'analisi preliminare condotta nell'ambito del presente lavoro, il processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> con ammine viene integrato nel flowsheet principale di Figura 11 come una black-box, caratterizzata dal consumo termico specifico di 4 MJ/kg<sub>CO2</sub>, corrispondente a 168 kJ/mol<sub>CO2</sub>. In Tabella 5 vengono sinteticamente riportati i parametri operativi più significativi del processo di pirolisi, mentre Figura 12 riporta le specie all'equilibrio nell'ambiente di reazione alla temperatura di 550°C, 600°C, 700°C, 800°C (Figura 12A, Figura 12B, Figura 12C, Figura 12D, rispettivamente), al variare del fattore di recupero *R* della membrana. Da Figura 12 si evidenzia come, al crescere della temperatura di reazione, si riduca la portata del metano non reagito e ricircolato al reattore, mentre aumenta la resa in idrogeno e CO<sub>2</sub>, essendo le reazioni di DR e CT favorite alle alte temperature. Chiaramente, anche gli associati consumi termici ed elettrici si riducono al crescere della temperatura e all'aumentare del fattore di recupero, riducendosi la portata dei gas riciclati al reattore, come evidenziato in Figura 13. Vale la pena sottolineare che nella presente analisi, ai consumi termici relativi al reattore PYRO e allo scambiatore EXCH2 (flowsheet di Figura 11), viene sommata la richiesta di calore associata al processo di assorbimento della CO<sub>2</sub> con ammine (blocco AMMABS). Ciò comporta un maggior consumo termico rispetto al processo di pirolisi del biometano, anche considerando la maggiore quantità di gas riciclati: nel caso della pirolisi del biometano, i consumi termici variano da 50 a 210 kJ/mol<sub>H2</sub> (vedi Figura 6), mentre nel caso della pirolisi del biogas, a parità di condizioni operative, i consumi termici sono compresi nell'intervallo 75-325 kJ/mol<sub>H2</sub>, ovvero risultano incrementati del 50% rispetto al caso del biometano. Anche per i consumi elettrici si osserva un aumento significativo, con valori compresi tra 15 e 40 kJ/mol<sub>H2</sub> per il caso della pirolisi di biogas, e valori compresi tra 6 e 14 kJ/mol<sub>H2</sub> nel caso della pirolisi del biometano. Facendo riferimento all'espressione riportata in Eq. 2, l'efficienza termochimica del processo di pirolisi del biogas risulta compresa tra 0.1 e 0.3 (vedi Figura 14), mentre, nel caso del processo di pirolisi del biometano, tale parametro varia tra 0.37 a 0.5 (vedi Figura 7).

Tabella 5 Parametri operativi assunti per i bilanci di materia e di calore dello schema di Figura 11

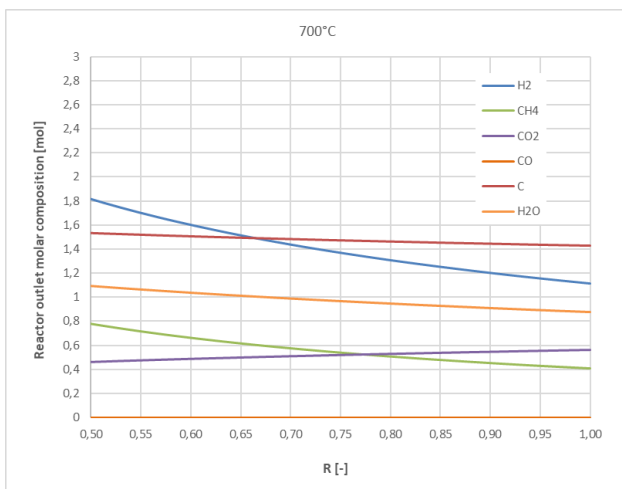
<b>Parametri operativi</b>	<b>Valore</b>
<i>Temperature di reazione [°C]</i>	500-800
<i>Pressione in ingresso al reattore [atm]</i>	13
<i>Perdite di carico concentrate nel reattore [atm]</i>	5
<i>Pressione operativa del reattore [atm]</i>	8
<i>Pressione operativa a monte della membrana</i>	7
<i>Temperatura operativa della membrana [°C]</i>	450
<i>Fattore di recupero <i>R</i> [-]</i>	0.5-1
<i>Temperatura di condensazione dell'H<sub>2</sub>O</i>	40°C



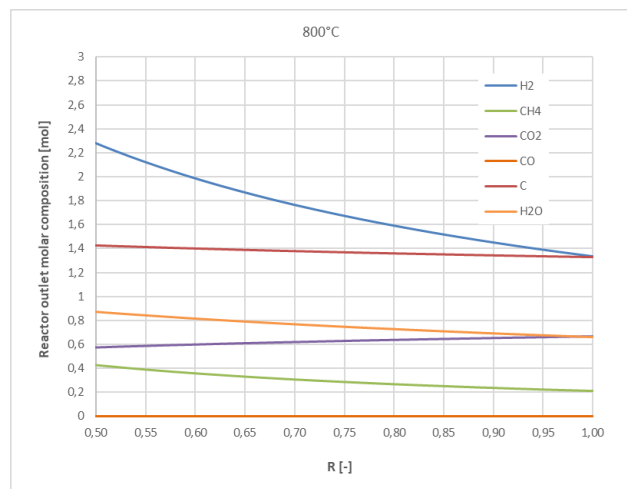
A)



B)



C)



D)

Figura 12 Specie all'equilibrio (moli) nella pirolisi del biogas (processo schema di Figura 11) con un'alimentazione netta al processo di 1 mole di  $\text{CH}_4$  e 1 mole di  $\text{CO}_2$  al variare della temperatura e del fattore di recupero  $R$  della membrana (pressione reattore: 8 atm) - (calcolo basato sull'utilizzo dell'equazione di stato dei gas perfetti)

Pertanto, sulla base di un'analisi termodinamica preliminare, anche nel caso della pirolisi di biogas, l'integrazione di una membrana selettiva all' $\text{H}_2$  a valle del reattore consente di incrementare in maniera significativa l'efficienza dell'intero processo, soprattutto alle basse temperature, come evidente in Figura 14. A titolo di esempio, a  $500^\circ\text{C}$  l'efficienza termochimica del processo di pirolisi del biogas passa da 0.05 a 0.14, in corrispondenza di un fattore di recupero  $R$  pari a 0.5 e 0.1, rispettivamente, con un incremento del 180%. A  $800^\circ\text{C}$  l'efficienza cresce da 0.26 a 0.31, in corrispondenza di un fattore di recupero  $R$  pari a 0.5 e 0.1, rispettivamente, con un incremento di circa il 17%.

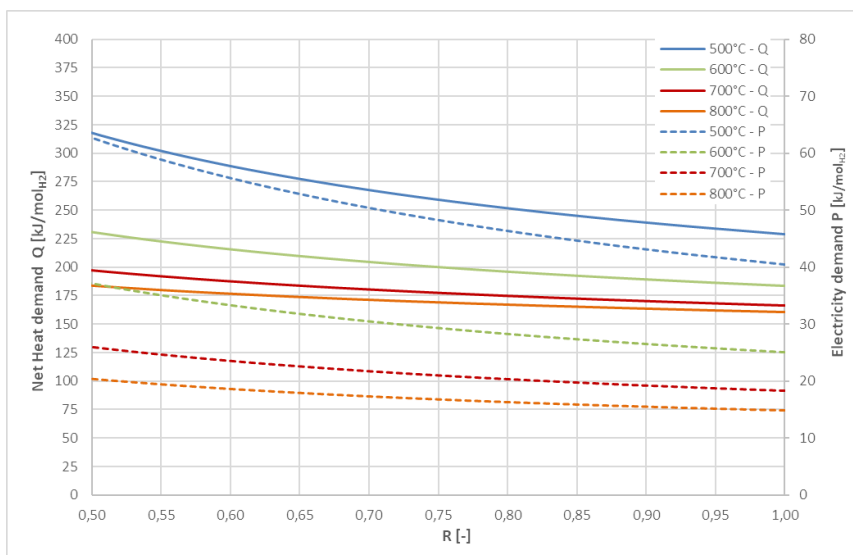


Figura 13 Consumo netto di energia termica (Q-linea continua) e di energia elettrica (P-linea tratteggiata) del processo di pirolisi del biogas (miscela CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> con x<sub>molCH<sub>4</sub></sub>:0.5) di Figura 11 al variare della temperatura operativa del reattore (assumendo una conversione all'equilibrio) e del fattore di recupero R della membrana

