

Ricerca di Sistema elettrico



Selezione di materiali e test preliminari per la produzione di idrogeno verde da biomasse integrata con cattura e riuso di CO₂ (LA4.1)

U. Paqual Laverdura, I. Luisetto, N. Lisi, R. Chierchia, F. Bozza,
E. Giulietti, C. Stringola, A. Assettati, G. Guidarelli,
S. Stendardo, M. L. Grilli

LA4.1 *Selezione di materiali e test preliminari per la produzione di idrogeno verde da biomasse integrata con cattura e riuso di CO₂*

U. Paqual Laverdura, I. Luisetto, N. Lisi, R. Chierchia, F. Bozza, E. Giulietti, C. Stringola, A. Assettati, G. Guidarelli, S. Stendardo e M. L. Grilli (ENEA)

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

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

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: *Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali*

Linea di attività: 4.1

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile del Work Package: Maria Luisa Grilli, ENEA

Responsabile Linea di Attività: ENEA

Mese inizio previsto: 1

Mese inizio effettivo: 1

Mese fine previsto: 18

Mese fine effettivo: 18

Indice

1	RISULTATI ATTESI	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	4
3	PRODOTTI ATTESI.....	5
4	PRODOTTI SVILUPPATI	6
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI	7
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	8
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	9
7.1	PRODUZIONE DI H ₂ DA GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE INTENSIFICATO MEDIANTE CATTURA DI CO ₂	9
7.2	VALORIZZAZIONE DELLA CO ₂	10
7.3	STOCCAGGIO NON-GEOLOGICO DI CO ₂ MEDIANTE SCORIE INDUSTRIALI DI PROCESSI METALLURGICI	15
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE.. ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.	
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....	18
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE	20

1 Risultati attesi

I risultati attesi come da capitolato vigente sono:

- Formulazione e caratterizzazione di sorbenti per la cattura di CO₂, catalizzatori per il reforming del metano e per la valorizzazione di CO₂ resistenti alla sinterizzazione ad alta temperatura e alla deposizione di carbonio. Le migliori formulazioni verranno impiegate per la produzione a scala più elevata di primi lotti di materiali granulare resistente alle azioni meccaniche (e.g. abrasioni e frammentazione) a cui potrebbero essere sottoposti in ambiente fluidizzato o in letti rotanti. Tali granulati verranno usati in seguito nella successiva LA 4.2 per la produzione di H₂ in pressione da gassificazione di biomasse residuali.
- Dimostrazione su scala pilota e a pressione atmosferica della produzione di idrogeno verde da gassificazione di biomasse intensificata mediante cattura di CO₂ con sorbenti di origine naturale (e.g. dolomite, calcite). In particolare, verrà identificato un set di parametri operativi (e.g. rapporto vapore biomassa, rapporto biomassa/sorbente) che verrà replicato nella LA4.2 in processi di gassificazione a pressione superiore (10 bar).
- upgrading di un banco prova a plasma con scarica a barriera di dielettrico (DBD) per riuso e stoccaggio di CO₂.
- Analisi delle rese e dei principali parametri operativi (temperatura e rapporto liquido/solido) di un processo di stoccaggio di CO₂ non-geologico ottenuto mediante carbonatazione di scorie industriali (scorie bianche).

2 Risultati ottenuti

L'obiettivo principale delle attività previste del WP4, di cui LA 4.1 costituisce il primo step, è la dimostrazione della produzione in pressione di H₂ verde da gassificazione di biomasse residuali ad emissioni negative di CO₂. Le ricadute sul sistema elettrico nazionale e sull'ambiente sono quindi evidenti perché oltre alla produzione di energia pulita, si otterrebbero la cattura e lo stoccaggio definitivo dell'anidride carbonica. Inoltre, mediante il processo di carbonatazione di scorie industriali previsto nella LA si otterrebbe la contemporanea riduzione di due delle maggiori attività antropiche: la produzione di rifiuti industriali e le emissioni di CO₂ in atmosfera, in linea con le direttive europee della COP21.

Essendo la LA 4.1 concentrata sullo sviluppo di materiali e processi da dimostrare su più larga scala successivamente nella LA 4.2, ancora non sono evidenti le ricadute di questa attività sul sistema elettrico nazionale. Di seguito si riporta la lista dei risultati ottenuti.

