

Ricerca di Sistema elettrico



Studio sperimentale su scala di laboratorio del processo di
pirolisi del biogas/biometano (LA1.6)

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

Indice

1.1	Prove di pirolisi	6
1.1.1	Descrizione setup sperimentale prove di pirolisi	6
1.1.2	Ottimizzazione sottosistemi del setup sperimentale	9
1.1.3	Risultati campagna sperimentale	10
1.1.3.1	Test A: reattore geometria #1 – metano	11
1.1.3.2	Test B: reattore geometria #1 – metano	15
1.1.3.2.1	Caratterizzazione sottoprodotti gassosi e liquidi delle prove di pirolisi del metano ad alte temperature	17
1.1.3.3	Test C: reattore geometria #2 - biogas	19
1.1.3.4	Test D: reattore geometria #2 -pirolisi del metano	22
1.1.4	Presenza sottoprodotti solidi da riduzione dei cationi	25
1.1.5	Conclusioni sulle prove di pirolisi	26
1.2	Prove di corrosione	27
1.3	Bibliografia	34

Indice delle figure

Figura 1 - Schema sistema per le prove di pirolisi	7
Figura 2 - Posizionamento del reattore geometria#1 all'interno del setup sperimentale	7
Figura 3 - Posizionamento del reattore geometria#2 all'interno del setup sperimentale	8
Figura 4 - Sistema sperimentale assemblato seguendo lo schema di Figura 1.....	9
Figura 5 - Schema di posizionamento dei misuratori e regolatori di flusso a monte del reattore. Se viene utilizzata la geometria#1, l'inerte o i gas reagenti vengono erogati attraverso "Uscita 1" mentre "Uscita 2" rimane chiusa. La geometria#2 presenta invece due possibili ingressi per i gas: inerte o gas reagenti che passano all'interno del fuso attraverso il tubo laterale (Uscita 1) e gas inertizzante che, quando serve, passa nella zona del tappo utilizzando Uscita 2.	10
Figura 6 - Test A: pirolisi del metano con reattore geometria #1. In figura, da sinistra a destra, sono mostrate le immagini del reattore appena inserito con la miscela di sali caricata, il forno a temperatura dalla cui finestra di quarzo è possibile distinguere la sagoma dello sparger e del flusso di gas all'interno del sale fuso, e il reattore raffreddato lentamente e danneggiato alla fine della prova.	12
Figura 7 - Test A1 - grafico dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del metano alle diverse temperature	13
Figura 8 - Test A1 , zoom dell'evoluzione della concentrazione dell'idrogeno prodotto e della temperatura in funzione del tempo della prova.	13
Figura 9 - Test A2 , 800°C, evoluzione del metano in uscita e dell'idrogeno prodotto nel tempo.	14
Figura 10 - Test A2 , 800°C, cromatogramma ottenuto sulla colonna ppu del microGC posizionato all'uscita del reattore, che mostra la presenza di etano, etilene ed acetilene come prodotti di reazione.....	14
Figura 11 - Test A1 e A2: pirolisi del metano con reattore geometria #1 - fasi post reazione di lavaggio del reattore e recupero per filtrazione dei prodotti carboniosi.....	15
Figura 12 - Immagini rappresentative del test B con il reattore geometria#1: da sinistra, la finestra di quarzo del forno a 900°C in cui si vede il fondo del reattore con lo sparger immerso nel sale, il tappo fuoriuscito a causa dell'occlusione del tubo nella parte superiore e il reattore ormai freddo a fine test, in cui si distingue la parte di prodotti solidi carboniosi sopra il livello del sale ormai congelato.	16
Figura 13 - Test B - grafico dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del metano alle diverse temperature	17
Figura 14 - Cromatogramma del GC per prove di pirolisi del metano a 900°C: è possibile osservare ulteriori picchi che mostrano la presenza di sottoprodotti quali etano, etilene e acetilene.	18
Figura 15 - Cromatogramma ottenuto mediante GC-MS dal lavaggio con circa 200ml di cicloesano del tappo del reattore dopo il test B. I picchi sono stati assegnati attraverso l'analisi dei rispettivi spettri di massa e il confronto con il database presente sulla libreria NIST.	19

Figura 16 - Test C1 - grafico dell'evoluzione della CO ₂ e del metano in uscita dalla pirolisi del biogas a 500°C. Il complemento a 100 è l'azoto ancora presente nei volumi vuoti a valle del reattore.	20
Figura 17 - Test C2 - grafico dell'evoluzione della CO ₂ e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del biogas alle diverse temperature. Il complemento a 100 è l'azoto ancora presente nei volumi vuoti a valle del reattore.	21
Figura 18 - Test C2 , evoluzione della concentrazione dell'idrogeno prodotto e della temperatura in funzione del tempo della prova e della temperatura.....	21
Figura 19 Rimozione del tappo dovuta all'occlusione della linea in uscita del gas, durante il test C2.....	22
Figura 20 Test D - Altezza indicativa del bagno di sali fusi a 800°C.	23
Figura 21 - Test D - grafico dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del metano alle diverse temperature; la linea nera tratteggiata rappresenta la variazione del flusso di CH ₄ in ingresso.	24
Figura 22 - Test D - zoom dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto alle diverse temperature; la linea nera tratteggiata rappresenta la variazione del flusso di CH ₄ in ingresso.	24
Figura 23 - Test D: verifica produzione idrocarburi non condensabili. Solo ad 800°C, si misurano quantità rilevabili di etano, etilene ed acetilene.	25
Figura 24 - Analisi DSC del carbonio prodotto dopo filtraggio con acqua e lavaggio con cicloesano. La quantità di zinco metallico presente si può stimare come una parte su 10000 rispetto alle moli di zinco cloruro iniziale presente nella miscela.	26
Figura 25 - Preparazione miscela quinquaria per prove corrosione. Dopo le pesate, i cinque sali sono disciolti in acqua, mescolati ed il solvente lentamente evaporato.	29
Figura 26 - Foto dei provini utilizzati per le prove di corrosione, suddivisi per tipo di acciaio, e i contenitori di allumina con tappo nei quali vengono inseriti.	29
Figura 27 - Particolare del setup di corrosione: schema del forno e della storta inserita (a sinistra), foto della storta e del suo coperchio a tenuta ermetica (a destra).	30
Figura 28 - Foto del setup di corrosione: a sinistra, i provini inseriti nella storta (sono evidenziati nei riquadri rossi la suddivisione per i tre campionamenti successivi); a destra, il forno aperto con la storta inserita e chiusa ermeticamente e l'azoto collegato in entrata e in uscita.	30
Figura 29 - Schermata di controllo remoto del setup della corrosione. A sinistra, situazione in assenza di cloro, a destra, simulazione del segnale di allarme in caso di rilevazione di questo gas.	31
Figura 30 - Foto che evidenziano i danni provocati dalla volatilità della miscela di sale fuoriuscito dai crogioli: si osservano parti corrose e danneggiate e il sale uscito dall'interno dei crogioli	32
Figura 31 - Foto che evidenziano la fessurazione della storta a seguito di corrosione.....	32
Figura 32 - Setup di corrosione riempito e pronto per il terzo campionamento (a sinistra); la storta riparata in cui è stato inserito un ulteriore vassoio di contenimento in Inconel 601 (a destra).....	33
Figura 33 - Apertura della storta alla fine del terzo ed ultimo campionamento.....	34

Indice delle tabelle

Tabella 1 - Elenco dei materiali utilizzati in questo lavoro, insieme al loro numero CAS e al produttore	6
Tabella 2 - Lista delle prove sperimentali effettuate, con i reagenti, le temperature ed i flussi utilizzati.....	10
Tabella 3 - Condizioni sperimentali test A1 pirolisi del metano con il reattore geometria#1	11
Tabella 4 - Condizioni sperimentali test A2 pirolisi del metano con il reattore geometria#1 ...	13
Tabella 5 - Condizioni sperimentali test B pirolisi del metano con il reattore geometria#1	15
Tabella 6 - Condizioni sperimentali per il test C1 pirolisi del biogas con il reattore geometria#2	19
Tabella 7 - Condizioni sperimentali per il test C2 pirolisi del biogas con il reattore geometria#2	20
Tabella 8 - Condizioni sperimentali test D pirolisi del metano con il reattore geometria#2....	22
Tabella 9 - Riassunto dati letteratura riguardo test di corrosione effettuati in atmosfera inerte e a temperature maggiori o uguali 700°C, fra leghe metalliche e miscele di cloruri fusi.....	27
Tabella 10 - Composizione percentuale in peso della lega C-276	28
Tabella 11 - Composizione percentuale in peso della lega Hastelloy X.....	28

ALLEGATO TECNICO

1.1 Prove di pirolisi

1.1.1 Descrizione setup sperimentale prove di pirolisi

L'elenco dei materiali utilizzati in questo lavoro, insieme al loro numero CAS e al produttore, è riportato nella Tabella 1.

Tabella 1 - Elenco dei materiali utilizzati in questo lavoro, insieme al loro numero CAS e al produttore

Nome IUPAC	Formula	Numero CAS	Marca
Cloruro di sodio	NaCl	7647-14-5	VWR
Cloruro di potassio	KCl	7447-40-7	VWR
Cloruro di calcio	CaCl ₂	10043-52-4	VWR
Cloruro di zinco	ZnCl ₂	7646-85-7	Thermo Scientific
Dicloruro di magnesio	MgCl ₂	777-01-5	Thermo Scientific
Cicloesano	C ₆ H ₁₂	110-82-7	PanReac AppliChem
Diossido di carbonio	CO ₂	124-38-9	Air Liquide
Metano	CH ₄	74-82-8	SIAD
Azoto	N ₂	7727-37-9	SIAD

Le tecniche analitiche utilizzate in questo lavoro per determinare i costituenti dei prodotti di reazione sono:

- Gas Cromatografia (GC)

I prodotti gassosi in uscita dal reattore sono stati analizzati mediante un microGC Varian 4900, equipaggiato con due colonne in parallelo: una MS 5A (utilizzata per identificare e quantificare l'idrogeno) e una poraplotQ (ppu), utilizzata per la misurazione di metano e biossido di carbonio, e per l'identificazione qualitativa di idrocarburi non condensabili. All'uscita di entrambe le colonne è posizionato un rivelatore di tipo TCD.

- Gas Cromatografia /spettrometria di massa (GC/MS)

I prodotti di reazione condensabili a temperatura ambiente, e/o solubili nella trappola con cicloesano, sono stati analizzati con un gas cromatografo (Agilent 7890A), equipaggiato con una colonna HP MS5 (30m), e accoppiato ad uno spettrometro di massa (Quadrupolo, Agilent 5973N). Le condizioni analitiche utilizzate seguono le note applicative della Agilent per la determinazione di PAH (idrocarburi policiclici aromatici) [1][2].

- Calorimetria differenziale (DSC)

L'analisi calorimetrica dei campioni solidi è stata effettuata mediante uno strumento Mettler Toledo, modello DSC1, utilizzando crogioli di alluminio da 100µl.

Il sistema sperimentale utilizzato è descritto e schematizzato nella Figura 1. Il flusso dei gas in ingresso è stato regolato e misurato con flussimetri di marca Bronkhorst, controllati da software Flowview. Il flusso effettivo per ogni prova è dipeso dalle perdite di carico presenti in quel momento.

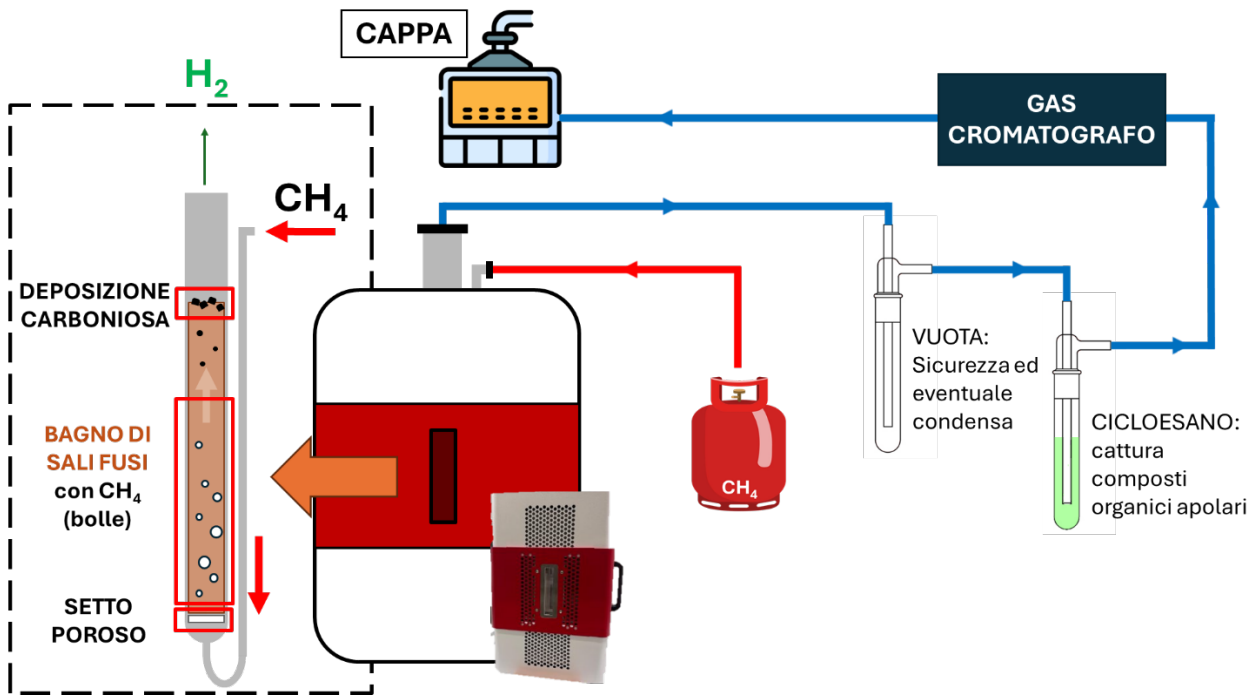
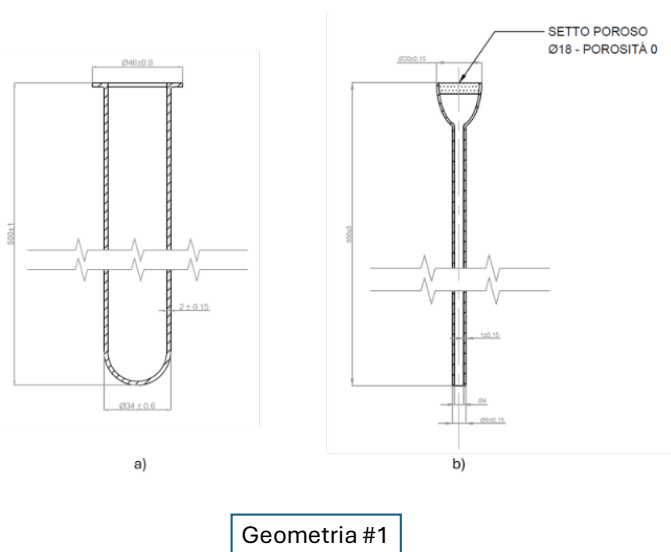