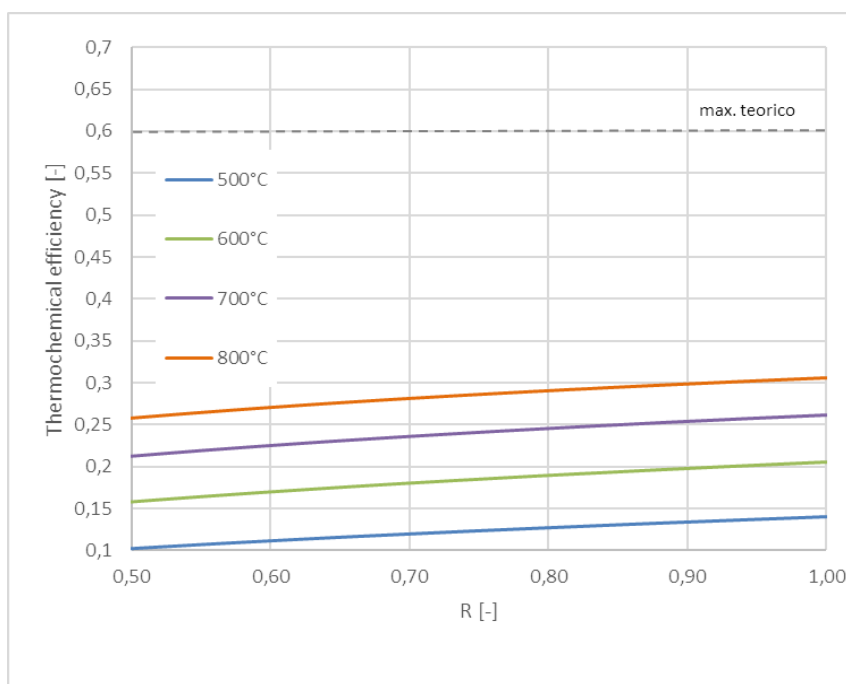


Figura 14 Efficienza termochimica del processo di pirolisi del biogas (miscela CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> con x<sub>molCH<sub>4</sub></sub>:0.5) integrato con uno stadio di separazione a membrana al variare del fattore di recupero R per diverse temperature operative del reattore, assumendo una conversione all'equilibrio.

In una possibile alternativa di processo si può prevedere di inserire lo step di separazione della CO<sub>2</sub> a monte del reattore di pirolisi, come rappresentato in Figura 15. In tale configurazione, il processo di pirolisi del biogas di fatto presenta gli stessi consumi e lo stesso rendimento del processo di pirolisi del biometano, a cui va però aggiunto il costo energetico dello step di separazione della CO<sub>2</sub>. A questo riguardo, in Figura 16, sono riportati i consumi totali termici ed elettrici dello schema di Figura 15 al variare della temperatura di reazione e del fattore di recupero R: tali consumi risultano sostanzialmente intermedi rispetto alla pirolisi del biometano (Figura 6) e alla pirolisi del biogas con separazione della CO<sub>2</sub> a valle del reattore (Figura 13). A titolo di esempio, in corrispondenza di R pari a 0.5, il consumo termico varia tra 80-285 kJ/mol<sub>H<sub>2</sub></sub>, a fronte dei 50 e 206 kJ/mol<sub>H<sub>2</sub></sub> per la pirolisi del biometano e dei 184-320

$\text{kJ/mol}_{\text{H}_2}$  per la pirolisi del biogas con estrazione della  $\text{CO}_2$  a valle del reattore. Chiaramente l'andamento dell'efficienza termochimica in Figura 17 conferma l'andamento dei consumi: la pirolisi del biogas con separazione della  $\text{CO}_2$  a monte del reattore ha un'efficienza inferiore rispetto alla pirolisi del biometano, ma superiore a quella della pirolisi del biogas con separazione della  $\text{CO}_2$  a valle del reattore.

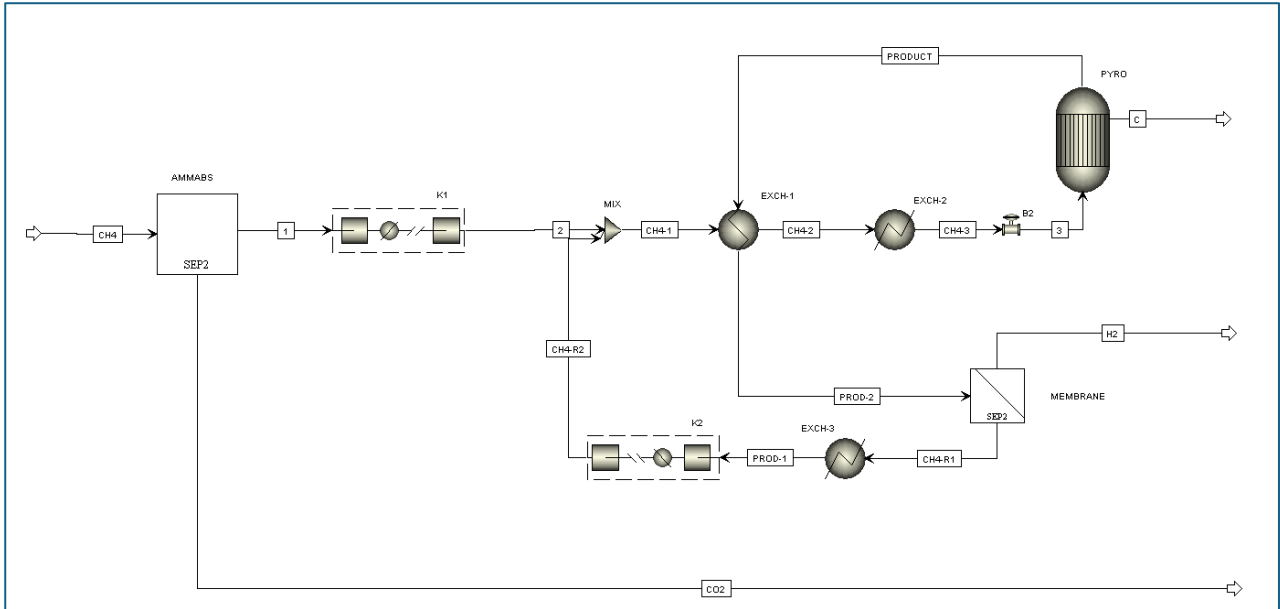


Figura 15 Pirolisi del biogas (miscela  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  con  $x_{\text{molCH}_4}:0.5$ ): schema concettuale di processo reattivo/separativo ad un solo stadio con separazione della  $\text{CO}_2$  a monte del processo

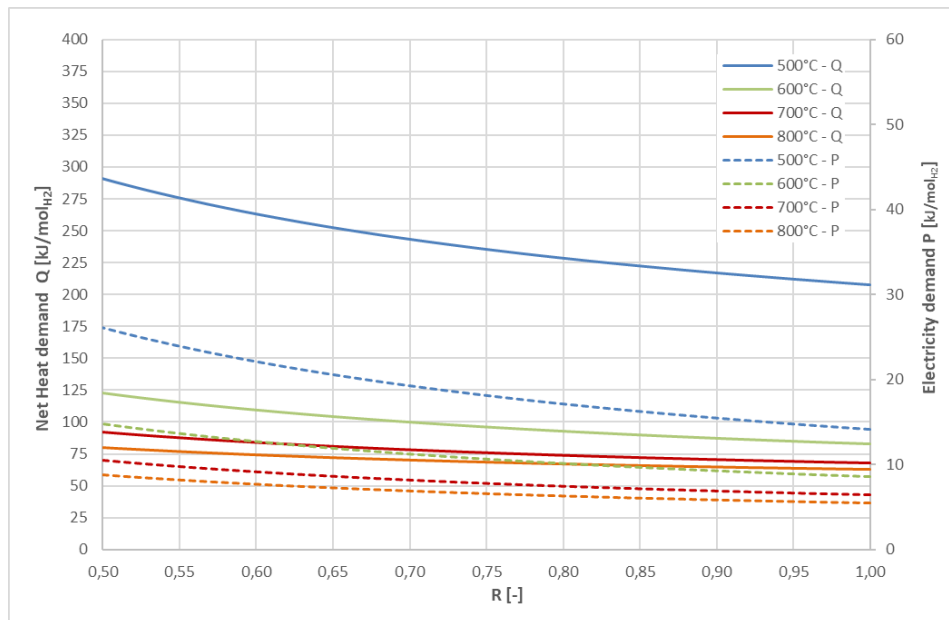


Figura 16 Consumo netto di energia termica (Q-linea continua) e di energia elettrica (P-linea tratteggiata) del processo di pirolisi del biogas (miscela  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  con  $x_{\text{molCH}_4}:0.5$ ) di Figura 15 al variare della temperatura operativa del reattore (assumendo una conversione all'equilibrio) e del fattore di recupero R della membrana.