- Formulazione e caratterizzazione di sorbenti per la cattura di CO₂, catalizzatori per il reforming del metano e per la valorizzazione di CO₂ resistenti alla sinterizzazione ad alta temperatura e alla deposizione di carbonio. I catalizzatori sono in fase di ottimizzazione, in particolare sui catalizzatori per il reforming del metano si sta lavorando per ottimizzare la sintesi allo scopo di aumentare l'area superficiale per incrementare la conversione di H₂.
- Dimostrazione su scala pilota e a pressione atmosferica della produzione di idrogeno verde da gassificazione di biomasse (sansa di olive e gusci di nocciola) intensificata mediante cattura di CO₂ con sorbenti di origine naturale (dolomite). È stato identificato un set di parametri operativi (e.g. rapporto vapore/biomassa, rapporto biomassa/sorbente) per massimizzare la produzione di syngas e ridurre il tar contenuto nel syngas. La concentrazione di H₂ è risultata superiore all'80% su base secca per quasi tutte le condizioni analizzate; è stata identificata la temperatura di calcinazione per rigenerare il sorbente naturale; il contenuto di tar di gassificazione è risultato inferiore a 10 g/Nm³; la conversione di carbonio è risultata superiore a 75%; relativamente al char residuo sarà valutata la possibilità di utilizzarlo come combustibile secondario in fase di rigenerazione (calcinatore/combustore).
Si prevede un miglioramento della qualità del syngas operando a pressione maggiore (10 bar, come da capitolato).
- upgrading di un banco prova a plasma con scarica a barriera di dielettrico (DBD) per valorizzazione di CO₂. È stata dimostrata la dissociazione di CO₂ con efficienza del 35% a potenza di 2KW. L'efficienza di conversione di CO₂ potrà essere ulteriormente incrementata con ulteriori upgrade del DBD e/o con l'introduzione di membrane a separazione di ossigeno e catalizzatori.
- Analisi delle rese e dei principali parametri operativi (temperatura e rapporto liquido/solido) di un processo di stoccaggio di CO₂ non-geologico ottenuto mediante carbonatazione di scorie industriali (scorie bianche). È stato ottenuto un assorbimento di 11.5 % di CO₂ su scorie bianche in fase umida. Si cercherà di ottimizzare il processo di mineralizzazione della CO₂ effettuando studi parametrici sul tempo di contatto e sulla pressione di CO₂, si cercherà anche di sostituire l'acqua demineralizzata utilizzata nel processo con salamoie ottenuti da altri processi produttivi che contengono esse stesse alte concentrazioni di Sali di Ca, Na e Mg che possono migliorare la quantità di CO₂ catturata.

3 Prodotti attesi

Report tecnico con la descrizione delle attività svolte e dei risultati ottenuti.

4 Prodotti sviluppati

E' stato prodotto il report tecnico con la descrizione delle attività svolte e dei risultati ottenuti. Il report descrive anche lo sviluppo di un software in ambiente LABVIEW per l'upgrade del sistema di test catalitici da effettuare su scala di laboratorio (vedi paragrafo 4), che non era stato inserito in capitolato.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non ci sono stati scostamenti significativi dal punto di vista delle attività tecnico-scientifiche. Tutte le attività pianificate nel capitolato sono state infatti condotte secondo le previsioni e le informazioni ricavate dallo studio dei processi implementati nella LA e dei materiali utilizzati costituiranno il punto di partenza per le attività pianificate nella LA 4.2.

Gli scostamenti nel budget di € 35.000, previsti per gas tecnici e materiale di consumo e per l'acquisto del software CFD Barracuda per la simulazione dei processi da condurre nel gassificatore a letto fluido, non hanno influito sullo svolgimento delle attività pianificate nell'ambito della LA. Sono infatti stati utilizzati gas tecnici e materiali consumabili già disponibili presso i nostri laboratori e il software previsto verrà consuntivato nella LA4.2. Le attività preliminari di simulazione sono comunque state condotte con l'ausilio di MatLab per l'identificazione preliminare delle cinetiche di reazione da utilizzare ad alta pressione ($P=10$ atm) fittando i dati ottenuti a bassa pressione preliminarmente e poi portandosi alle condizioni di reazione del progetto. Le cinetiche identificate verranno utilizzate nelle simulazioni con Barracuda.

6 Sintesi delle attività svolte

Sono stati effettuati test sperimentali per la dimostrazione su scala pilota di un processo innovativo di produzione di H₂ da biomasse intensificato con la cattura di CO₂. Il processo è stato condotto in un gassificatore a tamburo rotante a pressione ambiente e ad una temperatura di 650 °C. Come biomassa sono stati utilizzati i gusci di nocciola e la sansa di oliva e come sorbente di CO₂ la dolomite naturale calcinata. È stato osservato che un loro basso grado di miscelazione si riflette in una bassa qualità del gas sintetico. Parallelamente, sono state condotte attività in laboratorio volte alla valorizzazione di CO₂ utilizzando materiali catalitici analizzati sia mediante un reattore termochimico da banco corredato da gascromatografo sia mediante un reattore a plasma con scarica a barriera di dielettrico corredato da spettrometro di massa. Lo stoccaggio non-geologico di CO₂ in residui solidi alcalini provenienti da processi industriali è stata studiata in autoclave da banco.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Produzione di H_2 da gassificazione di biomasse intensificato mediante cattura di CO_2

La presente attività ha riguardato la realizzazione di test sperimentali per la dimostrazione su scala pilota di un processo innovativo di produzione di H_2 da biomasse intensificato con la cattura di CO_2 mediante sorbenti solidi (*Sorption Enhanced Gasification*, SEG). Il processo è stato condotto in un gassificatore a tamburo rotante con vapore (*Rotary Drum Reactor*, RDR) a pressione ambiente e ad una temperatura di $650\text{ }^\circ\text{C}$, di circa $200\text{ }^\circ\text{C}$ inferiore alla temperatura convenzionale di gassificazione. Il gassificatore e il particolare del tamburo rotante, che mostra la distribuzione delle alette longitudinali sulla superficie interna, sono mostrati in Figura 2.