Figura 1 - Schema sistema per le prove di pirolisi

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



Geometria #1

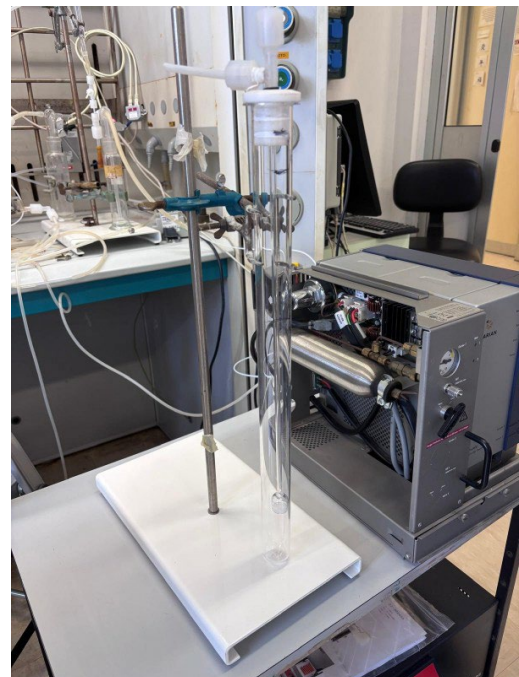


Figura 2 - Posizionamento del reattore geometria#1 all'interno del setup sperimentale

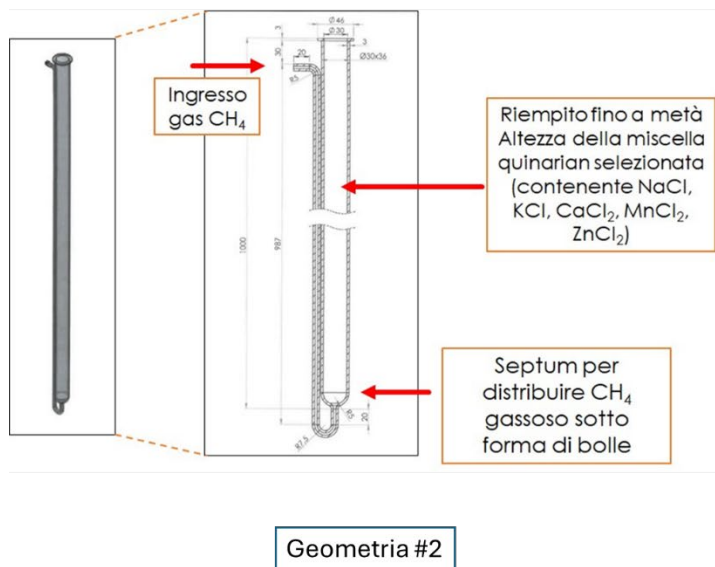


Figura 3 - Posizionamento del reattore geometria#2 all'interno del setup sperimentale

La miscela di sali utilizzati nel reattore per la campagna sperimentale di test di pirolisi del metano e del biogas, è la miscela quinary NaCl, KCl, CaCl₂, ZnCl₂ e MnCl₂ (frazione molare 0,33/0,03/0,34/0,1/0,2) selezionata nella precedente linea di attività LA 1.5. La quantità necessaria di quinario è preparata mescolando, secondo la stechiometria, le polveri di sali singoli, e macinando in un mortaio la miscela così ottenuta. Successivamente il sale è inserito nel reattore in maniera da permetterne la completa fusione.

L'ingresso e l'uscita dal reattore avvengono attraverso delle linee inserite in un tappo di Teflon. Dopo il reattore sono posizionate due trappole in vetro Pyrex, una vuota e l'altra contenente circa 200ml di cicloesano. Il gas uscente dalle trappole è analizzato da un gas cromatografo, ed è infine incanalato sotto la cappa aspirante. Una foto del sistema assemblato è mostrata nella Figura 6.

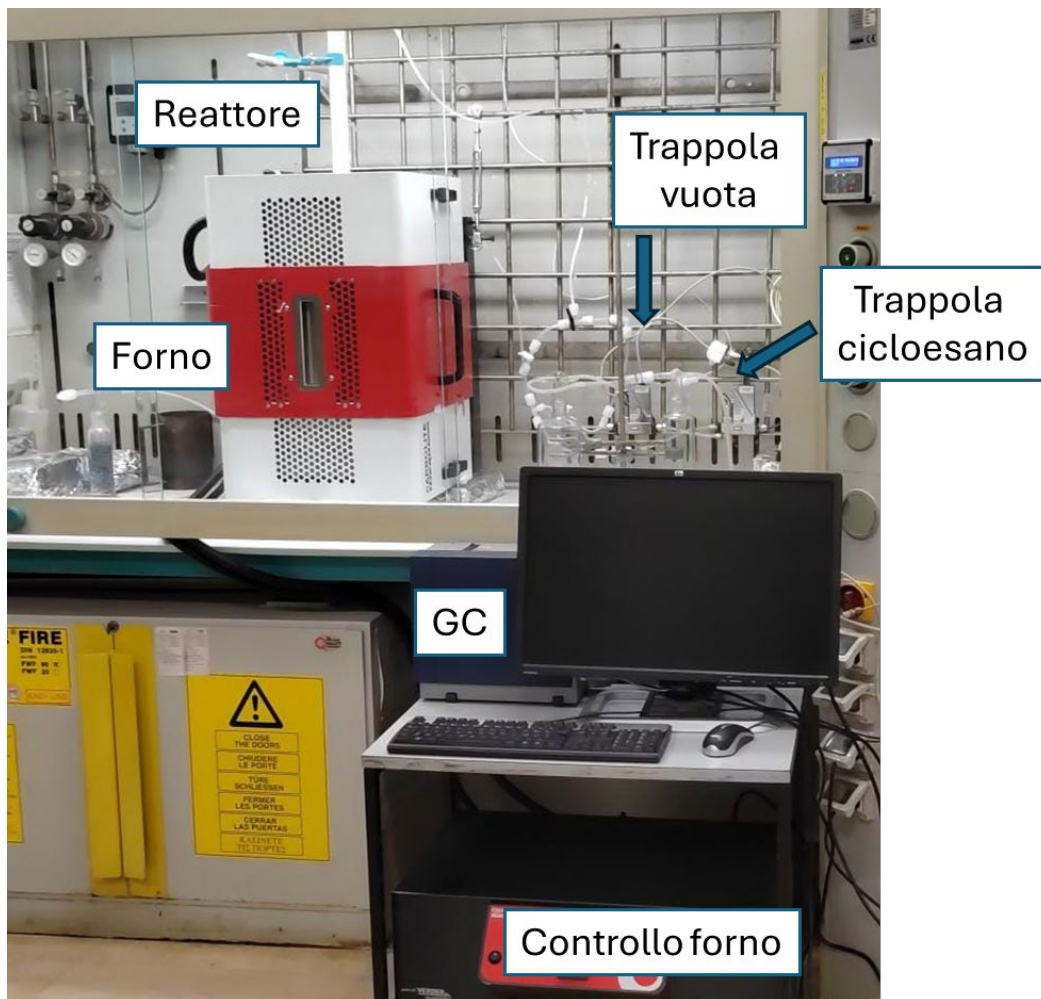


Figura 4 - Sistema sperimentale assemblato seguendo lo schema di Figura 1.

1.1.2 Ottimizzazione sottosistemi del setup sperimentale

Il setup sperimentale è stato testato in ogni sottosistema per verificare e mettere a punto le condizioni operative.

I flussi di gas in ingresso sono stati misurati e regolati attraverso appositi misuratori. Questi strumenti sono stati predisposti in maniera da effettuare le procedure sia di pre e post reazione che dei test sperimentali. Lo schema di posizionamento è mostrato in Figura 5.

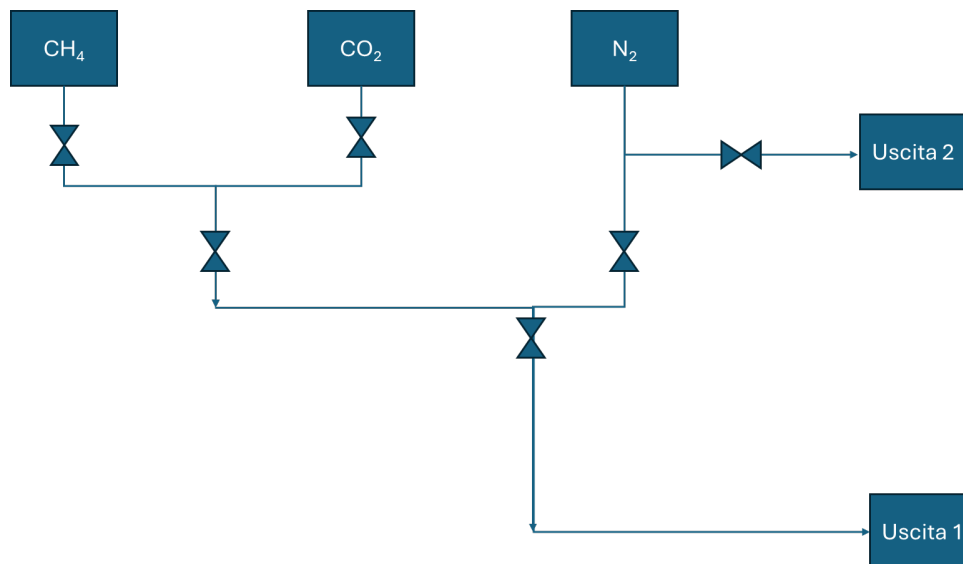


Figura 5 – Schema di posizionamento dei misuratori e regolatori di flusso a monte del reattore. Se viene utilizzata la geometria#1, l’inerte o i gas reagenti vengono erogati attraverso “Uscita 1” mentre “Uscita 2” rimane chiusa. La geometria#2 presenta invece due possibili ingressi per i gas: inerte o gas reagenti che passano all’interno del fuso attraverso il tubo laterale (Uscita 1) e gas inertizzante che, quando serve, passa nella zona del tappo utilizzando Uscita 2.

Le prove di tenuta del reattore e delle linee sono effettuate a temperatura ambiente dopo avere inserito i sali in forma di polvere nel reattore ed il cicloesano in trappola 2 della Figura 1. Per questo riscontro, un flusso preciso di N₂ di 20 Nml/min è erogato come ingresso, e il mantenimento di questo valore è verificato attraverso un altro flussimetro posizionato all’uscita del sistema sperimentale.

All’uscita della trappola con il cicloesano è posizionata una valvola a T (Figura 1) che permette il campionamento e l’analisi attraverso il gas cromatografo. Per massimizzare l’accuratezza di questa misurazione lo strumento è stato calibrato per ogni test, cercando di riprodurre il più possibile i flussi e le composizioni dei gas prodotti.

1.1.3 Risultati campagna sperimentale

Prima di iniziare le prove sperimentali, è necessario rimuovere l’umidità dalla miscela di cloruri, e quindi il reattore è scaldato fino a 300°C, ad una velocità di 1°C/min e in presenza di un flusso continuo di azoto (30 Nml/min). Una volta rimossa l’acqua, la temperatura, sempre ad 1°C/min, è aumentata fino alla temperatura corrispondente al primo test di pirolisi. Attraverso la finestra in quarzo è possibile verificare che la completa fusione del quinario avviene nell’intervallo 425-450°C, dove la temperatura è evidentemente quella della parete del forno.

Le prove effettuate sono riassunte nella Tabella 2, in tutti i casi solo i reagenti (metano o biogas) sono introdotti nel reattore durante il test di pirolisi, mentre il flusso di azoto era azzerato.

Tabella 2 - Lista delle prove sperimentali effettuate, con i reagenti, le temperature ed i flussi utilizzati

TEST ID	CH ₄ flusso [Nml/min]	CO ₂ flusso [Nml/min]	Temperatura [°C]	Geometria Reattore
A1	32	0	600-700-800	#1
A2	32	0	800	#1
B	25	0	800-900	#1

C1	30	30	500	#2
C2	50	50	600-700	#2
D	68-51-34	0	600-700-800	#2

1.1.3.1 Test A: reattore geometria #1 – metano

Il reattore con la geometria#1 è stato inizialmente riempito con la miscela di sali precedentemente preparata, assicurando una distribuzione omogenea del materiale. Successivamente, è stato inserito nel forno e riscaldato lentamente a 2°C/min, sotto un flusso costante di azoto, portandolo alla temperatura di lavoro desiderata (Figura 6). Una volta raggiunta la temperatura target, è stato interrotto il flusso di azoto e, al suo posto, è stato introdotto metano con un flusso costante di 32 Nml/min.

La prova è stata quindi condotta a tre diverse temperature, 600, 800 e 900 °C, e ciascuna isoterma è stata prolungata fino al raggiungimento di risultati stabili ottenuti dal gascromatografo (GC). Le condizioni sperimentali utilizzate in questo primo test A sono dettagliate in Tabella 3.