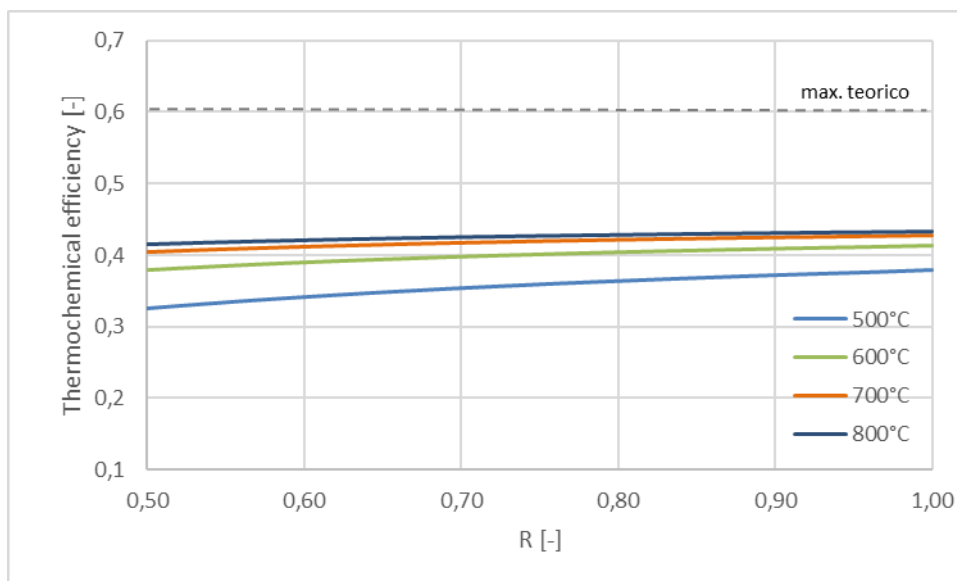


Figura 17 Efficienza termochimica del processo di pirolisi del biogas (miscela  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  con  $x_{\text{molCH}_4}:0.5$ ) integrato con separazione a membrana a monte del reattore al variare del fattore di recupero R per diverse temperature operative del reattore, assumendo conversione all'equilibrio.

### 1.1.3 Impatto dell'integrazione dello stadio separativo a membrana sul processo di pirolisi

L'analisi del processo di pirolisi del biometano/biogas descritta nei precedenti paragrafi ha evidenziato come l'utilizzo di una membrana selettiva all' $\text{H}_2$  a valle della reazione consenta di incrementare in modo significativo le prestazioni dell'intero processo, anche alle basse temperature. Per maggiore completezza di analisi, nel prosieguo vengono confrontate le prestazioni del processo di pirolisi del biometano e biogas nella configurazione con e senza membrana selettiva all' $\text{H}_2$  nel range di temperatura di interesse, ovvero 500-800°C. In particolare, si fa riferimento a due specifici parametri, indicativi delle prestazioni del processo: efficienza globale di conversione del  $\text{CH}_4$  in  $\text{H}_2$  ed efficienza termochimica del processo, come definita nella Eq. 7.

Nel caso di pirolisi del biometano, la presenza di uno stadio separativo a valle del reattore consente di ottenere una resa pressoché unitaria in  $\text{H}_2$ , indipendentemente dalla temperatura di reazione e indipendentemente dalle permeabilità della membrana (fattore di recupero R), come rappresentato sinteticamente in Figura 18 (linea verde continua). Diversamente, in assenza di separazione dell' $\text{H}_2$  a valle del reattore, la resa del processo di pirolisi del biometano è strettamente dipendente dalla temperatura e risulta inferiore a 0.3 al di sotto di 600°C e arriva fino a circa 0.62 a 800°C (Figura 18, linea rossa continua). Inoltre, la presenza della membrana riduce significativamente i consumi termici ed elettrici per mole di idrogeno prodotto rispetto al caso senza membrana, incrementando di conseguenza l'efficienza termochimica del processo, come rappresentato in Figura 18, dove si evidenzia che da 500°C a 700°C la presenza della membrana arriva mediamente a triplicare l'efficienza del processo (linee tratteggiate verdi e rosse); chiaramente l'efficienza termochimica del processo è tanto più alta quanto maggiore è il fattore di recupero della membrana.

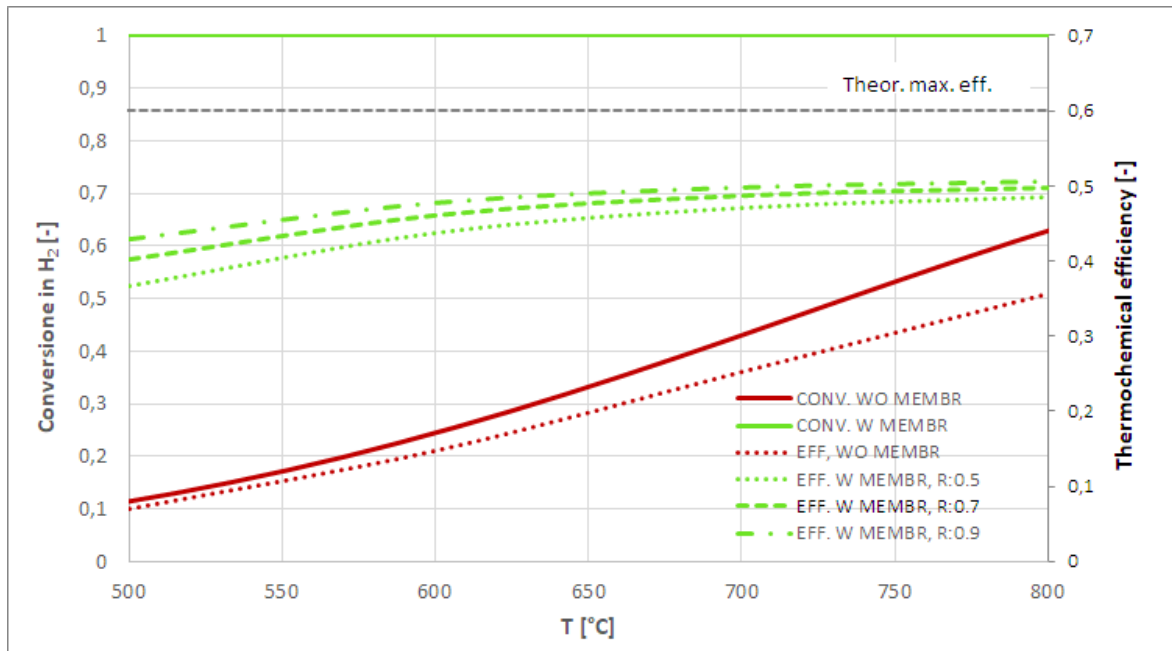


Figura 18 Conversione globale (linee continue) ed efficienza termochimica (linee tratteggiate) del processo di pirolisi del biometano con (W MEMBR) e senza (WO MEMBR) separazione dell' $H_2$  con membrana al variare della temperatura e del fattore di recupero della membrana a pressione fissata (Pressione reattore :8 atm)

Nel caso della pirolisi del biogas, il processo non assistito da membrana presenta rese limitate in idrogeno, come rappresentato in Figura 19: per una miscela equimolare di  $CH_4$  e  $CO_2$ , in assenza di membrana di separazione dell' $H_2$ , la conversione totale del processo varia tra 0.12 e 0.55 (linea rossa continua di Figura 19), mentre l'efficienza termochimica varia tra 0.06 e 0.3 (linea rossa tratteggiata di Figura 19). Introducendo una membrana selettiva all' $H_2$  come schematizzato in Figura 11 (dove si prevede anche la cattura e separazione della  $CO_2$  a valle del reattore), l'incremento della conversione totale del metano in  $H_2$  è particolarmente significativa alle basse temperature e al crescere del fattore di recupero R (linee continue colorate di Figura 19). Chiaramente anche l'efficienza termochimica del processo è favorita dall'introduzione della membrana (linee tratteggiate di Figura 19), ma l'incremento è più significativo per temperature comprese tra i  $500^\circ C$  e i  $700^\circ C$ . Occorre invece sottolineare che a temperature superiori a  $700^\circ C$  e per fattori di recupero inferiori a 0.9, nelle condizioni operative ipotizzate, l'impiego della membrana sembra non apportare alcun beneficio in termini di efficienza termochimica dell'intero processo, in quanto il recupero interno di calore per le correnti riciclate è limitato dalla necessità di raffreddare i prodotti di reazione fino a  $450^\circ C$  per il corretto funzionamento della membrana.