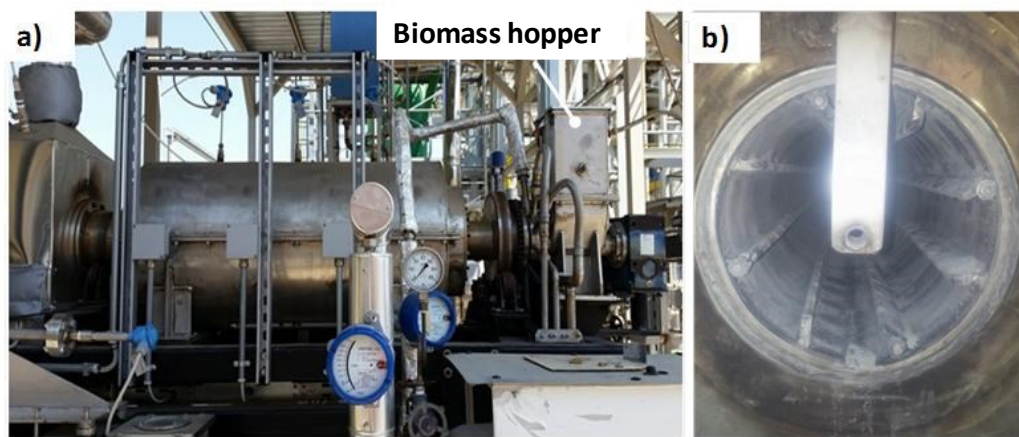


Figura 1. (a) Reattore a tamburo rotante (RDR) situato presso l'infrastruttura di ricerca ZECOMIX e (b) alette interne longitudinali del RDR.

Il vantaggio nell'utilizzo dell'RDR nella gassificazione risiede nella possibilità di utilizzare biomasse di bassa qualità con un tenore di umidità e ceneri relativamente elevato e una più varia distribuzione granulometrica, ma ha come svantaggio principale la variazione della temperatura di esercizio lungo l'asse longitudinale del tamburo rotante. Nel test SEG sono stati impostati i principali parametri che governano la produzione di gas sintetico combustibile quali la temperatura di gassificazione e il rapporto tra vapore e biomassa (S/B). Come biomassa sono stati utilizzati i gusci di nocciola e la sansa di oliva e come sorbente di CO_2 la dolomite naturale calcinata. Il materiale solido residuo post-gassificazione è stato campionato al termine dei test SEG (Figura 3) e, come prevedibile, è risultato composto da char, cenere e sorbente esaurito. È stato osservato che la miscelazione tra materia prima biogenica e sorbente influenza sia il contenuto di H_2 che quello dei tar (catrami). Un basso grado di miscelazione tra questi si riflette infatti in una bassa qualità del gas sintetico, come si osserva per i gusci di nocciola (tar= $25,4\text{ g/Nm}^3$ e $H_2= 25\%$) rispetto alla sansa di olive (tar < $6,6\text{ g/Nm}^3$ e $H_2=50\%$, Figura 4). È stato quindi identificato un set di parametri operativi (e.g. rapporto vapore biomassa, rapporto biomassa/sorbente) che verrà replicato nella LA4.2 in processi di gassificazione a pressione superiore (10 bar). Verranno investigate le proprietà catalitiche di catalizzatori prodotti in laboratorio e le migliori formulazioni verranno impiegate per la produzione a scala più elevata di primi lotti di materiali granulare da utilizzare in ambiente fluidizzato o in letti rotanti. Tali granulati verranno usati in seguito nella successiva LA 4.2 per la produzione di H_2 in pressione da gassificazione di biomasse.

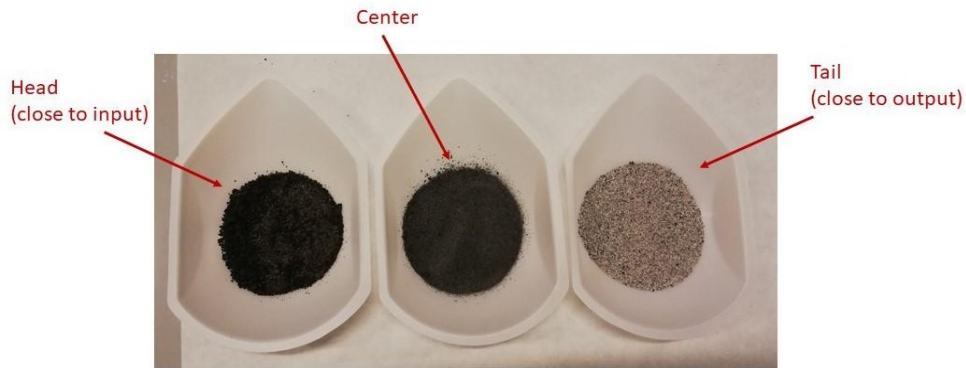


Figura 2. Campioni del materiale del letto dopo uno dei test di gassificazione ottenuto con sansa di olive.

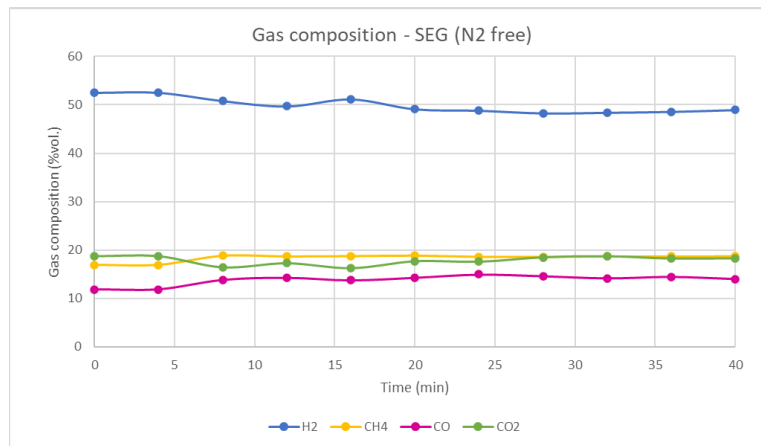


Figura 3. Composizione del syngas ottenuto da uno dei test di gassificazione con sansa di olive.