Tabella 3 –Condizioni sperimentali **test A1** pirolisi del metano con il reattore geometria#1

Temperatura[°C]	CH₄ flusso in entrata [Nml/min]	CO₂ flusso in entrata [Nml/min]	H₂ Prodotto [%v/v]	CH₄ in uscita [%v/v]	Durata TEST
600	32	0	0.0255	70.1	3h 24min
700	32	0	0.0232	75.8	8min
800	32	0	5.61	82.3	1h 7min

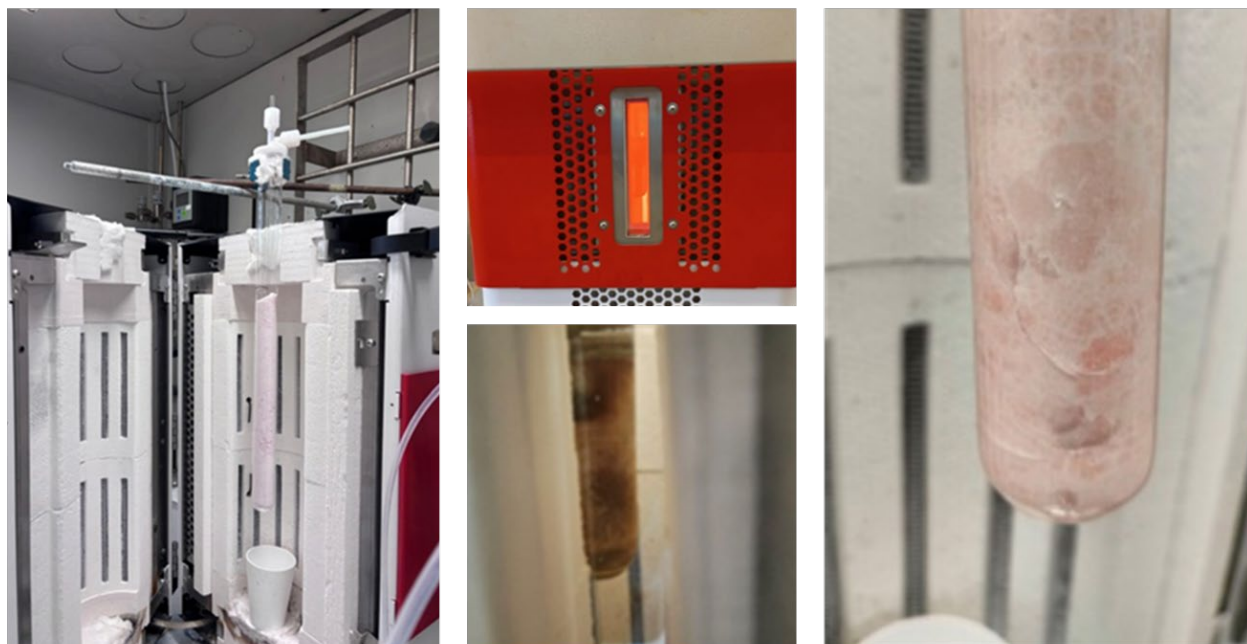


Figura 6 – Test A: pirolisi del metano con reattore geometria #1. In figura, da sinistra a destra, sono mostrate le immagini del reattore appena inserito con la miscela di sali caricata, il forno a temperatura dalla cui finestra di quarzo è possibile distinguere la sagoma dello sparger e del flusso di gas all'interno del sale fuso, e il reattore raffreddato lentamente e danneggiato alla fine della prova.

L'evoluzione dei gas in uscita ed in particolare dell'idrogeno, alle tre diverse temperature, è stata misurata e analizzata. I risultati sono riportati nelle figure seguenti. **In queste figure ed in tutte quelle seguenti le temperature di transizione fra quelle di reazione sono state approssimate con delle linee rette, corrispondenti alla velocità di riscaldamento o raffreddamento utilizzata (1 °C/min). Le temperature riportate sono quelle della parete interna della fornace tubolare.**

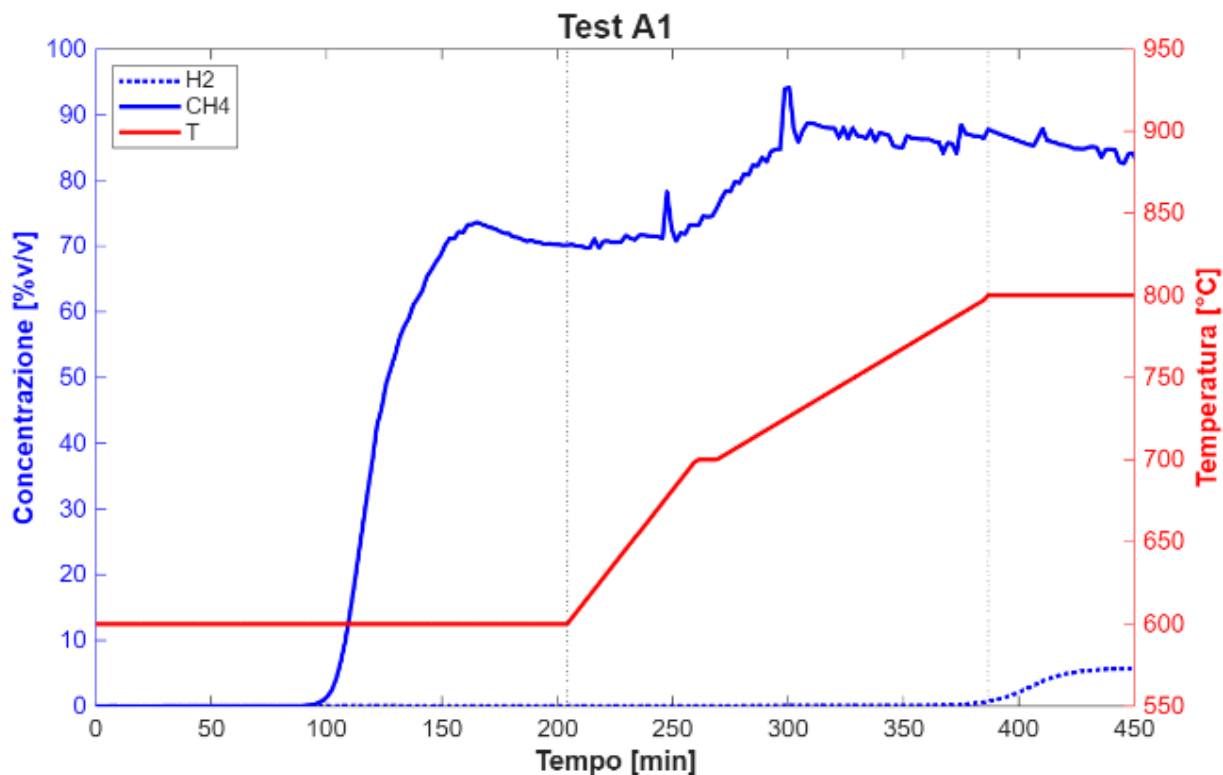


Figura 7 - **Test A1**- grafico dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del metano alle diverse temperature

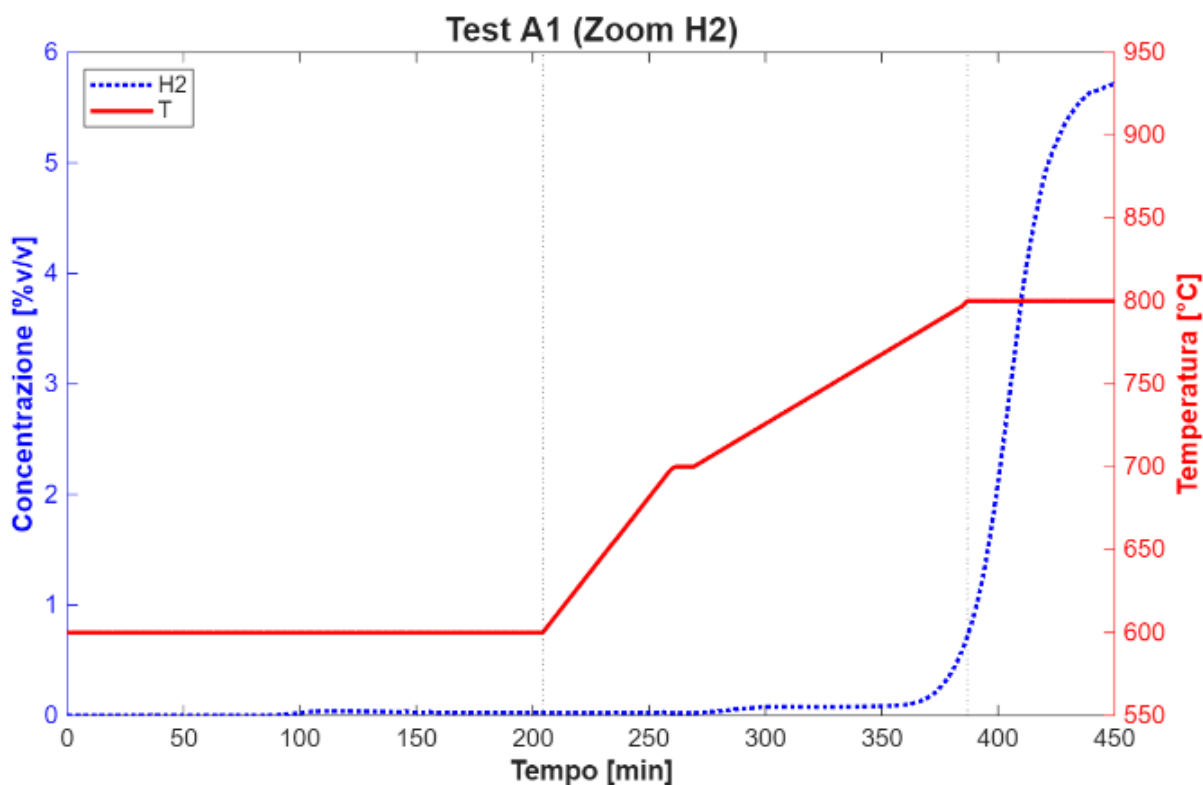


Figura 8 - **Test A1**, zoom dell'evoluzione della concentrazione dell'idrogeno prodotto e della temperatura in funzione del tempo della prova.

La prova è stata quindi ripetuta alla temperatura di 800°C, mantenendo le stesse condizioni sperimentali (Tabella 4); questo test è stato fatto durare più a lungo per raggiungere la stabilità e validare i dati precedentemente ottenuti con il test A1.

Tabella 4 - Condizioni sperimentali **test A2** pirolisi del metano con il reattore geometria#1

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

L'evoluzione dell'idrogeno prodotto e del metano in uscita sono riportati in Figura 9. Oltre al metano, è stato possibile rilevare tracce di etano, etilene ed acetilene, come mostrato nella Figura 10. I picchi sono stati assegnati utilizzando le "application notes" la colonna ppu[3]. La presenza del picco di aria è dovuta ad un incompleto lavaggio dei volumi vuoti dopo il reattore.

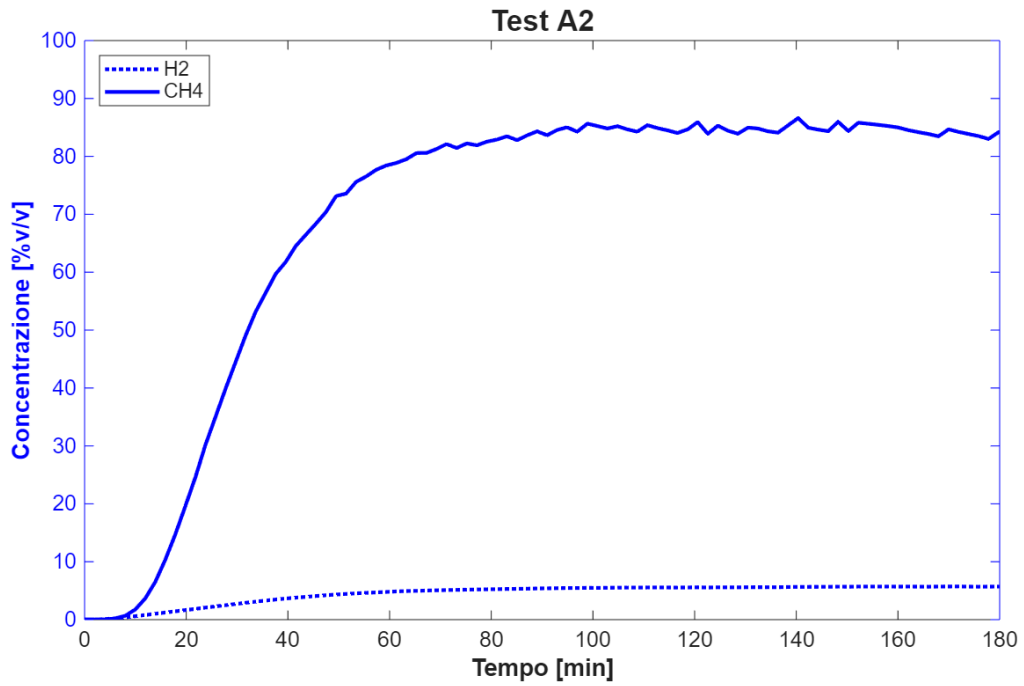


Figura 9 - **Test A2**, 800°C, evoluzione del metano in uscita e dell'idrogeno prodotto nel tempo.