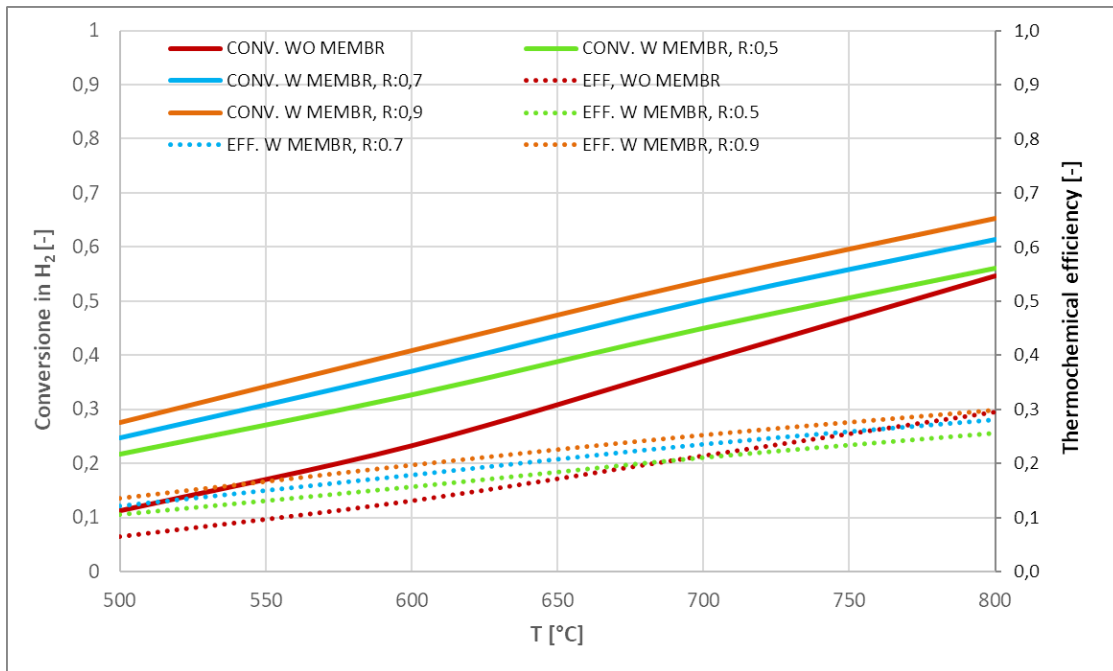


Figura 19 Conversione globale (linee continue) ed Efficienza termochimica (linee tratteggiate) del processo di pirolisi del biogas con (W MEMBR) e senza (WO MEMBR) separazione dell' $\text{H}_2$  con membrana al variare della temperatura e del fattore di recupero della membrana a pressione fissata (Pressione reattore: 8 atm) – Schema di Processo di Figura 11.

Diversamente, nel caso in cui il biogas venga trattato per la separazione della  $\text{CO}_2$  a monte del processo di pirolisi (schema di processo riportato in Figura 15), l'integrazione di una membrana selettiva all' $\text{H}_2$  a valle del reattore consentirebbe non solo di ottenere una resa di conversione del  $\text{CH}_4$  in  $\text{H}_2$  unitaria, come rappresentato in Figura 20, (linee continue colorate), ma anche di ottenere un significativo incremento dell'efficienza termochimica del processo, che passa da 0.06-0.3 a circa 0.35-0.43 (linee colorate tratteggiate di Figura 20).

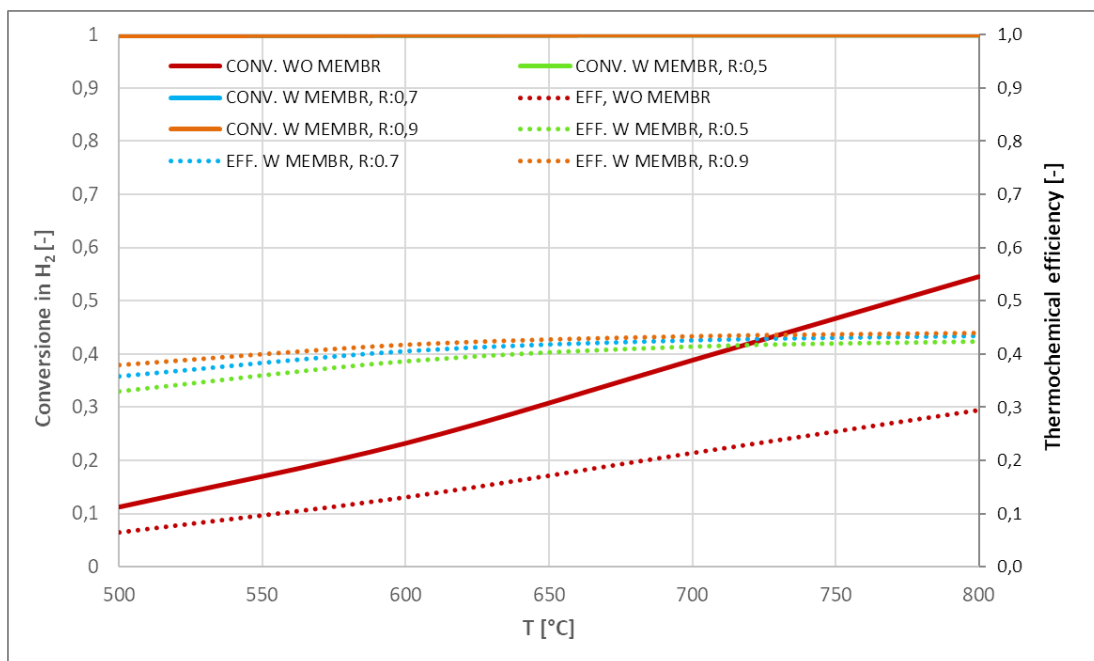


Figura 20: Conversione globale (linee continue) ed efficienza termochimica (linee tratteggiate) del processo di pirolisi del biogas con (W MEMBR) e senza (WO MEMBR) separazione dell' $\text{H}_2$  con membrana al variare della temperatura e del fattore di recupero della membrana a pressione fissata (Pressione reattore : 8 atm) – Schema di processo di Figura 15

#### 1.1.4 Conclusioni

L'analisi teorica del processo di pirolisi di biometano/biometano precedentemente descritta 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  $500^\circ C$  e i  $700^\circ C$ . 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 metano/biometano 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  $500-700^\circ C$ .

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.

## 1.2 Scelta delle miscele

### 1.2.1 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[8][11][12]. 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  $500^\circ C$  (e quindi con punti di congelamento non superiori a questa temperatura) a circa  $1000^\circ C$ , 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  $1000^\circ C$ , 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[39], in quanto già considerati come fluidi di storage e/o scambio termico[40].

Riguardo i processi di pirolisi del metano, come già descritto nel paragrafo precedente (Tabella 2), alcune miscele di cloruri sono già state proposte e caratterizzate anche ad alti TRL[11]. 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°C[20][21]. Un altro interessante esempio è dato dall'aggiunta di cloruro ferrico all'eutettico NaCl/KCl[23], mentre l'utilizzo del solo KCl o di cloruri di metalli monovalenti porta a conversioni più limitate anche a 1000°C[24][25]. 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[26].

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[41][42], ed ha come principale difetto una relativa alta volatilità ad alte temperature, dovuta alla presenza del cloruro di zinco[41]. Per questo motivo, è necessario minimizzare la frazione di questo sale nella miscela, pur mantenendo un punto di inizio solidificazione inferiore ai 600°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°C e 675°C[43].