7.2 Valorizzazione della CO₂

È stato inoltre condotto uno studio su catalizzatori e sorbenti per la produzione di idrogeno da reazione di reforming intensificato con cattura di CO₂ (*Sorption Enhanced Steam Reforming, SESR*) mediante reattore a letto fisso da banco (Figura 5). I catalizzatori utilizzati, a base di rutenio e supportati su zirconato di calcio, sono sia di tipo commerciale, ma sintetizzati secondo specifiche ENEA, sia preparati in laboratorio. La Figura 6 mostra i diffrattogrammi di alcuni catalizzatori analizzati, mentre la Figura 7 mostra le curve di cattura e rilascio di CO₂ misurate nel reattore a letto fisso.

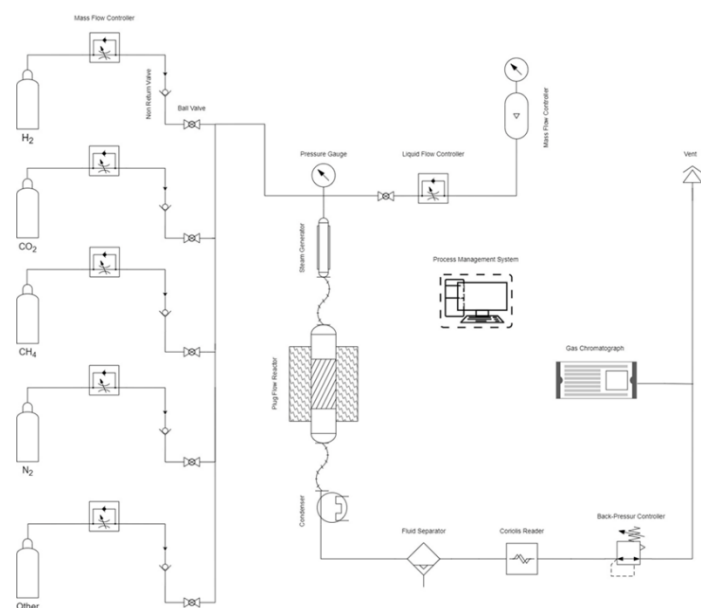


Figura 5. Reattore per la produzione H₂ attraverso lo steam reforming e la cattura di CO₂.

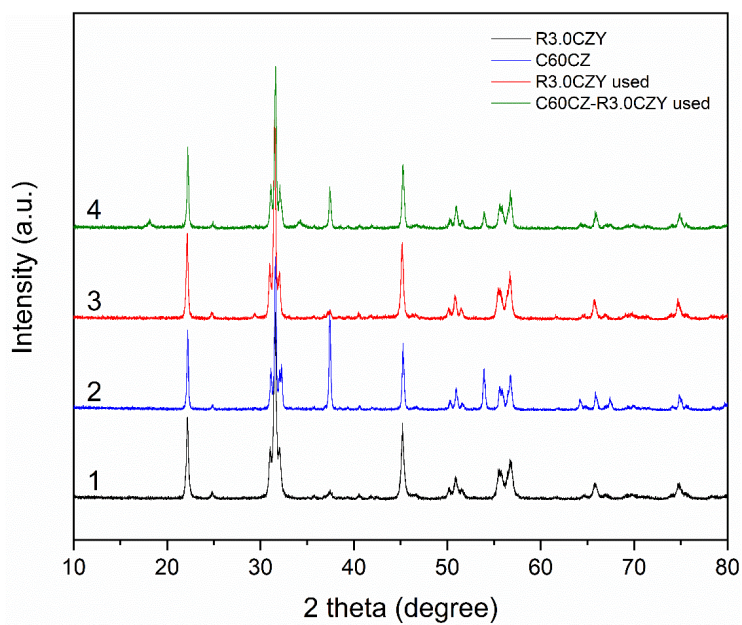


Figura 6. Diffattogrammi di catalizzatori utilizzati per il SESR.

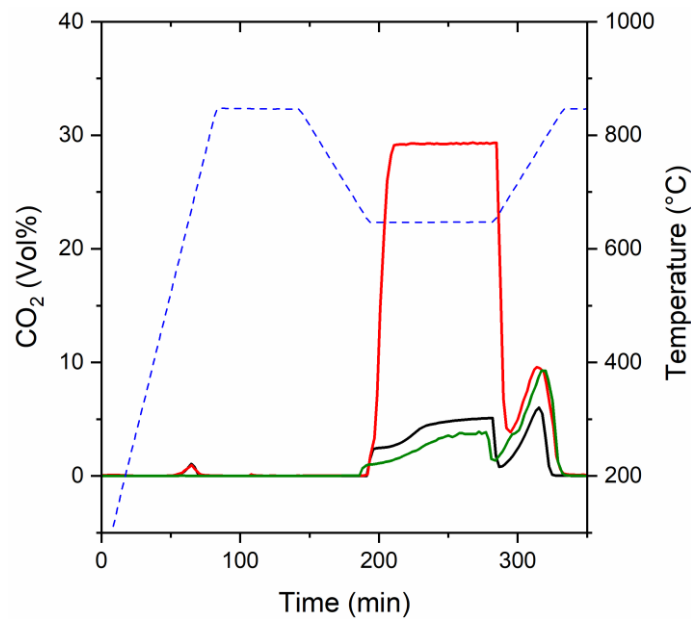


Figura 7. Cattura e rilascio di CO₂ in un reattore a letto fisso contenente il campione C60CZ a concentrazione diversa di CO₂ del 5 (curva nera), 10 (curva verde) e 20 (curva rossa) vol % in 200 cm³ min⁻¹ totali di un flusso di N₂.