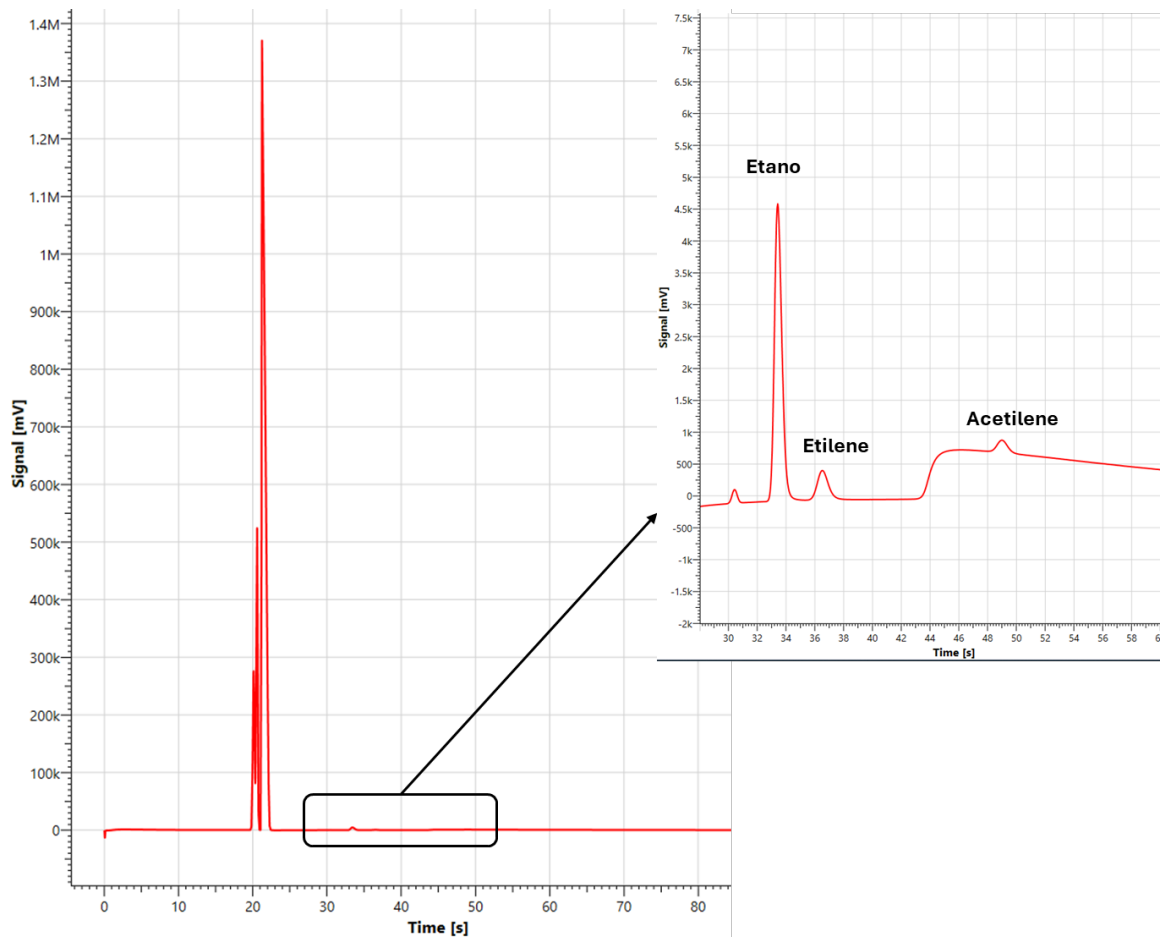


Figura 10 - **Test A2**, 800°C, cromatogramma ottenuto sulla colonna ppu del microGC posizionato all'uscita del reattore, che mostra la presenza di etano, etilene ed acetilene come prodotti di reazione

Dopo aver terminato le prove, la temperatura del reattore è stata ridotta lentamente a 0.1°C/min in modo che il sale fuso si solidificasse, cercando di non creare fratture nel quarzo.

Nonostante questo, alla fine dei test, una volta riaperto il forno, si sono osservate delle crepe nella parte inferiore nel reattore, che hanno reso lo stesso inutilizzabile per le prove successive (Figura 6).

Il reattore è stato quindi lavato con acqua distillata per sciogliere la miscela di cloruri e il carbonio prodotto è stato quindi separato mediante filtrazione e consegnato a UCBM per la successiva caratterizzazione all'interno della LA 1.10, come mostrato in Figura 11.



Figura 11 – Test A1 e A2: pirolisi del metano con reattore geometria #1 – fasi post reazione di lavaggio del reattore e recupero per filtrazione dei prodotti carboniosi

1.1.3.2 Test B: reattore geometria #1 – metano

La Tabella 5 mostra le condizioni operative del secondo test di pirolisi. In questo secondo esperimento è stata sempre utilizzata la prima geometria#1 del reattore, ma la temperatura è stata aumentata a 900°C.

Tabella 5 - Condizioni sperimentali **test B** pirolisi del metano con il reattore geometria#1

Temperatura forno[°C]	CH ₄ flusso in entrata [NmL/min]	CO ₂ flusso in entrata [NmL/min]	H ₂ Prodotto [%v/v]	CH ₄ in uscita [%v/v]	Durata TEST	Note
800	25	0	8.31	59.7	5h 35min	I risultati ottenuti sono diversi rispetto al Test A, poiché la calibrazione usata è per flusso CH ₄ 32ml/min.

900	25	0	37.1	48.8	2h 10min	Fluttuazione legata all'occlusione del circuito
-----	----	---	------	------	----------	---

Sebbene una temperatura più elevata favorisca una maggiore produzione di idrogeno, si è anche rilevato un drastico aumento dell'evaporazione dei sali nella zona di reazione, con successiva ricondensazione in zone più fredde del sistema sperimentale. Questo ha causato il distacco del tappo del reattore nella parte superiore, dovuta all'occlusione di un tubo nella sezione superiore del reattore e il conseguente distacco del tappo per pressione (Figura 12). La prova è stata quindi interrotta e il reattore raffreddato lentamente a $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Figura 12 - Immagini rappresentative del test B con il reattore geometria#1: da sinistra, la finestra di quarzo del forno a 900°C in cui si vede il fondo del reattore con lo sparger immerso nel sale, il tappo fuoriuscito a causa dell'occlusione del tubo nella parte superiore e il reattore ormai freddo a fine test, in cui si distingue la parte di prodotti solidi carboniosi sopra il livello del sale ormai congelato.

La produzione di idrogeno a due temperature diverse è rappresentata nella Figura 13. Come si può notare, a $T=800^{\circ}\text{C}$, l'idrogeno prodotto raggiunge uno stato stazionario nel tempo, mentre a $T=900^{\circ}\text{C}$ tale comportamento non si osserva. In realtà, è stato necessario un tempo di circa tre ore per raggiungere la stabilità. Tuttavia, a causa dell'occlusione verificatasi nel collo del

reattore, il flusso in ingresso del metano ha subito delle oscillazioni che hanno impedito l'evoluzione stabile dell'idrogeno.

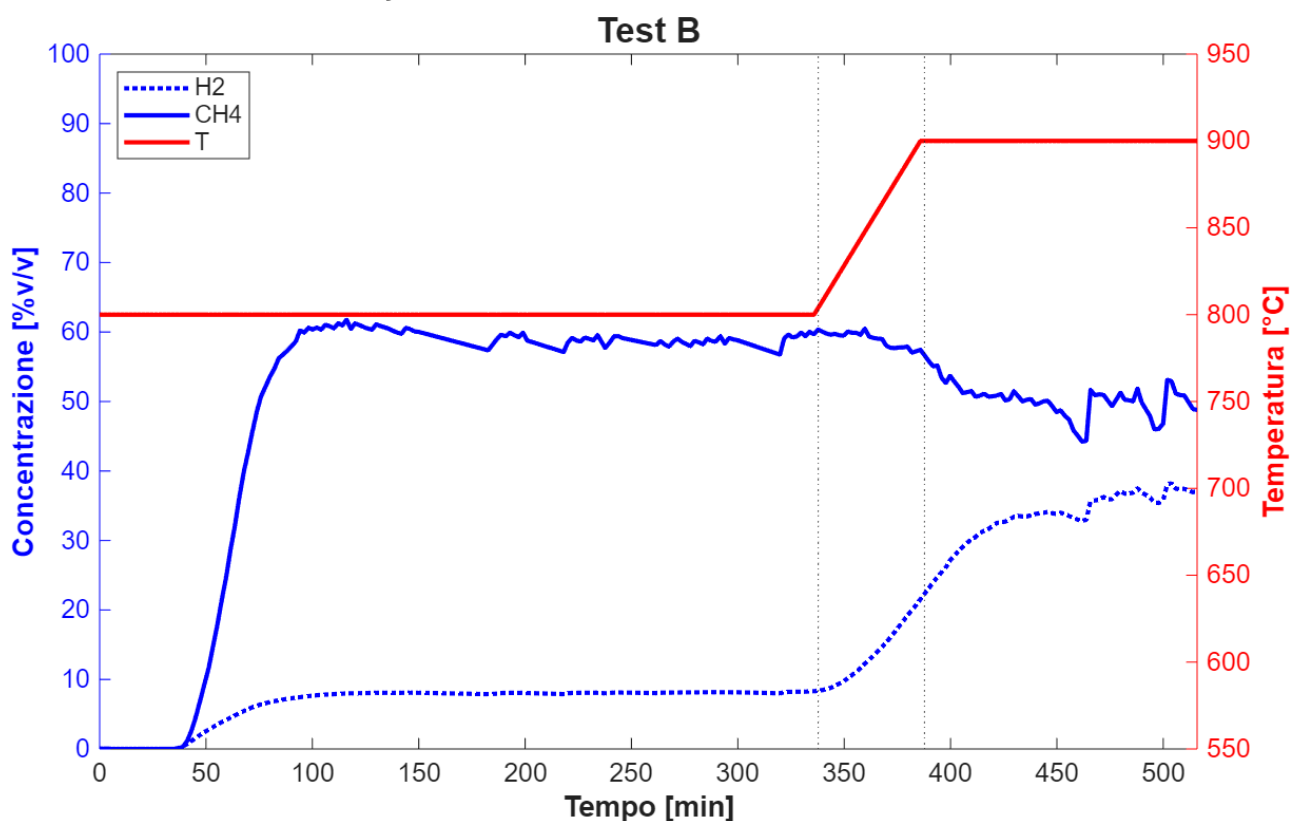


Figura 13 - **Test B**- grafico dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del metano alle diverse temperature

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

Considerando la colonna ppu presente nel microGC utilizzato per l'analisi dei prodotti gassosi di reazione, è stata rilevata a partire da 800°C (come già rilevato nel paragrafo 7.1.2), ma in maniera più evidente a 900°C, la presenza in tracce di idrocarburi volatili, in particolare di etano, etilene e acetilene (Figura 14), in maniera simile a quanto evidenziato per il test A2 (Figura 10), ma con intensità di picchi maggiori dovute alla diversa altezza del fuso in questa prova. I picchi sono stati assegnati utilizzando le "application notes" della Agilent[3].

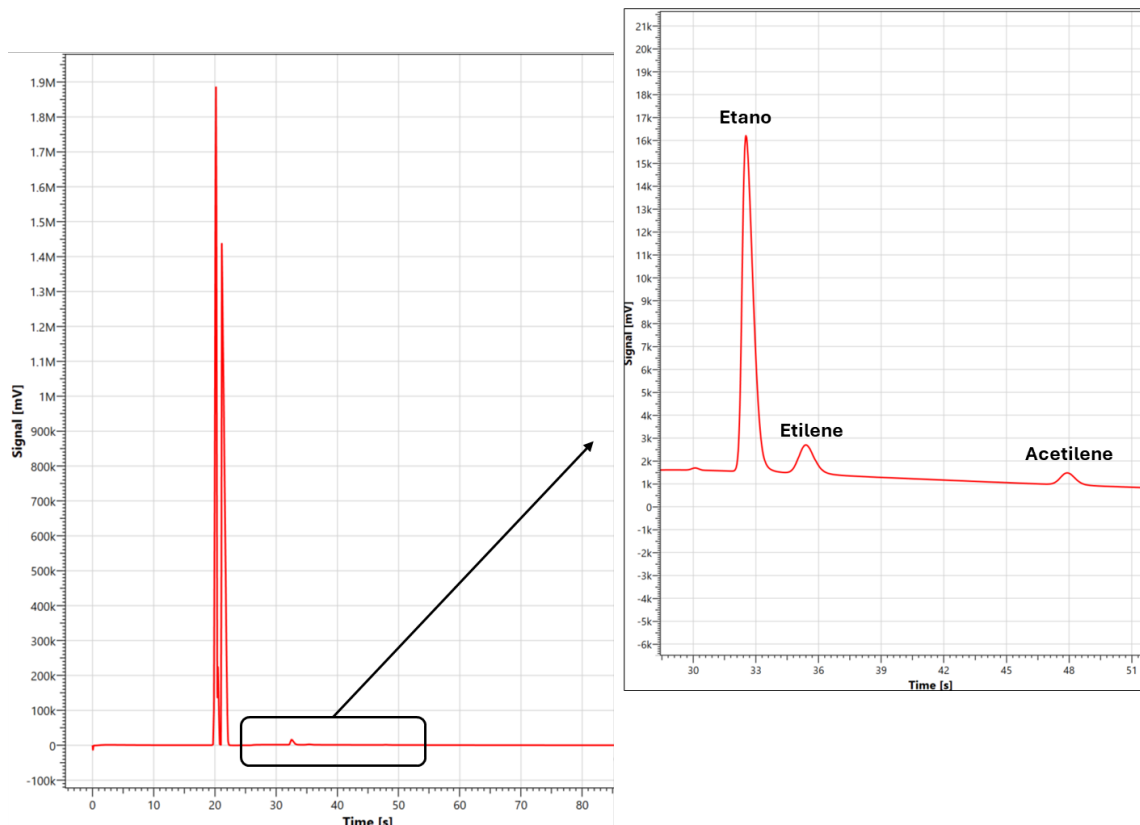


Figura 14 – Cromatogramma del GC per prove di pirolisi del metano a 900°C: è possibile osservare ulteriori picchi che mostrano la presenza di sottoprodotti quali etano, etilene e acetilene.

Alla fine del test, le parti del sistema a valle del reattore: il tappo, la trappola vuota e la linea che la collega al tappo, sono state lavate con cicloesano, e le soluzioni risultanti sono state esaminate mediante GC/MS. Altre soluzioni sono state ottenute lavando, sempre con cicloesano, l'interno del reattore e il carbonio ottenuto sul filtro. Infine, è stata analizzato il contenuto della trappola di cicloesano posizionata dopo la trappola vuota (Figura 1 e Figura 4).

La stessa procedura è anche stata utilizzata dopo i test A, C e D, ma solo alla fine del test B è stato possibile rilevare la presenza di PAH, in particolare, dal lavaggio del tappo del reattore (Figura 15) e, in maniera molto minore, dal lavaggio della linea che porta alla trappola vuota. Inoltre, i tempi di ritenzione, sono stati confrontati con quanto riportato in letteratura[2].