Riassumendo gli step previsti ed effettuati per questa linea di attività (e descritti nelle sezioni successive) sono:

- Sviluppo del modello termodinamico per il sistema Zn/Ca/Na/K//Cl
- Identificazione e sintesi delle miscele più bassofondenti (per verifica) e della miscela presentante un punto di inizio solidificazione non superiore a 500°C e con la minore quantità possibile di zinco
- Verifica sperimentale dei punti di congelamento delle miscele ternarie e quaternarie selezionate
- Verifica sperimentale della volatilità
- Stima teorica della densità
- Considerazioni teoriche sulla compatibilità con l'utilizzo di  $CO_2$

I bagni fusi qui selezionati verranno comunque ottimizzati nella prossima linea di attività LA 1.6, in particolare riguardo alla loro eventuale attività catalitica e volatilità in condizioni realistiche.

Infine, come riferimento per i risultati ottenuti con il bagno di cloruri fusi, verrà utilizzato stagno metallico, già ben caratterizzato per le applicazioni in oggetto[10].

### 1.2.2 Materiali e metodi

La seguente tabella riassume il CAS e la marca dei sali utilizzati.

Tabella 6 CAS e la marca dei sali utilizzati

	CAS	Marca	Purezza
NaCl	7647-14-5	Carlo Erba	99-100%
KCl	7447-40-7	Merck	99.7-99.0%
CaCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	10035-04-8	Carlo Erba	99%
ZnCl <sub>2</sub>	7646-85-7	Merck	99.7-99.0%
MnCl <sub>2</sub>	7773-01-5	Thermo scientific	97%

Le miscele di cloruri sono state preparate, sciogliendo i sali in acqua, mescolando ed evaporando successivamente il solvente.

I punti di fusione sono stati effettuati sia attraverso calorimetria differenziale (Mettler Toledo DSC1), sia, quando necessario, attraverso ispezione visiva scaldando e raffreddando in un pallone di Pirex.

La volatilità delle miscele è stata investigata inserendo circa 1 g di sostanza in un crogiolo di allumina, a sua volta posizionato all'interno di un tubo di quarzo. Quindi, attraverso un forno tubolare, il sistema è stato scaldato fino a 830°C a 5°C/min, mantenuta alla temperatura massima per 60 min, con successivo raffreddamento sotto flusso di azoto a 10 Nml/min (vedere Figura 21 e Figura 22). La perdita di peso del campione è stata quindi valutata, confrontando con l'eutettico NaCl/KCl (50:50 mol:mol).

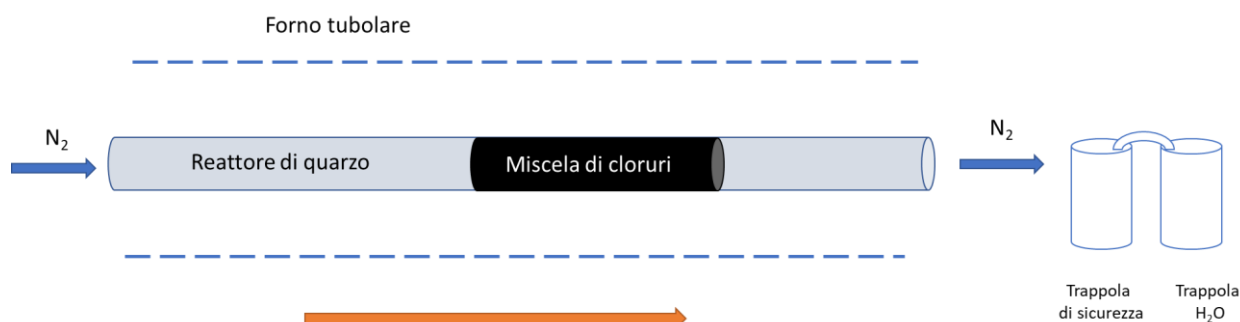


Figura 21 Schema del setup sperimentale utilizzato per determinare la volatilità delle miscele selezionate: tubo di quarzo, sistema scaldante (forno tubolare), flusso di azoto e trappole per la raccolta di H<sub>2</sub>O in uscita.

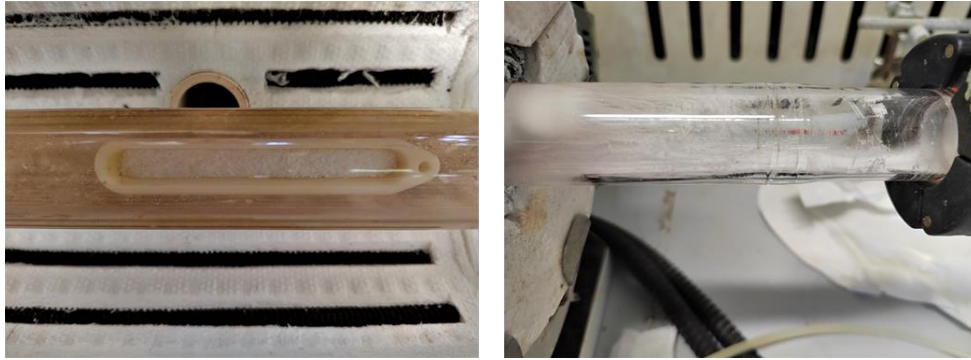


Figura 22 Setup sperimentale utilizzato per determinare la volatilità: da sinistra, crogiolo di allumina contenente la miscela ed inserita all'interno del tubo di quarzo. Il sistema è stato quindi scaldato alla temperatura di 850°C sotto flusso di azoto e nella figura a destra è possibile vedere parte della miscela volatile trasportata dal flusso.

### 1.2.3 Simulazione diagrammi di stato

Il sistema additivo Zn/Na/K//Cl è stato simulato attraverso un metodo semi-predittivo, già descritto in precedenti lavori[44], utilizzando per i coefficienti di attività i modelli sia "Wilson" che "NRTL". Le superfici di liquidus (temperature di inizio solidificazione) sono riportate in Figura 23.

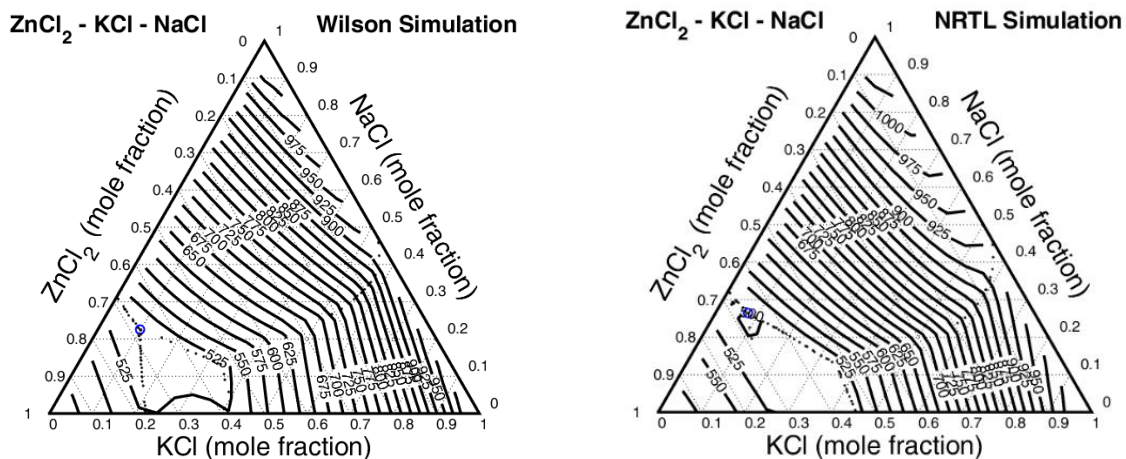


Figura 23 Superfici di liquidus simulate attraverso un metodo semi predittivo per sistema additivo Zn/Na/K//Cl; a sinistra utilizzando il modello per coefficienti di attività "Wilson", a destra la simulazione con quello "NRTL".

Confrontando con la letteratura scientifica[45], sono state selezionate due miscele da preparare e verificare sperimentalmente in questo lavoro (Tabella 7).