In Figura 8 è riportato l'andamento della frazione volumetrica e dello Yield di idrogeno al variare del tempo di reazione. Come si può vedere l'incremento della produzione di idrogeno durante la cattura è piuttosto modesto, un incremento di circa il 5% sia della concentrazione che dello Yield. Ciò può essere dovuto durante il SESR alla bassa capacità sorbente del materiale legata alla bassa area superficiale e quindi al metodo di sintesi, e anche a processi di diffusione ostacolati all'interno del materiale granulato dalla sinterizzazione. Nelle successive annualità del Progetto si punterà a migliorare il processo di sintesi per incrementare la capacità sorbente totale dello stesso e le proprietà chimico-fisiche.

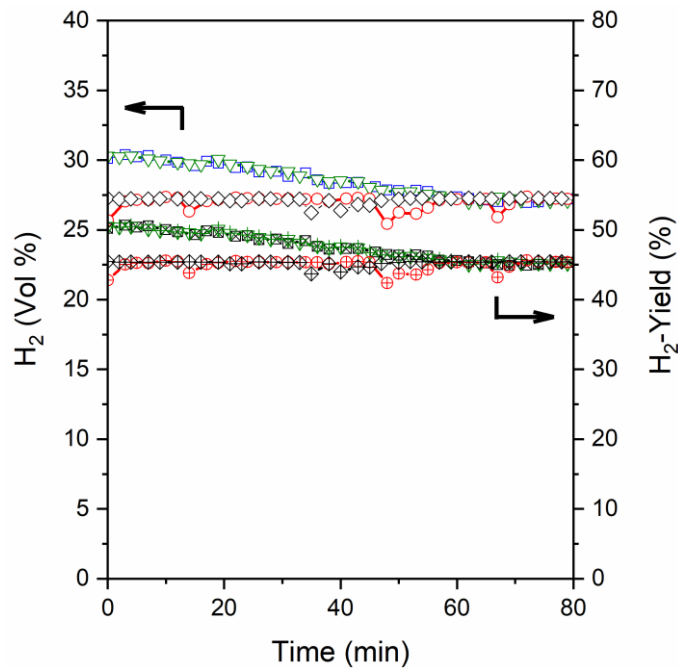


Figura 8. Resa in Idrogeno e frazione volumetrica di idrogeno durante il test di SESR. CCZ+RCZY ciclo1° (verde) sorbente + catalizzatore, CCZ+RCZY ciclo2° (blu) sorbente + catalizzatore, RCZY ciclo 1° (rosso) catalizzatore, RCZY ciclo 2° (nero) catalizzatore.

Sebbene non previsto dal capitolato, è stato sviluppato un software per la gestione automatica del setup per il test di steam reforming del metano, mostrato in Figura 5. Il software è fruibile da tutti gli utenti abilitati all'ingresso del laboratorio *Sfero* e può essere anche gestito da remoto.

I segnali di misura sensoristica (input) e di controllo (output) necessari per la gestione dei dispositivi installati (device) attraverso questo nuovo software vengono acquisiti in continuo attraverso un programma sviluppato in ambiente LabVIEW (*Laboratory Virtual Instruments Engineering Workbench*), e sono utilizzati per valutare istante per istante i valori da essi assunti. Per effettuare le successive analisi di post-processing si è inoltre provveduto a gestire l'archiviazione di ogni set-point (SP) e process-value (PV) delle variabili.

L'hardware interfacciato è costituito dalla strumentazione di seguito elencata:

- computer sul quale gira il programma di acquisizione e l'analisi dati;
- alcuni dispositivi della Bronkhorst su bus proprietario FLOW-BUS:
- Pressure meter control EL-PRESS 10 barg per N₂;
- Gas Volume controller EL-FLOW nel range 0-100 sccm per N₂;
- Gas Volume controller EL-FLOW nel range 0-200 sccm per N₂;
- Gas Volume controller EL-FLOW nel range 0-500 sccm per N₂;
- Gas Volume controller EL-FLOW nel range 0-200 sccm per CO₂;
- Gas Volume controller EL-FLOW nel range 0-200 sccm per H₂;
- Mini CORI-FLOW M13, liquid volume controller Coriolis nel range 0-700 ml/min per N₂.
- AZURA Pump P 4.1S HPLC della Knauer;
- Forno Carbolite GERO 30-3000 °C TS1-1200, type 12/60/150;
- Micro GC 990 della Agilent Technologies, dual pump, carrier gas Ar/N₂ e He/H₂.

È stato inoltre effettuato l'upgrade di un sistema di scarica a barriera dielettrica (DBD) basato su elettrodi raffreddati ad acqua, in grado di esplorare interessanti regimi di alta potenza (2kW) ed efficienza energetica. Le immagini del DBD in due diverse condizioni operative sono mostrate in Figura 9.