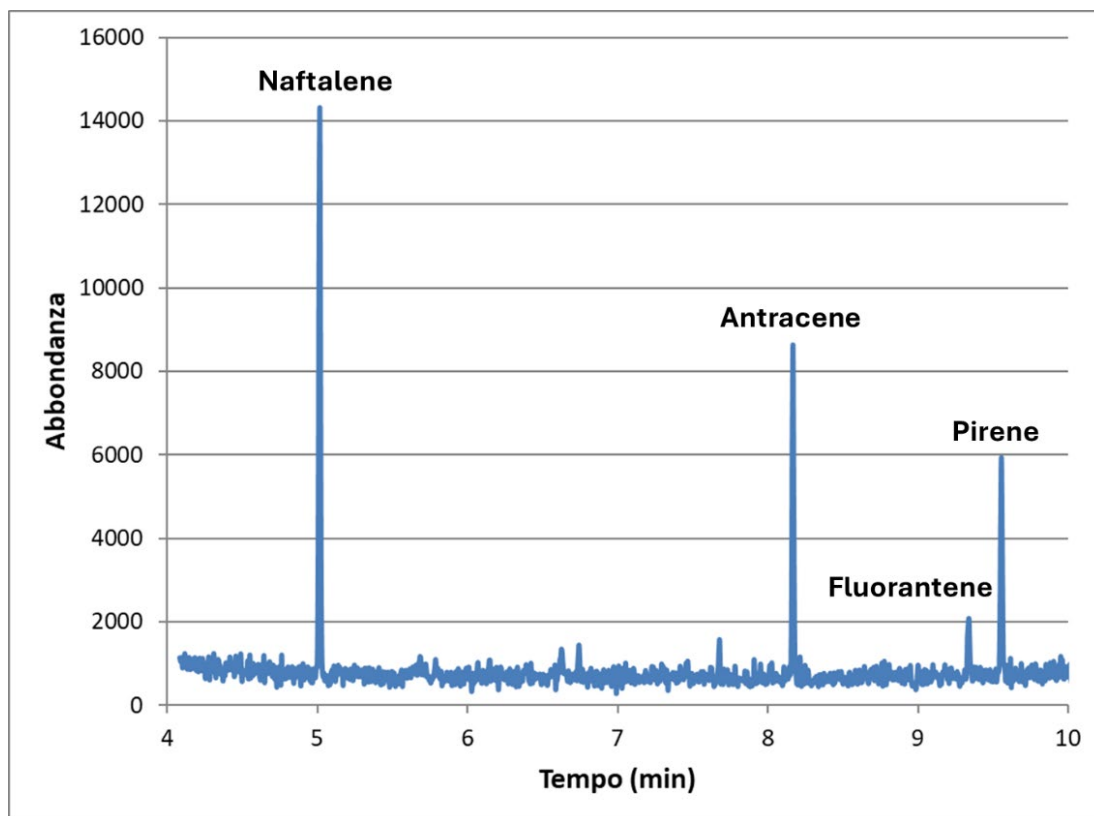


Figura 15 - Cromatogramma ottenuto mediante GC-MS dal lavaggio con circa 200ml di cicloesano del tappo del reattore dopo il test B. I picchi sono stati assegnati attraverso l'analisi dei rispettivi spettri di massa e il confronto con il database presente sulla libreria NIST.

1.1.3.3 Test C: reattore geometria #2 - biogas

Le condizioni sperimentali per il test sono riassunte nella Tabella 6. Un rapporto molare di 1:1 fra metano e biossido di carbonio è stato scelto per simulare la miscela di biogas. Il flusso dei due gas è stato aumentato durante la prova per tentare di rimuovere più velocemente l'azoto dai volumi vuoti presenti a valle del reattore. La Figura 16 rappresenta concentrazione di biossido di carbonio e metano in uscita dal reattore per la prova a 500°C (C1), mentre è trascurabile la quantità di idrogeno prodotto.

Tabella 6 - Condizioni sperimentali per il **test C1** pirolisi del biogas con il reattore geometria#2

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

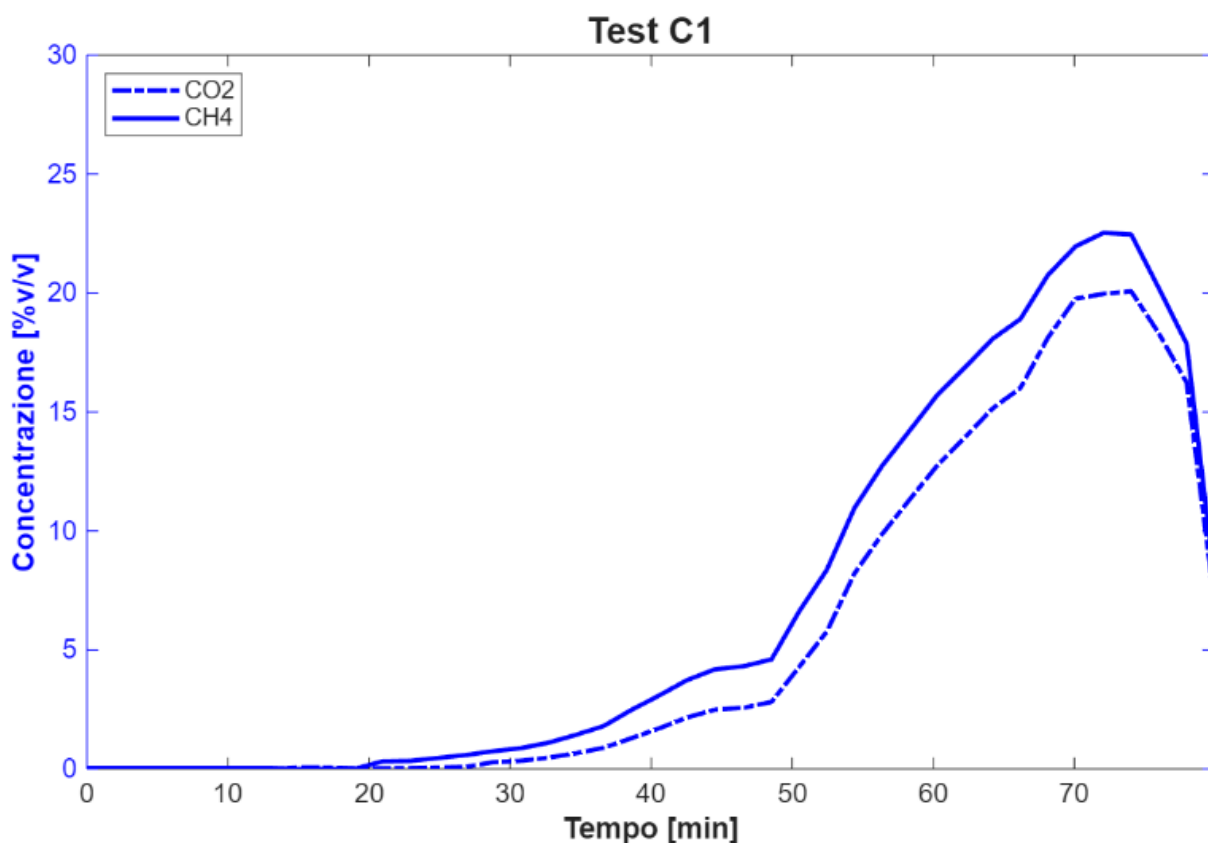


Figura 16 - **Test C1**- grafico dell'evoluzione della CO₂ e del metano in uscita dalla pirolisi del biogas a 500°C. Il complemento a 100 è l'azoto ancora presente nei volumi vuoti a valle del reattore.

La Tabella 7 rappresenta le condizioni sperimentali per la prova C2. La Figura 15 riporta la concentrazione di biossido di carbonio e metano in uscita dal reattore per le prove a 500°C e 600°C (C2), mentre è sempre molto limitata la quantità di idrogeno prodotto, mostrata in maniera indicativa nella Figura 17.

Tabella 7 - Condizioni sperimentali per il **test C2** pirolisi del biogas con il reattore geometria#2

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

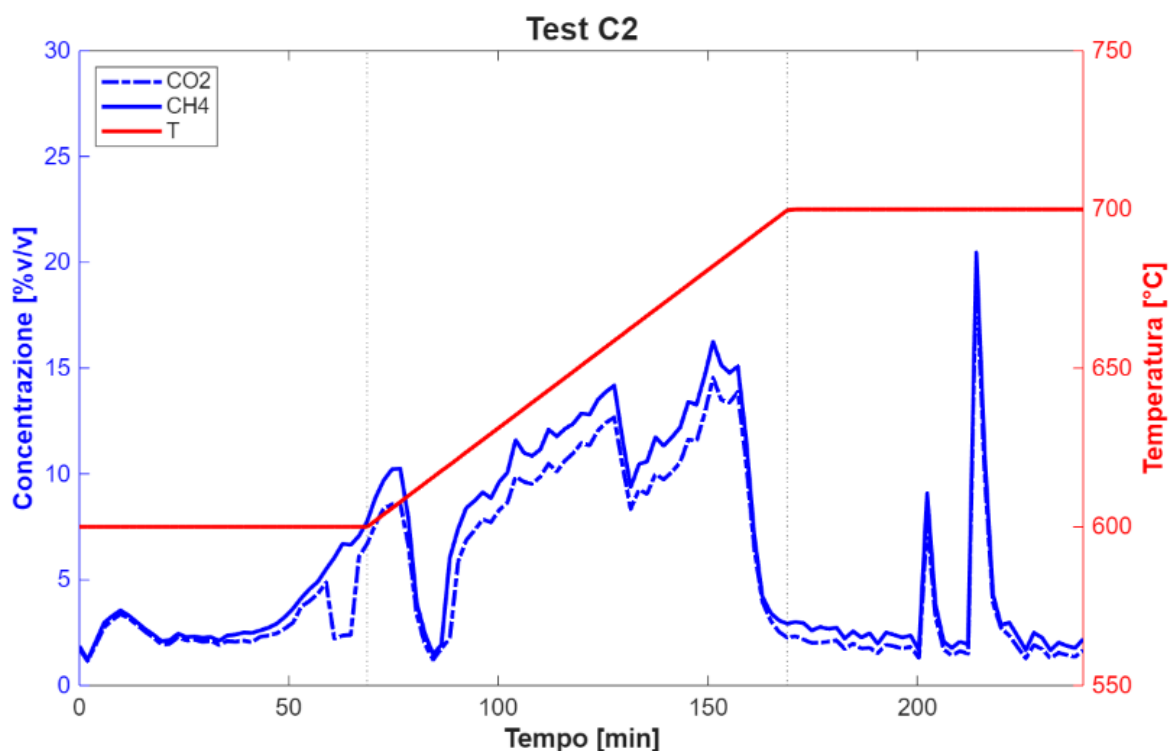


Figura 17 - **Test C2**- grafico dell'evoluzione della CO₂ e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del biogas alle diverse temperature. Il complemento a 100 è l'azoto ancora presente nei volumi vuoti a valle del reattore.

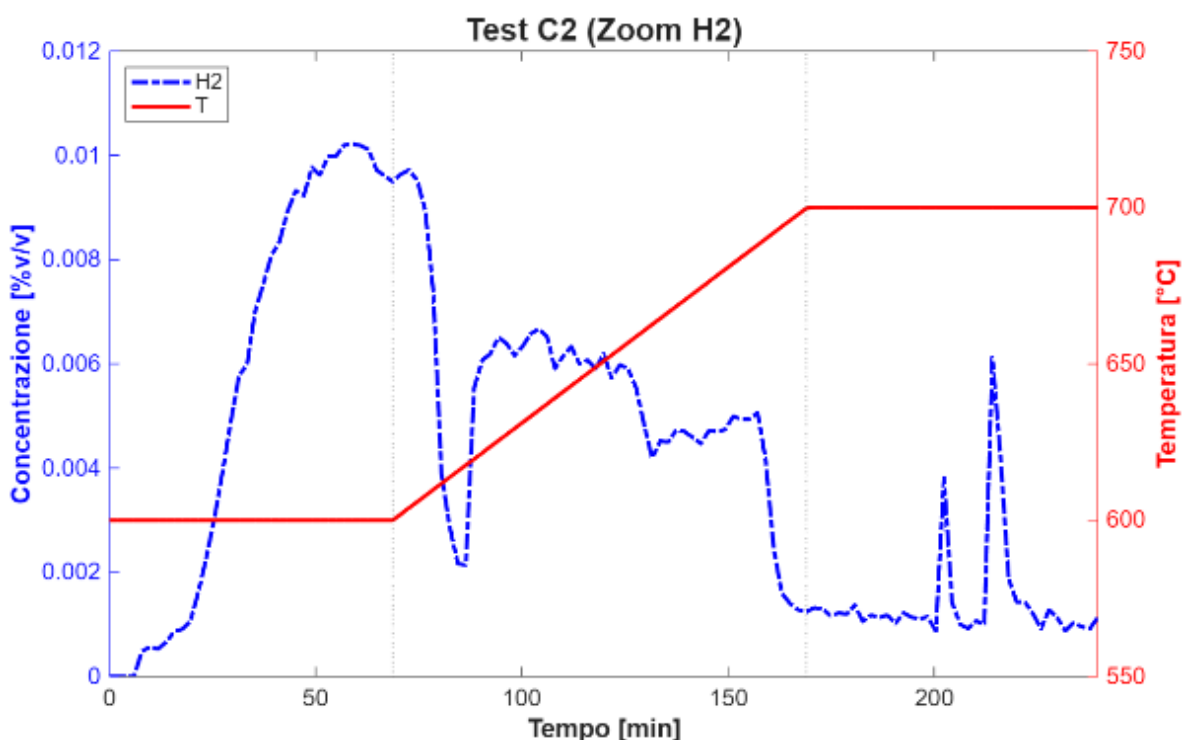


Figura 18 - **Test C2**, evoluzione della concentrazione dell'idrogeno prodotto e della temperatura in funzione del tempo della prova e della temperatura.

Alla temperatura di 700°C il carbonio prodotto è trasportato dal gas è andato ad occludere l'uscita del tappo, provocando il distacco dello stesso dal reattore e il conseguente stop forzato della prova (Figura 19). I risultati ottenuti (Figura 18) mostrano bassissime, e praticamente trascurabili, quantità di idrogeno, e l'assenza di altri prodotti, come il monossido di carbonio.