Tabella 7 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 <sub>2</sub> (%mol)	KCl(%mol)	NaCl(%mol)	Temp Liq. (K)	°C	Note	Identificativo miscela
0.6	0.2	0.2	<500		Letteratura[45]	I
0.68	0.10	0.23	497		Wilson	II
0.59	0.14	0.27	489		NRTL	III



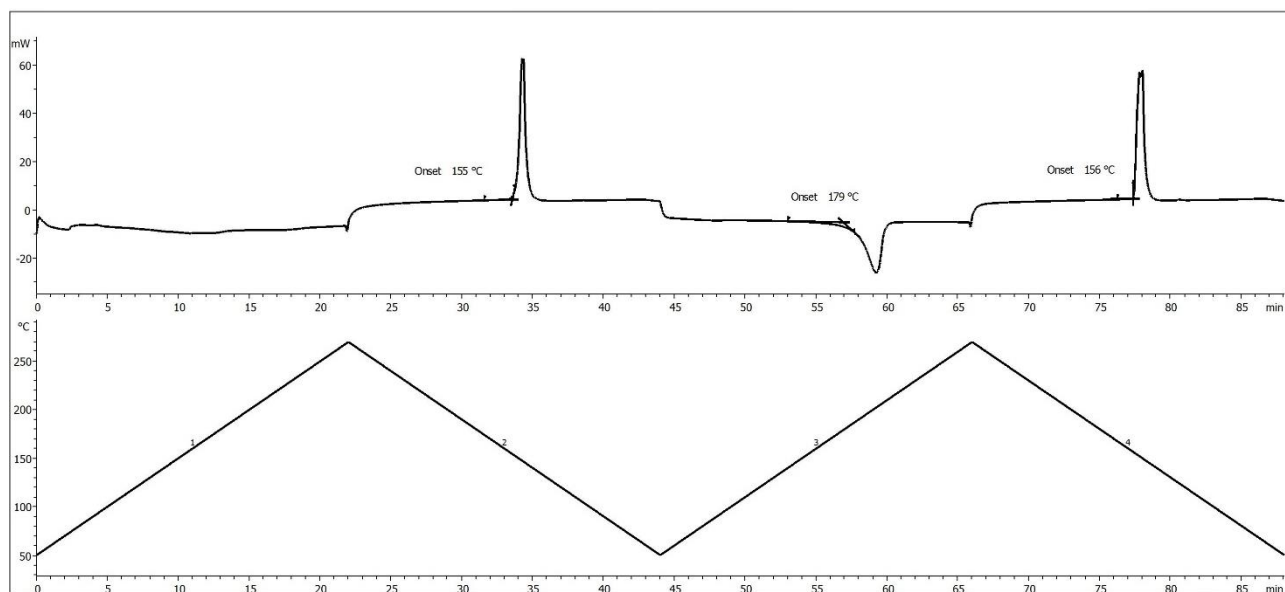


Figura 25 Analisi DSC della miscela II, con crogioli di alluminio da 100  $\mu$ l. Sopra l'andamento dell'heatflow rispetto al tempo, sotto le rampe di temperatura utilizzate. Carrier gas, azoto 40 Nml/min.

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 8 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

### 1.2.5 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[46], 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 9, mostrano che una riduzione della volatilità delle miscele diminuendo la percentuale di  $ZnCl_2$ , mentre l'aggiunta anche di  $CaCl_2$  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 9 Volatilità delle miscele analizzate

ZnCl <sub>2</sub> (fraz. mol)	KCl (fraz. mol)	NaCl (fraz. mol)	CaCl <sub>2</sub> (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

### 1.2.6 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[47]; questi modelli, hanno permesso di calcolare le principali proprietà termofisiche delle miscele a partire dai singoli componenti, alla composizione molare ed alla temperatura desiderata. Le densità sono state calcolate a partire da quelle dei singoli cloruri utilizzando le composizioni presenti nella Tabella 10.

Tabella 10 Miscele considerate per la valutazione della densità nello stato fuso

	Fraz. mol	ZnCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>
I	ZnCl <sub>2</sub> -KCl-NaCl	0.60	0.20	0.20		
III	ZnCl <sub>2</sub> -KCl-NaCl	0.67	0.10	0.23		
III	ZnCl <sub>2</sub> -KCl-NaCl-CaCl <sub>2</sub>	0.10	0.03	0.53	0.34	
miscela senza Zn	KCl-NaCl-CaCl <sub>2</sub>		0.33	0.34	0.33	
Quinaria 1	ZnCl <sub>2</sub> -KCl-NaCl-CaCl <sub>2</sub> +MnCl <sub>2</sub>	0.10	0.03	0.38	0.34	0.15
Quinaria 2	ZnCl <sub>2</sub> -KCl-NaCl-CaCl <sub>2</sub> +MnCl <sub>2</sub>	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/cm<sup>3</sup>[20]).

Precedentemente, si è evidenziata la proporzionalità tra la frazione di ZnCl<sub>2</sub> e la volatilità, dove la frazione molare massima accettabile di ZnCl<sub>2</sub> è di circa 0.1.

Comunque, come mostrato nella Figura 26, questo basso valore di  $ZnCl_2$  ridurrebbe però in maniera non accettabile la densità della miscela, il miglior compromesso sembra di utilizzare anche  $MnCl_2$  assieme al cloruro di zinco, come mostrato dagli andamenti mostrati nella Figura 27. In questo modo, si potranno comunque investigare gli eventuali effetti e vantaggi/svantaggi della presenza di  $ZnCl_2$ , e, allo stesso modo, lavorare con miscele che presentano dimostrati effetti catalitici [20], e permettono una buona segregazione e recupero dei prodotti carboniosi.

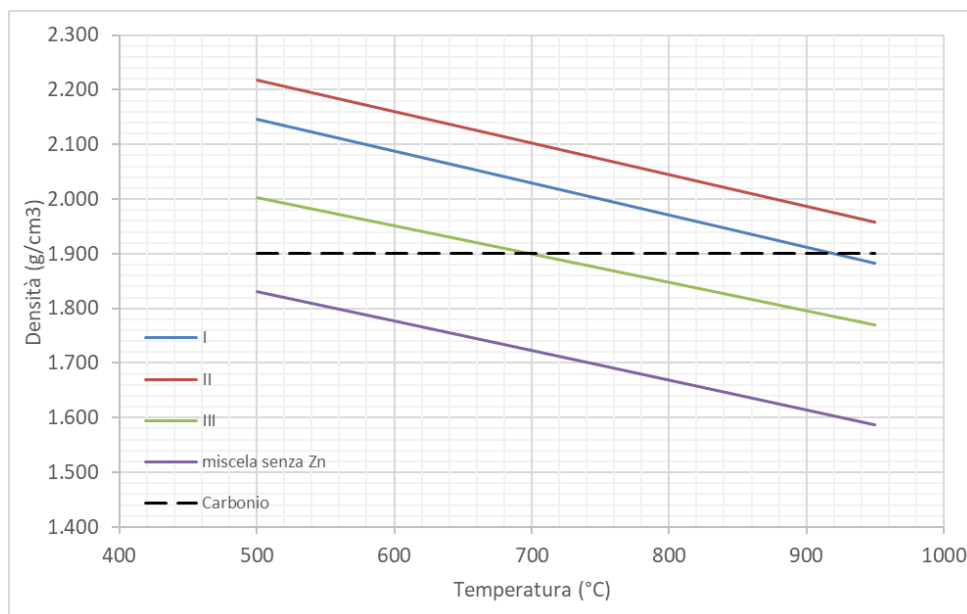


Figura 26 Densità stimata delle miscele selezionate in questo lavoro e riportate in Tabella 10, confrontata con quella media per i prodotti carboniosi prodotti (riga tratteggiata)