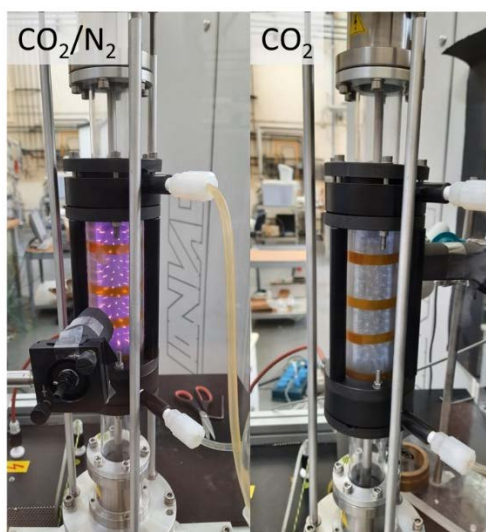


Figura 9. Immagini del reattore durante le operazioni, a sinistra con miscela CO₂/N₂ e a destra con CO₂ pura.

Il reattore è costituito da un tubo di quarzo lungo 0,5 m, diametro esterno di 40 mm e spessore 2 mm (diametro interno 36 mm) che funge da barriera dielettrica. Il gruppo dell'elettrodo interno è costituito da un'asta di supporto in acciaio inossidabile di 10 mm di diametro raffreddata ad acqua, che può essere dotata di elettrodi coassiali di diametro maggiore per ridurre lo spazio di scarica su una sezione selezionata del

reattore (attualmente 120 mm) rivolta verso l'elettrodo esterno immerso. Lo schema generale dell'apparato sperimentale e della configurazione degli elettrodi è riportato in Figura 10.

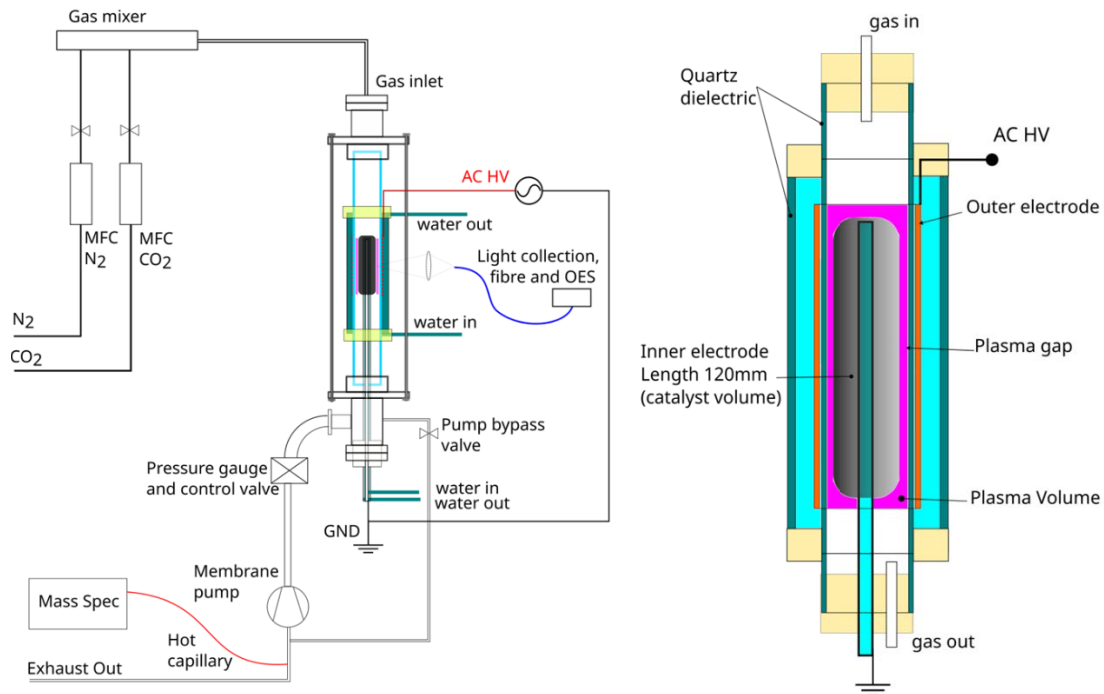


Figura 10. Schema generale dell'apparato sperimentale (a sinistra) e dell'elettrodo DBD verticale, raffreddato ad acqua, e della regione di scarica (a destra).

A pressione sub-atmosferica e con flussi di CO₂ minori di 1slm, a bassa potenza sono state ottenute efficienze energetiche di dissociazione della CO₂ fino al 35%, mentre quando viene applicata una potenza maggiore sono stati ottenuti tassi di conversione fino al 60%. L'indagine chiave per lo sviluppo futuro sarà l'esplorazione di regimi che consentano di aumentare contemporaneamente l'efficienza energetica e il tasso di conversione per maggiori flussi di CO₂ dove viene applicata una potenza elevata al plasma. Ciò può essere ottenuto limitando ulteriormente la reazione di ritorno di CO e O₂ mediante: (i) una migliore gestione termica degli elettrodi e ingegneria delle superfici; (ii) l'adattamento ottimizzato del flusso di gas al volume e alla potenza di scarico; (iii) inserire una membrana per separare l'O₂ dal plasma. Infine, l'introduzione di diversi elettrodi e materiali dielettrici, utilizzando materiali con maggiore conducibilità termica e migliorando il contatto termico con il fluido di raffreddamento, e l'aggiunta di catalizzatori nella regione di scarica, aumenterà ulteriormente il potenziale applicativo dei sistemi al plasma DBD raffreddati ad acqua ad alta potenza.