Considerando un errore nella misura di circa il 10%, l'andamento delle percentuali volumetriche in uscita per CH₄ e CO₂ mostra il mantenimento del rapporto iniziale 1:1 (Figura 16, Figura 17 e Figura 18), che, assieme all'assenza di prodotti rilevabili di reazione, porta a concludere che la reazione principale sia: $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$.

L'elevata quantità di carbonio prodotto, e il suo successivo parziale trasporto da parte dei gas entranti, rende problematico evitare ostruzioni nelle linee a valle del reattore.

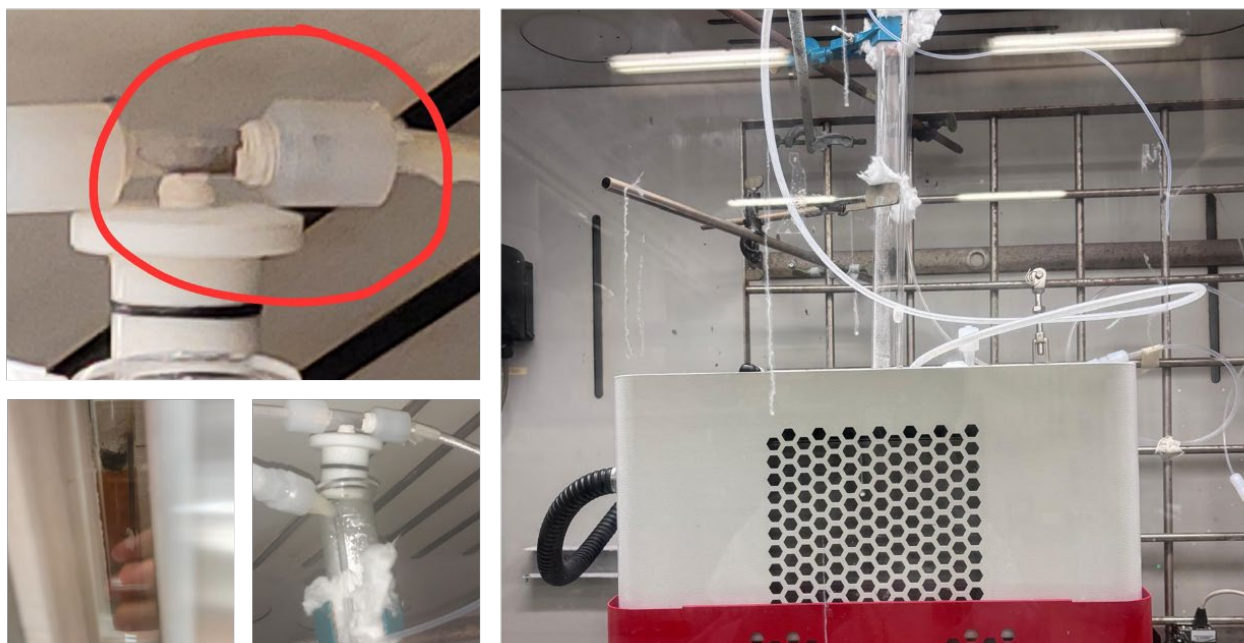


Figura 19 Rimozione del tappo dovuta all'occlusione della linea in uscita del gas, durante il test C2

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

Le condizioni operative sono descritte nella Tabella 8. In questo caso tre differenti flussi di ingresso del metano sono stati utilizzati a T=800°C. La Figura 20 riporta l'altezza del bagno di sali fusi utilizzato.

Tabella 8 - Condizioni sperimentali **test D** pirolisi del metano con il reattore geometria#2

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

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

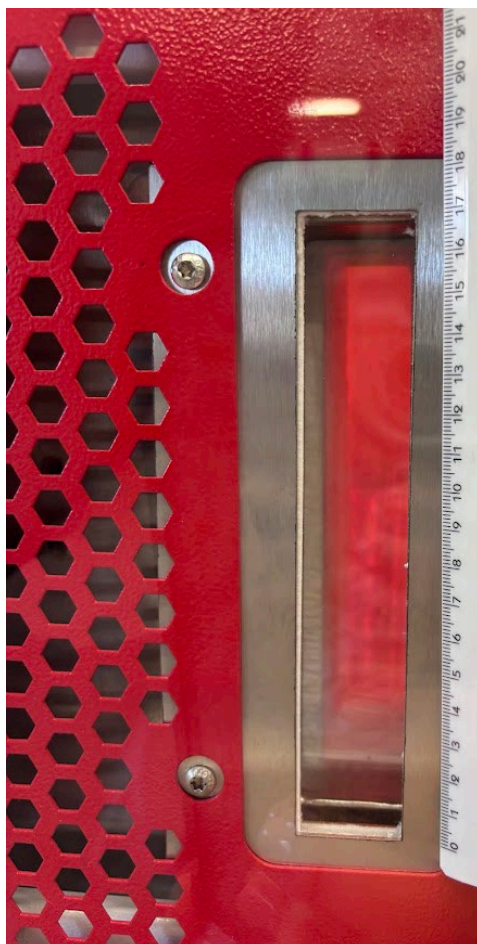


Figura 20 **Test D**- Altezza indicativa del bagno di sali fusi a 800°C.

Le percentuali volumetriche di metano ed idrogeno in uscita dal reattore, in funzione della temperatura e del flusso di ingresso del metano, sono mostrate nella Figura 21, mentre il comportamento ad 800°C è meglio evidenziato nella Figura 22. In tutti i casi, dopo avere predisposto la temperatura di reazione, la percentuale di idrogeno raggiungeva un valore massimo per poi mostrare una lenta diminuzione, presumibilmente dovuta, almeno in parte, all'evaporazione nel tempo dei sali dall'ambiente di reazione. Questo comportamento risultava, come aspettabile, meno evidente riducendo il flusso del metano a 35Nml/min (Figura 22).

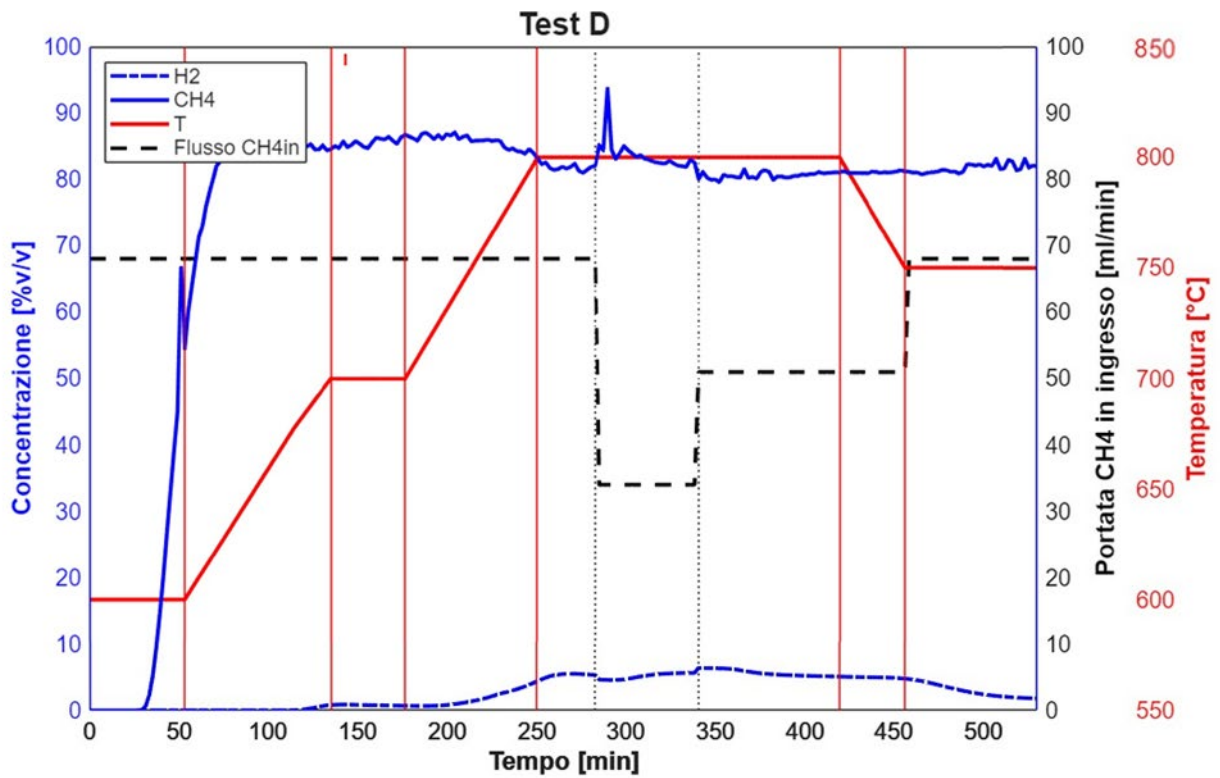


Figura 21 - **Test D**- grafico dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto e del metano residuo in uscita dalla pirolisi del metano alle diverse temperature; la linea nera tratteggiata rappresenta la variazione del flusso di CH₄ in ingresso.

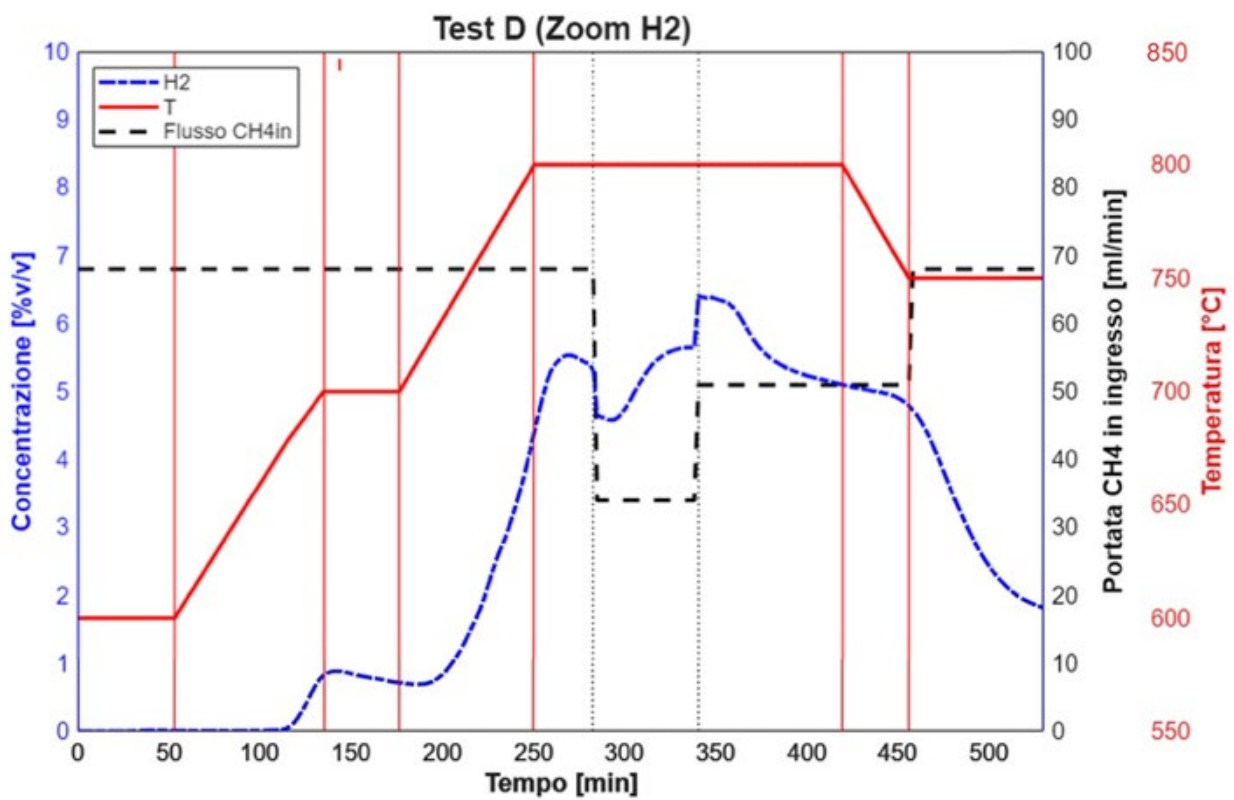


Figura 22 - **Test D**- zoom dell'evoluzione dell'idrogeno prodotto alle diverse temperature; la linea nera tratteggiata rappresenta la variazione del flusso di CH₄ in ingresso.

Riguardo l'evoluzione di altri idrocarburi non condensabili, la loro presenza diventa rilevabile a 800°C (Figura 23), congruentemente a quanto ottenuto nei test A e B effettuati con una diversa geometria di reattore.