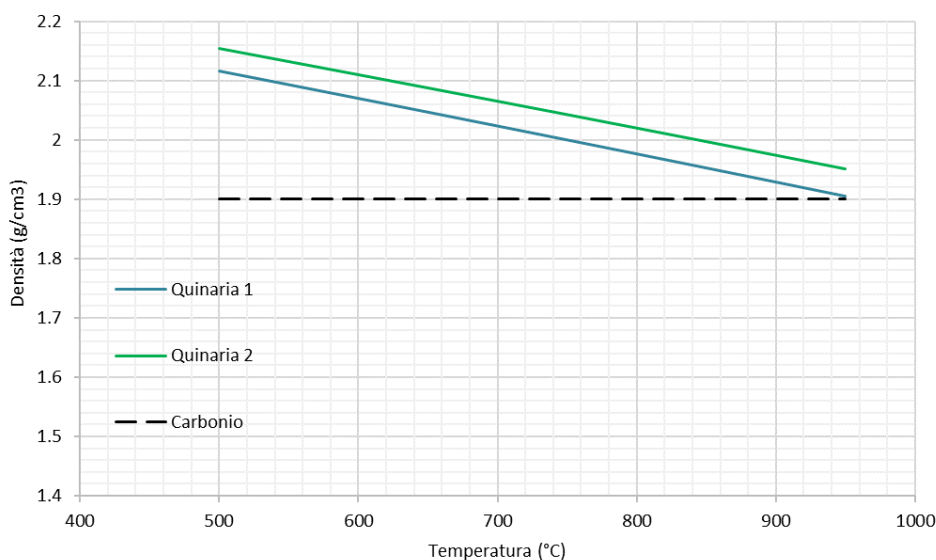


Figura 27 Densità stimata di miscele quinarie contenenti anche  $MnCl_2$  assieme al cloruro di zinco; questa aggiunta aumenta la loro densità rispetto a quella media dei prodotti carboniosi attesi (linea tratteggiata)

### 1.2.7 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:



La Tabella 11 mostra i valori dell'energia libera standard di formazione per i reagenti a 1000K e 1100K[48][49], e il risultante valore per le reazioni 1 e 2, le quali, evidentemente, risultano termodinamicamente sfavorite.

Tabella 11 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)		$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{KCl}(\text{l})$	$\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\Delta^\circ G_r(\text{Kj})(\text{Eq 1})$	$\Delta^\circ G_r(\text{Kj})(\text{Eq 2})$
1100		-396	-328.8	-1063	-209	177.58	386.58
1200		-396	-314.9	-1063	-217	141.71	358.71

### 1.2.8 Conclusioni

- Miscele contenenti  $\text{ZnCl}_2$  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  $\text{ZnCl}_2$  produce un incremento della volatilità della miscela.
- D'altro canto, l'aggiunta di  $\text{ZnCl}_2$  è positiva per aumentare la densità del bagno fuso.
- Il miglior compromesso risulta limitare la frazione molare di  $\text{ZnCl}_2$  a 0.1 ed inserire  $\text{MnCl}_2$  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/cm<sup>3</sup> 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  $\text{CO}_2$ .
- L'eventuale reattività della  $\text{CO}_2$  eventualmente presente con il metano dovrà anche essere valutata.

### 1.3 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 28), 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 29), ed è quindi incanalato nel reattore dal fondo, passando attraverso un diffusore in quarzo poroso.

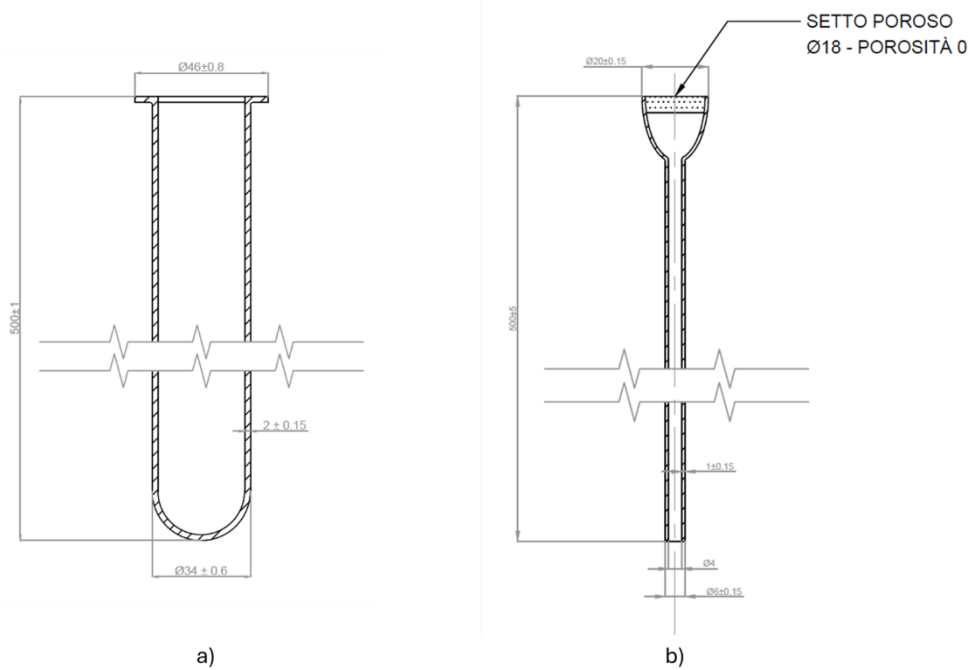


Figura 28 a) Schema del reattore con geometria n.1 con ingresso gas dall'alto b) Sparger utilizzato per la geometria

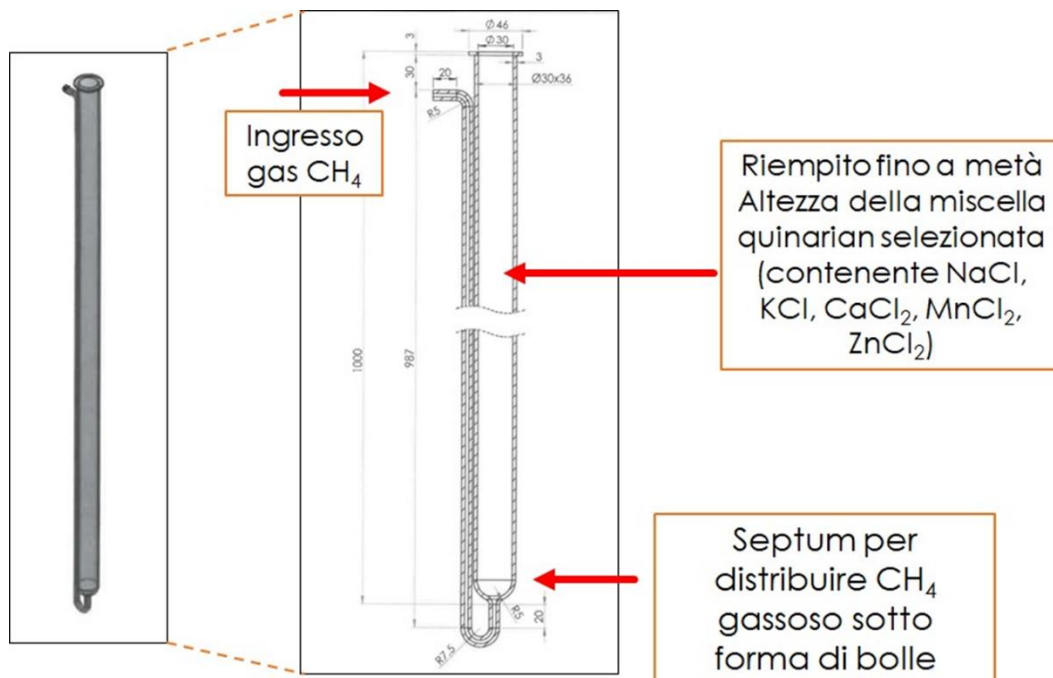


Figura 29 Schema del reattore con geometria n.2 con ingresso gas laterale e setto poroso in fondo dello stesso diametro

Table 7. Dimensioni dei reattori per la pirolisi del metano

Configurazione	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<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>): 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.

## 1.4 Bibliografia

1. Sánchez-Bastardo, N.; Schlögl, R.; Ruland, H. Methane Pyrolysis for Zero-Emission Hydrogen Production: A Potential Bridge Technology from Fossil Fuels to a Renewable and Sustainable Hydrogen Economy. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 11855–11881, doi:10.1021/acs.iecr.1c01679.
2. Abbas, H.F.; Wan Daud, W.M.A. Hydrogen production by methane decomposition: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 1160–1190, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.11.036.
3. Turquoise hydrogen, ENGIE Innovation. Available online: <https://innovation.engie.com/en/news/news/emerging-sustainable-technologies-2023/turquoise-hydrogen/29011> (accessed on Apr 14, 2025).
4. Devi, M.; Rawat, S. A comprehensive review of the pyrolysis process: From carbon nanomaterial synthesis to waste treatment. *Oxford Open Mater. Sci.* **2021**, *1*, doi:10.1093/oxfmat/itab014.
5. Brown, R.C. The role of pyrolysis and gasification in a carbon negative economy. *Processes* **2021**, *9*, doi:10.3390/pr9050882.
6. The hydrogen colour spectrum Available online: <https://www.nationalgrid.com/stories/energy-explained/hydrogen-colour-spectrum> (accessed on Sep 8, 2023).
7. Ajanovic, A.; Sayer, M.; Haas, R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 24136–24154, doi:10.1016/j.ijhydene.2022.02.094.