È inoltre proseguita l'attività sulla fabbricazione di membrane a separazione di ossigeno da integrare nel DBD. È stata effettuata una ricerca di mercato sui supporti cilindrici in AISI 316 con bassa porosità (dell'ordine del micron), ed è stata individuata una ditta in grado di fornire membrane di porosità inferiore ai 20 micron. La morfologia della superficie del supporto AISI 316 ottenuta mediante microscopio elettronico a scansione è riportata in Figura 11 a.

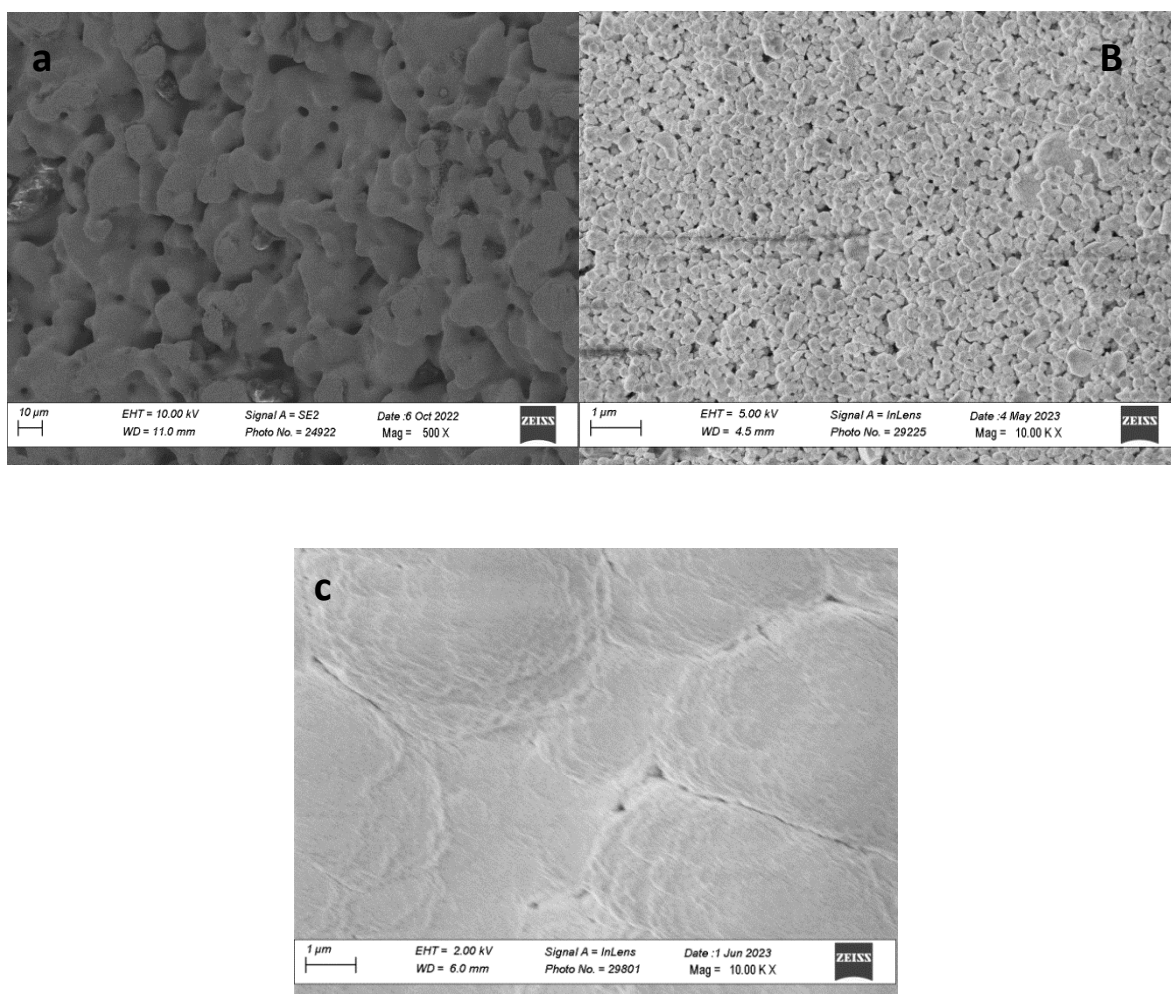


Figura 11. Micrografie SEM a) supporto cilindrico AISI 316, b) interlayer misto (LSFC + ZrO₂) depositato su AISI 316 e c) film di SDC depositato su interlayer/AISI 316.

La membrana fabbricata nel corso della LA consiste in un film denso di ceria drogata con samario (SDC, Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}) dello spessore di qualche micron, depositato mediante sputtering a radiofrequenza. Per favorire l'adesione della membrana al supporto metallico è stato depositato un interlayer poroso ottenuto mediante tecnica elettroforetica. Sono stati investigati come interlayer la perovskite La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃₋₆ (LSFC), la zirconia ed elettrodi misti perovskite + zirconia. La migliore adesione della membrana di SDC è stata ottenuta su interlayer di tipo misto, la cui morfologia è mostrata nella Figura 11 b. La Figura 11 c riporta la micrografia SEM del film di SDC depositato su interlayer misto su AISI 316. Dopo calcinazione a 950°C dall'analisi morfologica della membrana (non mostrata qui) si notano però alcune crepe dovute probabilmente allo stress causato dagli spessori troppo elevati. Il processo di fabbricazione della membrana verrà ottimizzato nelle prossime annualità.