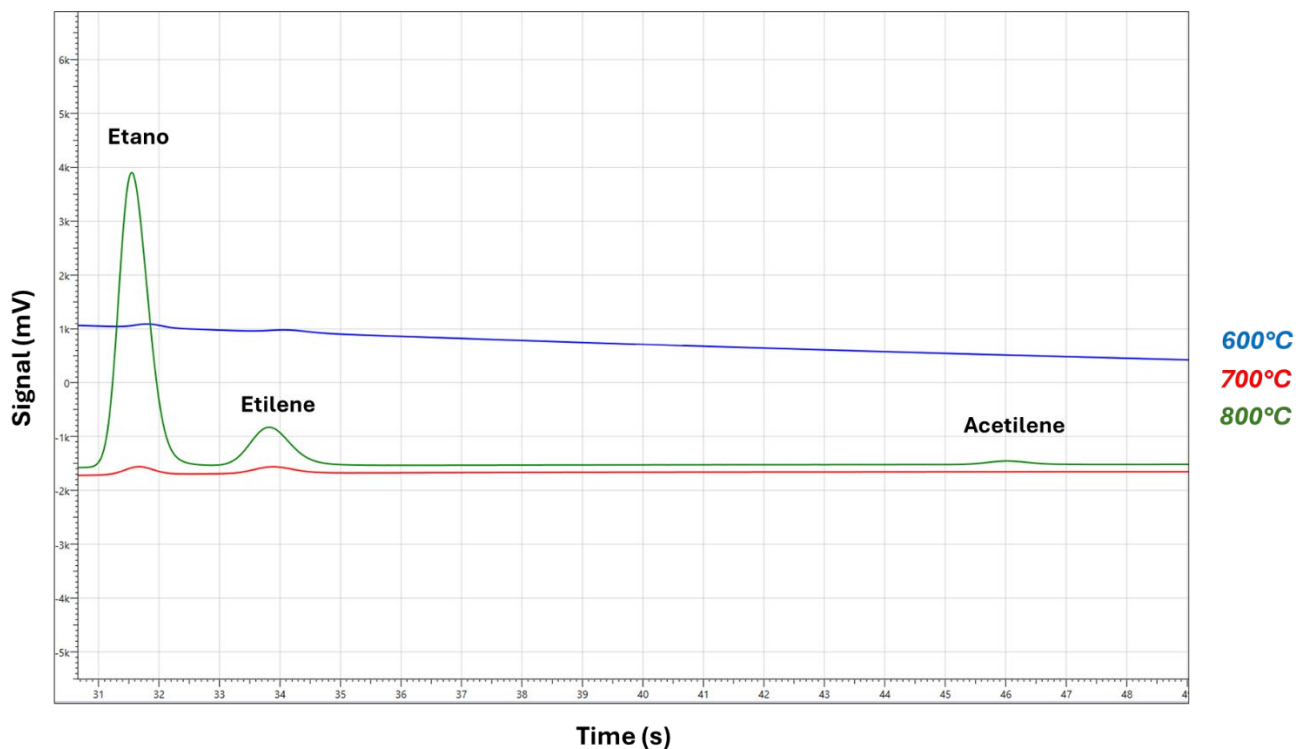


Figura 23 – Test D: verifica produzione idrocarburi non condensabili. Solo ad 800°C, si misurano quantità rilevabili di etano, etilene ed acetilene.

1.1.4 Presenza sottoprodotti solidi da riduzione dei cationi

L'analisi del residuo carbonioso effettuata da UCBM nella LA1.10 ha mostrato la presenza di zinco metallico nei test A, B e D, evidentemente formatosi da riduzione dello zinco cloruro. Come ulteriore verifica, un'analisi calorimetrica è stata effettuata dopo il test D. Il residuo carbonioso filtrato ed asciugato è stato esaminato mediante DSC (Figura 24), ed è stato possibile confermare la presenza di zinco (punto di fusione 419°C).

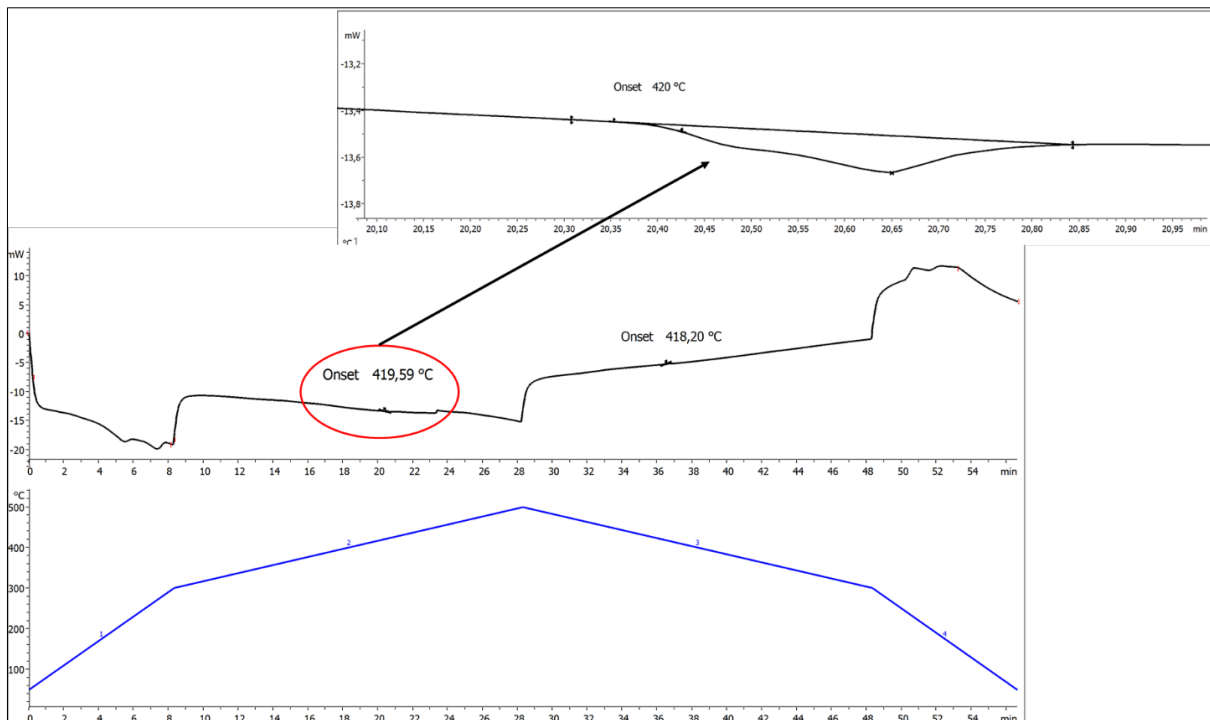


Figura 24 – Analisi DSC del carbonio prodotto dopo filtraggio con acqua e lavaggio con cicloesano. La quantità di zinco metallico presente si può stimare come una parte su 10000 rispetto alle moli di zinco cloruro iniziale presente nella miscela.

1.1.5 Conclusioni sulle prove di pirolisi

I risultati ottenuti possono essere riassunti in questo modo:

- Se viene utilizzato solo metano, è possibile rilevare quantità misurabili di idrogeno a partire da 600°C (Test A, B e D).
- Una volta raggiunta la temperatura di reazione, la quantità di idrogeno prodotta arriva ad un valore massimo e poi decresce lentamente; questo fenomeno è probabilmente dovuto alla perdita di sale durante la reazione. Questo effetto può essere limitato riducendo il flusso di metano in ingresso, come evidenziato nel test D.
- A temperature superiori a 800°C, si rileva la presenza di PAH (idrocarburi policiclici aromatici) come condensato nelle zone a temperatura ambiente a valle del reattore (test B).
- A temperature di già 800°C inizia a essere significativa la presenza (comunque a livello di tracce) di altri gas permanenti: etano, etilene, acetilene (test A, B e D).
- Introducendo una miscela anidride carbonica - metano 1:1, si ottiene una apparentemente alta produzione di carbonio, che produce occlusione sul canale di uscita già ad 800°C. L'idrogeno prodotto è praticamente trascurabile (test C).
- L'analisi del residuo carbonioso effettuata da UCBM nella LA1.10, ha mostrato la presenza di zinco metallico, anche confermato da analisi DSC (Test D).
- La miscela quinary utilizzata era stata selezionata come alternativa allo stato dell'arte già presente. Comunque, la presenza del cloruro di zinco ha peggiorato (come descritto nella LA 1.5) la volatilità della miscela e, inoltre, lo zinco cloruro si è mostrato instabile nelle condizioni di reazione producendo zinco metallico. Come già rilevato nella LA 1.5, non ci sono praticamente altre alternative all'utilizzo dei cloruri del primo e secondo gruppo, con l'unica possibilità di aggiungere $MnCl_2$. **Per questa ragione, solo questo tipo di miscele verranno considerate per eventuali future attività su questo argomento.**

1.2 Prove di corrosione

Poiché uno dei principali ostacoli all'adozione su larga scala del processo descritto in questo lavoro è la scelta di materiali costruttivi adeguati al reattore di pirolisi, capaci di resistere alle rigide condizioni operative con bagni fusi a temperature elevate, è stata condotta, parallelamente agli studi sperimentali su scala di laboratorio, una serie di prove di corrosione per identificare i materiali più idonei.

La compatibilità fra miscele di cloruri fusi e leghe metalliche è stata inizialmente studiata per il possibile utilizzo dei primi come fluidi di scambio termico ad alta temperatura per impianti solari a concentrazione[4]. La velocità di corrosione aumenta in presenza di umidità e ossigeno, e studi fino a 700°C mostrano che la resistenza alla corrosione aumenta con l'aggiunta, nel materiale metallico, di elementi refrattari come alluminio o molibdeno[4].

Un ampio stato dell'arte è presentato da Ding et al.[5]; considerando i dati ottenuti a temperature sopra i 700°C, le leghe Ha C-22 e Ha C-26 presentano basse velocità di corrosione (rispettivamente di 14 e 4 µm/anno) a contatto di una miscela KCl/NaCl/ZnCl₂ (24.0/7.4/68.6 %p) a 800°C per 1000 ore sotto inerte[5]. Nessuno dei test riportati nell'articolo mostra materiali compatibili a 900°C. I materiali Ha C-22 e Ha C-26 sono materiali a base di Nichel contenenti significative quantità di cromo e molibdeno.

Riguardo la possibilità di applicare dei coating protettivi, Gomez-Vidal[6] riporta lo studio a 700°C di prove di compatibilità, mediante polarizzazione potenziodinamica e sotto azoto, fra una miscela NaCl/KCl 34.42/55.47 %p e In800H a AISI 310. Entrambe queste leghe presentano altissime velocità di corrosione (da 2500 a circa 4500 µm/anno), ma la loro resistenza aumenta drasticamente con l'applicazione di un rivestimento, con il migliore risultato (circa 190 µm/anno) ottenuto con NiCoCrAlYTa pre-ossidato a 900°C[6]. Uno strato di allumina protettivo può essere formato per pre-ossidazione di appropriate leghe metalliche, come mostrato da Gomez-Vidal et al.[7] dove l'Inconel 702 (contenente dal 2.75 a 3.75 %p di allumina) mostra una velocità di corrosione accettabile a 700°C anche sotto aria in condizioni statiche, se precedentemente trattato per 4 ore a 1050°C[7].

I principali dati di letteratura riguardanti test effettuati per immersione del provino nel bagno fuso, includendo anche altri lavori, sono riassunti nella Tabella 9.

Tabella 9 - Riassunto dati letteratura riguardo test di corrosione effettuati in atmosfera inerte e a temperature maggiori o uguali 700°C, fra leghe metalliche e miscele di cloruri fusi

Miscela	Temperatura °C	Tempo di contatto (ore)	Materiale	Velocità di corrosione (µm/anno)	Ref.
NaCl/KCl/ZnCl ₂	700	60	Inconel 625	4000	[8]
NaCl/KCl/ZnCl ₂	700	60	316 stainless	15000	[5]
KCl/NaCl/VCl ₂	750	6	SS 316L	54000	[5]
KCl/NaCl/VCl ₂	750	6	SS 316Ti	61000	[5]
KCl/NaCl/VCl ₂	750	6	SS 321	21200	[5]
NaCl/KCl	750	80	SS 316L	157	[5]
NaCl/KCl	750	80	SS 316Ti	168	[5]
NaCl/KCl	750	80	SS 321	225	[5]
NaCl/KCl/ZnCl ₂	800	1000	Ha C-22	14	[5]

NaCl/KCl/ZnCl ₂	800	1000	Ha C-26	4	[5]
NaCl/KCl/ZnCl ₂	900	60	Inconel 625	52000	[8]
NaCl/KCl/ZnCl ₂	900	60	316 stainless	75000	[8]

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

C276 e Hastelloy X sono leghe basate su nichel con cromo e molibdeno, e si differenziano fra di loro per il diverso contenuto di questi ultimi e per la diversa frazione di ferro, come mostrato nella Tabella 10 e nella Tabella 11.

Un materiale innovativo è rappresentato dal coating dell'**Hastelloy X con allumina**, con lo scopo di ottenere un rivestimento protettivo e stabile nelle condizioni di utilizzo. La deposizione dello strato di ossido di alluminio (Al₂O₃) dello spessore di 55 nm è stata eseguita su entrambi i lati dei campioni mediante sputtering a radiofrequenza (RF) alla frequenza di 13,56 MHz. In un primo momento, il rivestimento è stato depositato su un lato; successivamente si è proceduto con la deposizione sul lato opposto. L'uniformità del rivestimento è stata valutata su una superficie di 4", evidenziando una variazione di spessore pari al 5,71%, che indica una buona omogeneità del film depositato.

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

Tabella 10 - Composizione percentuale in peso della lega C-276

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

Tabella 11 - Composizione percentuale in peso della lega Hastelloy X

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

Per predisporre il setup sperimentale, come prima cosa è stata preparata la miscela quinquaria di cloruri pesando le esatte quantità di componenti di partenza, inserendola in un becher e miscelando per tre ore con acqua fino a completa omogeneizzazione, come mostrato in Figura 25. La miscela è stata quindi portata a secco ed ulteriormente mescolata in un mortaio.



Figura 25 - Preparazione miscela quinaria per prove corrosione. Dopo le pesate, i cinque sali sono disciolti in acqua, mescolati ed il solvente lentamente evaporato.

Ogni provino è stato inizialmente pulito con acetone, pesato e numerato (Figura 26) e successivamente inserito in un corrispondente crogiolo di allumina riempito con circa 8 g di miscela quinaria e chiuso tramite un coperchio in allumina per evitare la fuoriuscita dei sali durante le varie prove a causa della volatilità.



Figura 26 - Foto dei provini utilizzati per le prove di corrosione, suddivisi per tipo di acciaio, e i contenitori di allumina con tappo nei quali vengono inseriti.

Il setup progettato e realizzato per le prove statiche di corrosione è composto da un contenitore (storta) in Inconel 601, dotato di un coperchio con chiusura ermetica (uno strato di sabbia ad alte temperature permette l'inertizzazione), e di un'entrata ed un'uscita per fluire

gas all'interno, come mostrato in Figura 27, all'interno del quale sono stati disposti i vari crogioli contenenti le diverse leghe metalliche.