8. 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.
9. Fan, Z.; Weng, W.; Zhou, J.; Gu, D.; Xiao, W. Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review. *J. Energy Chem.* **2021**, *58*, 415–430, doi:10.1016/j.jechem.2020.10.049.
10. 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.
11. 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).
12. 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.
13. hazergroup.com.au | Commercialising the Hazer Process. Available online: <https://hazergroup.com.au/> (accessed on Apr 14, 2025).
14. “Monolith Raises More Than \$300 Million in Latest Funding Round Led by TPG Rise Climate, Decarbonization Partners” Available online: <https://monolith-corp.com/news/monolith-raises-more-than-300-million-in-latest-funding-round-led-by-tpg-rise-climate-decarbonization-partners> (accessed on Apr 14, 2025).
15. Homepage | Monolith Available online: <https://monolith-corp.com/> (accessed on Apr 14, 2025).
16. Innovative Processes for Climate-Smart Chemistry Available online: <https://report.basf.com/2021/en/shareholders/basf-on-the-capital-market/methane-pyrolysis.html> (accessed on Apr 14, 2025).
17. Panchenko, A.; Rieck, D.; Flick, D.; Hennig, G.; Bode, J.; Rosendorfer, K.; Fölsch, S. Clean Hydrogen from Methane Pyrolysis | Sauberer Wasserstoff aus Methanpyrolyse. *Chemie-Ingenieur-Technik* **2024**, *96*, 55–64, doi:10.1002/cite.202300117.
18. Innovation Award for Climate-Friendly Methane Cracking Available online: [https://www.kit.edu/kit/english/pi\\_2018\\_151\\_innovation-award-for-climate-friendly-methane-cracking.php](https://www.kit.edu/kit/english/pi_2018_151_innovation-award-for-climate-friendly-methane-cracking.php) (accessed on Apr 14, 2025).
19. Binary Chloride Salts as Catalysts for Methane to Hydrogen and Graphitic Powder Available online: [https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/review21/p182\\_mcfarland\\_2021\\_o-pdf.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/review21/p182_mcfarland_2021_o-pdf.pdf) (accessed on Apr 14, 2025).
20. Kang, D.; Rahimi, N.; Gordon, M.J.; Metiu, H.; McFarland, E.W. Catalytic methane pyrolysis in molten MnCl<sub>2</sub>-KCl. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *254*, 659–666, doi:10.1016/J.APCATB.2019.05.026.
21. 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.

22. Rahimi, N.; Kang, D.; Gelinas, J.; Menon, A.; Gordon, M.J.; Metiu, H.; McFarland, E.W. Solid carbon production and recovery from high temperature methane pyrolysis in bubble columns containing molten metals and molten salts. *Carbon N. Y.* **2019**, *151*, 181–191, doi:10.1016/j.carbon.2019.05.041.
23. 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.
24. 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.
25. 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.
26. Patzschke, C.F.; Parkinson, B.; Willis, J.J.; Nandi, P.; Love, A.M.; Raman, S.; Hellgardt, K. Co-Mn catalysts for H<sub>2</sub> production via methane pyrolysis in molten salts. *Chem. Eng. J.* **2021**, *414*, doi:10.1016/j.cej.2021.128730.
27. Ao, X.-Q.; Wang, H.; Wei, Y.-G.; Li, K.-Z.; Liu, M.-C. Reduction behavior of methane in alkali molten carbonates. *J. Fuel Chem. Technol.* **2008**, *36*, 455–461, doi:10.1016/S1872-5813(08)60028-6.
28. Parkinson, B.; Patzschke, C.F.; Nikolis, D.; Raman, S.; Hellgardt, K. Molten salt bubble columns for low-carbon hydrogen from CH<sub>4</sub> pyrolysis: Mass transfer and carbon formation mechanisms. *Chem. Eng. J.* **2021**, *417*, doi:10.1016/j.cej.2020.127407.
29. McConnachie, M.; Sheil, A.; Konarova, M.; Smart, S. Evaluation of heterogeneous metal-sulfide molten salt slurry systems for hydrogen production through methane pyrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, *49*, 981–991, doi:10.1016/j.ijhydene.2023.08.072.
30. McConnachie, M.; Konarova, M.; Smart, S. Literature review of the catalytic pyrolysis of methane for hydrogen and carbon production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**, *48*, 25660–25682, doi:10.1016/j.ijhydene.2023.03.123.
31. Wang, Z.-M.; Zhang, X.; Lei, J.-M.; Jin, K.-R.; Du-Wang; Tian, Z.-Y. Revisit the PAH and soot formation in high-temperature pyrolysis of methane. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2024**, *182*, doi:10.1016/j.jaap.2024.106668.
32. Leal Pérez, B.J.; Medrano Jiménez, J.A.; Bhardwaj, R.; Goetheer, E.; van Sint Annaland, M.; Gallucci, F. Methane pyrolysis in a molten gallium bubble column reactor for sustainable hydrogen production: Proof of concept & techno-economic assessment. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 4917–4935, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.11.079.
33. Compact Multifuel-Energy To Hydrogen converter Available online: <https://cordis.europa.eu/project/id/279075/reporting/it> (accessed on Apr 15, 2025).
34. Morico, B.; Salladini, A.; Palo, E.; Iaquaniello, G. Solar energy assisted membrane reactor for hydrogen production. *ChemEngineering* **2019**, *3*, 1–12, doi:10.3390/chemengineering3010009.
35. Bonenfant, D.; Mimeault, M.; Hausler, R. Determination of the structural features of distinct amines important for the absorption of CO<sub>2</sub> and regeneration in

- aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 3179–3184, doi:10.1021/ie020738k.
36. Bernhardsen, I.M.; Knuutila, H.K. A review of potential amine solvents for CO<sub>2</sub> absorption process: Absorption capacity, cyclic capacity and pK<sub>a</sub>. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2017**, 61, 27–48, doi:10.1016/j.ijggc.2017.03.021.
  37. Hack, J.; Maeda, N.; Meier, D.M. Review on CO<sub>2</sub> Capture Using Amine-Functionalized Materials. *ACS Omega* **2022**, 7, 39520–39530, doi:10.1021/acsomega.2c03385.
  38. Øi, L.E.; Hansen, P.M.; Henriksen, M. CO<sub>2</sub> Absorption Efficiency and Heat Consumption Measured at High Gas to Liquid Ratios in Laboratory Rig. In Proceedings of the Energy Procedia; 2017; Vol. 114, pp. 1273–1281.
  39. Kruizenga, A.M. *Corrosion mechanisms in chloride and carbonate salts - Report No. SAND2012-7594*; Livermore, CA;
  40. 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.
  41. Judith Vidal, A.K. Molten Salt Technology Available online: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1378067> (accessed on Sep 29, 2023).
  42. 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).
  43. 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.
  44. Tripi, V.; Sau, S.; Tizzoni, A.C.; Mansi, E.; Spadoni, A.; Corsaro, N.; D'Ottavi, C.; Capocelli, M.; Licocchia, 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.
  45. Robelin, C.; Chartrand, P. Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl + KCl + MgCl<sub>2</sub> + CaCl<sub>2</sub> + ZnCl<sub>2</sub>) system. *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, 43, 377–391, doi:10.1016/j.jct.2010.10.013.
  46. Judith Vidal, A.K. *CSP Gen 3 Roadmap-Molten Salt Technology-SAND2016-8201PE*; 2016;
  47. S. Sau, A.C. Tizzoni, A. Spadoni, N. Corsaro, E. Mansi, T.D. *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-Report RdS/PTR(2020)/255*; 2020;
  48. Lide, D.R. *CRC handbook of chemistry and physics. Vol. 85*; Press, C., Ed.; 2004;
  49. NIST CHEMISTRY WEBBOOK Available online: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C584087&Units=SI&Mask=2#Thermo-Condensed>.