7.3 Stoccaggio non-geologico di CO₂ mediante scorie industriali di processi metallurgici

Sono state effettuate campagne sperimentali nell'autoclave da banco (Figura 12) mirate allo studio di stoccaggio di CO₂ non-geologico mediante carbonatazione di scorie industriali derivanti dalla fase di

affinazione fuori forno dell'acciaio (scorie bianche). Il processo è stato anche analizzato dal punto di vista delle rese e delle condizioni operative di temperatura e pressione.

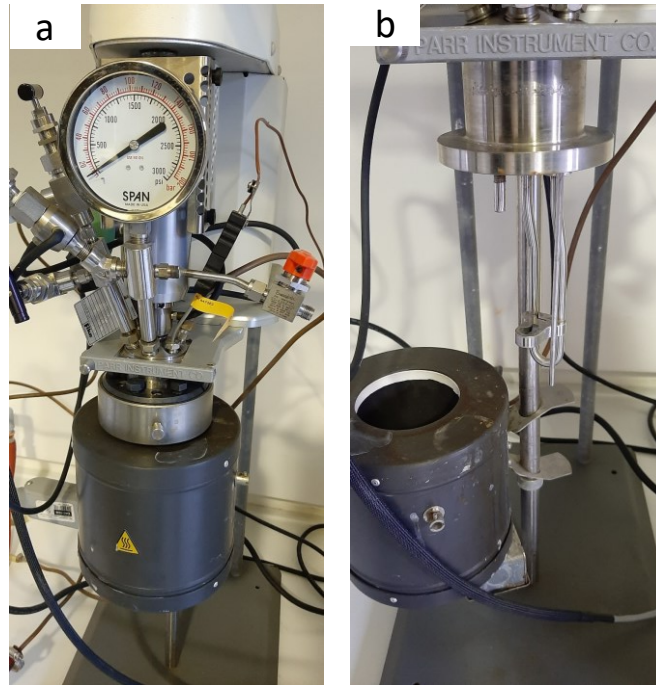


Figura 12. (a) Banco prova di carbonatazione accelerata in pressione (b) fase di caricamento del materiale da carbonatare.

L'analisi dei campioni di scorie tal quali, effettuata mediante microscopio elettronico, ha mostrato una struttura ben compatta, uniforme con spigoli tra le superfici ben netti e delineati. L'assenza di strutture granulari superficiali confermerebbe l'elevato grado di sinterizzazione a cui i campioni sono stati sottoposti durante i processi siderurgici. La Figura 13 mostra l'andamento della massa dei campioni di scorie durante il processo di carbonatazione e la tabella 1 riassume i risultati della carbonatazione.

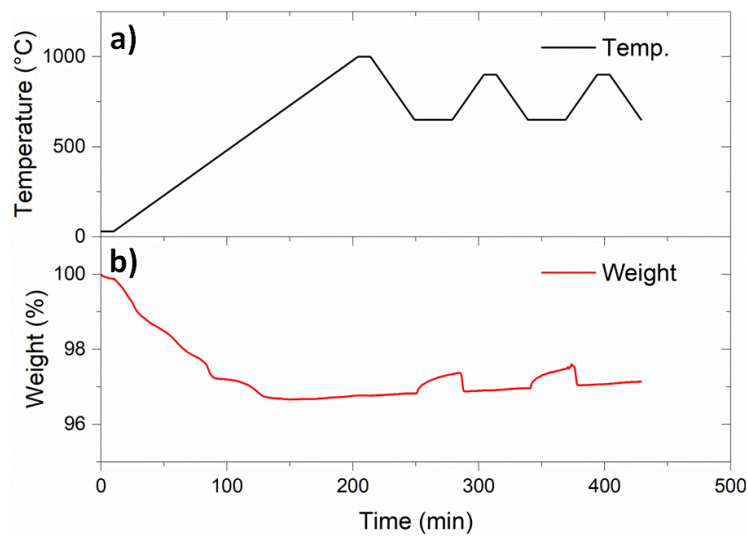


Figura 13. (a) Massa di un campione di scorie tal quale o carbonatato, (b) grado di carbonatazione a diverse temperature delle scorie trattate.

Come si nota in tabella, il campione mostra un assorbimento di 11.51 grammi per 100 grammi di materiale trattato se trattato in fase umida, e prestazione leggermente inferiore nel caso del materiale carbonatato in fase acquosa (9.83 g) e successivamente essiccato (9.92 g). Le prestazioni leggermente inferiori potrebbero dipendere dall'ulteriore resistenza incontrata dalla CO₂ durante la diffusione nella matrice liquida.

Tabella 1. Prestazione del campione di scorie: assorbimento di CO₂ in diverse fasi di carbonatazione.

	umida	Route	
		Acquosa (essiccata)	Acquosa
Delta m1 (250°C-500°C) [g]	2.35	1.18	1.53
Delta m2 (550 °C- 1000°C) [g]	9.16	8.74	8.30
Totale assorbimento [g]	11.51	9.92	9.83

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

La LA 4.1 non prevedeva consulenze scientifiche.

9 Pubblicazioni scientifiche

Pur non essendo state prodotte pubblicazioni scientifiche, sono in fase scrittura articoli sulle alle attività della LA 4.1 e delle linee di attività dei partner universitari coinvolti nel WP4.

10 Eventi di disseminazione

Non ci sono stati eventi di disseminazione nell'ambito di congressi nazionali e internazionali. Tuttavia le attività della LA 4.1 sono state ampiamente diffuse in contesti di progetti europei partecipati da ENEA, nonché in ambiti universitari e scolastici mediante visite organizzate presso l'impianto ZECOMIX e il laboratorio SFERO associato.