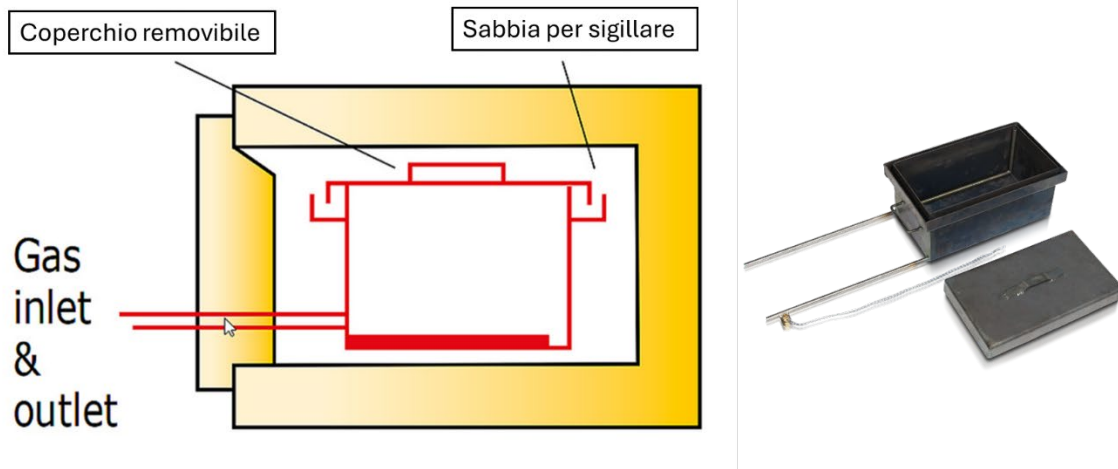


Figura 27 - Particolare del setup di corrosione: schema del forno e della storta inserita (a sinistra), foto della storta e del suo coperchio a tenuta ermetica (a destra).

La storta, chiusa ermeticamente, con i vari campioni distribuiti in tre gruppi per permettere il prelievo in tre momenti diversi successivi di contatto, è stata così inserita all'interno di un sistema scaldante in grado di operare fino a 1000°C, come mostrato in Figura 28.

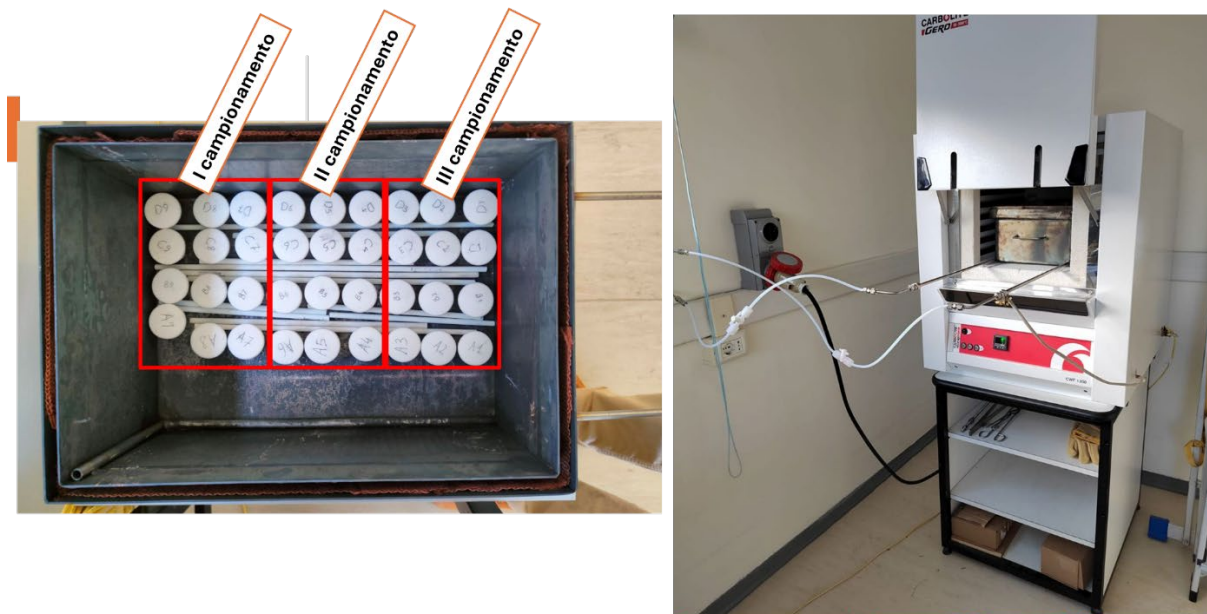


Figura 28 - Foto del setup di corrosione: a sinistra, i provini inseriti nella storta (sono evidenziati nei riquadri rossi la suddivisione per i tre campionamenti successivi); a destra, il forno aperto con la storta inserita e chiusa ermeticamente e l'azoto collegato in entrata e in uscita.

La campagna sperimentale è stata quindi condotta scaldando il forno fino alla temperatura desiderata (1000°C) e mantenendo le condizioni statiche, sotto flusso di N₂ (0.6 NI/min) per inertizzare l'ambiente ed evitare l'ossidazione dei sali e la formazione di cloruri.

A tal proposito, un sistema di controllo completamente remotizzato (Figura 29) è stato progettato e implementato, integrando anche un sensore in grado di rilevare la presenza di cloro (Draeger® Polytron 5000) che potrebbe liberarsi durante il processo di riscaldamento.

Tutte le apparecchiature sperimentali sono state messe in comunicazione con una scheda NI9207, a sua volta collegata, attraverso uno chassis, ad un pc con software LabView®. In questo modo, è stato possibile misurare e controllare in tempo reale il flusso di inerte e la temperatura del forno e verificare l'assenza di cloro nell'ambiente.

Questa soluzione ha consentito un monitoraggio continuo e sicuro, prevenendo potenziali rischi legati alla dispersione di gas tossici. La schermata di controllo del sistema è mostrata in Figura 29.

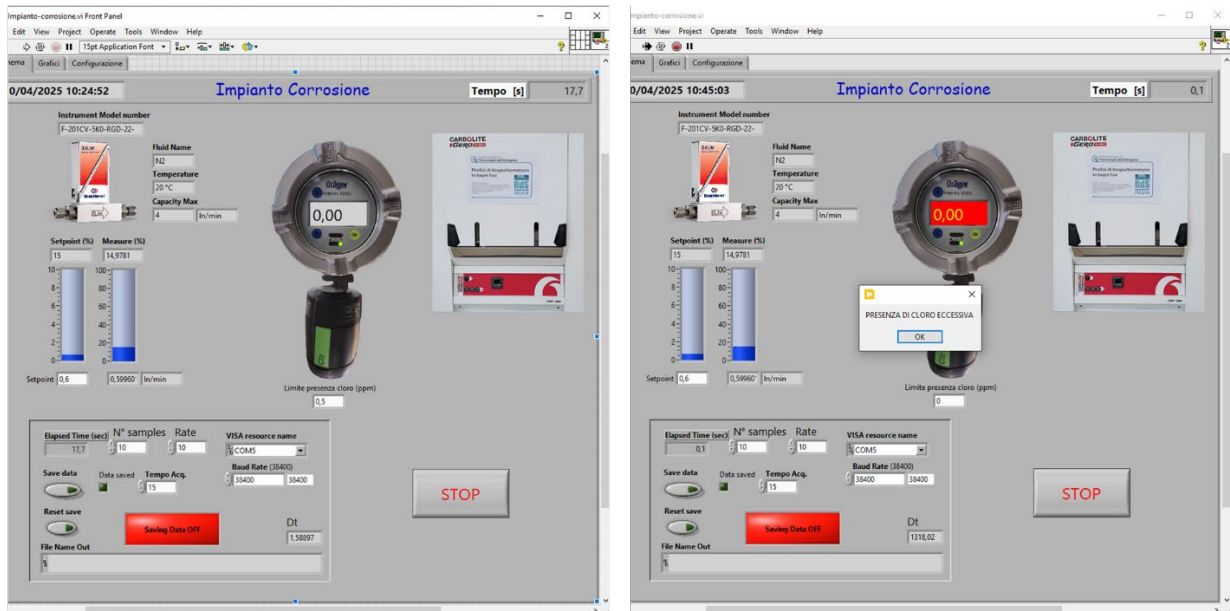


Figura 29 – Schermata di controllo remoto del setup della corrosione. A sinistra, situazione in assenza di cloro, a destra, simulazione del segnale di allarme in caso di rilevazione di questo gas.

Rispetto alle previsioni iniziali, **il primo campionamento** è avvenuto dopo 100 ore a 1000°C. Questa prima interruzione è stata causata dall'alta volatilità dei sali che sono fuoriusciti dai rispettivi crogioli andando ad intaccare e corrodere l'intera storta, occludendo inoltre il corretto flusso di gas inerte. La perdita di inertizzazione è un grave rischio legato alla possibile produzione di cloruri nell'ambiente in esame, oltre che a un non corretto svolgimento del test di corrosione in condizioni diverse da quanto si vuole simulare.

La storta è stata successivamente trasferita a URM2, dove i primi 12 campioni, prelevati da loro, sono stati accuratamente puliti e preparati per le successive analisi metallografiche nella parallela LA 1.9.

In Figura 30 vengono mostrate le condizioni del sistema e dei crogioli a conclusione del primo arresto. Si è notato come a causa dell'elevata volatilità della miscela quinary dopo i 900°C, non è più presente alcuna quantità di sale in tutti i crogioli. Per limitare tale fenomeno, anche a causa del fatto che i tappi in allumina non garantiscono completamente l'ermeticità dei crogioli, si è giunti a conclusione di continuare i test di corrosione a 800°C.



Figura 30 - Foto che evidenziano i danni provocati dalla volatilità della miscela di sale fuoriuscito dai crogioli: si osservano parti corrose e danneggiate e il sale uscito dall'interno dei crogioli

Una volta ripulito l'intero sistema e ricaricati i crogioli con una nuova quantità di sali, è stata riavviata la prova nelle condizioni precedentemente descritte ad una temperatura di 800°C. Anche in questo caso, tuttavia, dopo altre 100 ore, si è deciso di interrompere il processo e procedere con **il secondo campionamento**, portando il totale delle ore di test a 200. Il sistema aveva infatti perso nuovamente l'inertizzazione, ma questa volta a causa della rottura della storta. Il sale, ormai presente sulle pareti del contenitore, ha continuato a corrodere il materiale metallico, provocando un'apertura estesa sul fondo del sistema, come illustrato in Figura 31.



Figura 31 - Foto che evidenziano la fessurazione della storta a seguito di corrosione

I provini del secondo campionamento sono stati quindi portati a URM2, da loro prelevati, opportunamente puliti e preparati per le successive prove di caratterizzazione metallografica nella parallela LA 1.9.

Il setup sperimentale, compromesso e danneggiato, è stato quindi fatto riparare per la continuazione delle prove sperimentali; in particolare, è stato inserito un ulteriore vassoio di contenimento in Inconel 601 all'interno della storta per migliorare l'eventuale sversamento di sale.

In Figura 32 è mostrato il setup riparato insieme agli ultimi 12 provini caricati e sistemati. Le prove sono state riprese a una temperatura di 800°C per un totale di 400 ore, quando il setup è stato raffreddato per **il terzo ed ultimo campionamento**.



Figura 32 - Setup di corrosione riempito e pronto per il terzo campionamento (a sinistra); la storta riparata in cui è stato inserito un ulteriore vassoio di contenimento in Inconel 601 (a destra).

Alla fine del terzo campionamento, il sistema è stato trasportato a URM2 nell'ambito della LA 1.9 per analisi metallografiche. All'apertura del contenitore è stata rilevato un grave danneggiamento delle pareti di Inconel della storta ed una rilevante evaporazione del sale.

Inoltre, gran parte dei provini metallici sono risultati distrutti o pesantemente danneggiati, come mostrato in Figura 33.



Figura 33 – Apertura della storta alla fine del terzo ed ultimo campionamento.

L'obiettivo di queste analisi è stato quello di determinare il grado di corrosione dei materiali, al fine di valutare le loro prestazioni e resistenza in condizioni di esposizione prolungata a temperature elevate. I risultati sono riassunti in dettaglio nel report della LA 1.9 a seguito delle analisi metallografiche e visive effettuate.

A seguito della terza prova, tutte le leghe esaminate hanno evidenziato significativi fenomeni corrosivi. In particolare, i campioni di Alloy X e C-276 hanno subito una disgregazione strutturale, mentre il provino di Alloy X rivestito con Al_2O_3 ha manifestato esfoliazione nelle aree marginali prive di protezione, suggerendo una corrosione localizzata che ha compromesso l'integrità della matrice.

Il molibdeno ha mostrato la maggiore resistenza alla corrosione; tuttavia, anche in questo caso si sono rilevati danni alla matrice, e il costo elevato ne limita l'impiego su scala industriale.

La lega Alloy X con rivestimento in Al_2O_3 appare la soluzione più promettente per applicazioni in ambienti estremi, sebbene risulti necessario perfezionare il processo di deposizione del rivestimento al fine di assicurarne l'uniformità su tutta la superficie.

1.3 Bibliografia

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

Apr 14, 2025).

4. Kruizenga, A.M. *Corrosion mechanisms in chloride and carbonate salts - Report No. SAND2012-7594*; Livermore, CA;
5. Ding, W.; Bonk, A.; Bauer, T. Corrosion behavior of metallic alloys in molten chloride salts for thermal energy storage in concentrated solar power plants: A review. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2018**, *12*, 564–576, doi:10.1007/s11705-018-1720-0.
6. Gomez-Vidal, J.C. Corrosion resistance of MCrAlX coatings in a molten chloride for thermal storage in concentrating solar power applications. *npj Mater. Degrad.* **2017**, *1*, doi:10.1038/s41529-017-0012-3.
7. Gomez-Vidal, J.C.; Fernandez, A.G.; Tirawat, R.; Turchi, C.; Huddleston, W. Corrosion resistance of alumina forming alloys against molten chlorides for energy production. II: Electrochemical impedance spectroscopy under thermal cycling conditions. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *166*, 234–245, doi:10.1016/j.solmat.2017.03.025.
8. Wang, M.; Zeng, S.; Zhang, H.; Zhu, M.; Lei, C.; Li, B. Corrosion behaviors of 316 stainless steel and Inconel 625 alloy in chloride molten salts for solar energy storage. *High Temp. Mater. Process.* **2020**, *39*, 340–350, doi:10.1515/htmp-2020-0077.