

Ricerca di Sistema elettrico



Ottimizzazione del processo di produzione di idrogeno verde da gassificazione di biomasse integrata con la cattura e il riuso di CO₂ (LA4.2)

U. Pasqual Laverdura, N. Lisi, F. Bozza, C. Larosa, F. Famà, A. Varotto, E. Di Bisceglie, A. Assettati, E. Giulietti, C. Stringola, S. Scaccia, G. Guidarelli, D. Zola, A. Sytchkova, G. Troiani e M.L. Grilli

Ottimizzazione del processo di produzione di idrogeno verde da gassificazione di biomasse integrata con la cattura e il riuso di CO₂

U. Pasqual Laverdura, N. Lisi, F. Bozza, C. Larosa, F. Famà, A. Varotto, E. Di Bisceglie, A. Assettati, E. Giulietti, C. Stringola, S. Scaccia, G. Guidarelli, D. Zola, A. Sytchkova, G. Troiani e M.L. Grilli (ENEA)

Con il contributo di: S. Attanasi, G. Calchetti, C. Carbone, D. Cecere, R. Chierchia, A. Di Nardo, E. Giacomazzi, A. Mariani, M. Marrocco, G. Messina, M. Pieve, L. Saraceno, S. Scaglione, R. Trinchieri, G. Vanga, G. Zummo e P. Fedele. Si ringraziano per l'analisi chimica delle brine: M. Proposito, F. Spaziani e G. Armiento.

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

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

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Linea di attività: LA 4.2

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile del Work Package: Maria Luisa Grilli, ENEA

Responsabile Linea di Attività: ENEA

Mese inizio previsto: luglio 2023

Mese inizio effettivo: luglio 2023

Mese fine previsto: dicembre 2024

Mese fine effettivo: dicembre 2024

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti.....	6
2.1	Formulazione e caratterizzazione di materiali sorbenti e catalizzatori e loro produzione in forma granulare	6
2.2	Test di produzione di idrogeno verde da gassificazione intensificata mediante cattura di CO ₂ a pressione atmosferica (su impianto pilota) ed in pressione (su scala laboratorio)	8
2.3	Upgrade di un banco prova a plasma con scarica a barriera di dielettrico per riuso e stoccaggio di CO ₂ mediante l'inserimento di una membrana a separazione di ossigeno.....	12
2.3.1	Test di dissociazione di CO ₂ con per la separazione di ossigeno.....	12
2.3.2	Test di dissociazione di CO ₂ con metano per la produzione di CO.....	12
2.4	Analisi economica della sezione di SEG, trattamento gas e plasma.....	13
2.5	Analisi delle rese e dei principali parametri operativi di un processo di stoccaggio di CO ₂ non-geologico ottenuto mediante carbonatazione di acqua salmastra	15
2.5.1	Risultati sperimentali mineralizzazione con brina.....	15
2.5.2	Valutazione tecnico-economica del processo di carbonatazione minerale.....	16
2.6	Riferimenti Bibliografici.....	17
3	Prodotti attesi	18
4	Prodotti sviluppati	19
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	20
6	Sintesi delle attività svolte	21
7	Dettaglio delle attività svolte.....	22
7.1	Formulazione e caratterizzazione di materiali sorbenti e catalizzatori per la cattura/valorizzazione di CO ₂ e produzione di materiali granulari	22
7.1.1	Sintesi di ossido di calcio alluminato Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (mayenite).....	22
7.2	Test di produzione di idrogeno verde da gassificazione intensificata mediante cattura di CO ₂ a pressione atmosferica (su impianto pilota) ed in pressione (su scala laboratorio)	22
7.2.1	Test di gassificazione a pressione atmosferica su impianto pilota	22
7.2.2	Test di gassificazione in pressione su scala laboratorio	24
7.2.3	Simulazione AspenPlus® del processo di gassificazione con cattura	25
7.3	Reattore DBD ad alta potenza per la valorizzazione della CO ₂	26
7.3.1	Reattore DBD con integrazione selettiva della membrana dell'ossigeno.....	26
7.3.2	Sottrazione chimica di ossigeno per ossidazione parziale del metano	29
7.4	Analisi delle rese e dei principali parametri operativi di un processo di stoccaggio di CO ₂ non-geologico ottenuto mediante carbonatazione di acqua salmastra	29
7.5	Riferimenti bibliografici	33

8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	34
9	Pubblicazioni scientifiche.....	35
10	Eventi di disseminazione	36

Indice delle figure

Figura 1a) Profilo termico della mayenite ottenuta partendo da sali nitrati; b) Analisi BET della mayenite.....	7
Figura 2 a) Diffrattogramma del supporto mayenitico (sintetizzato in laboratorio e commerciale) con inclusione di Ni a diverse concentrazioni; b) micrografia SEM della polvere di mayenite sintetizzata.	7
Figura 3 Cicli SE-SR ottenuti su alluminato di calcio.	8
Figura 4 Estrusore (a) e sferonizzatore (b) per la produzione di materiali in forma granulare (c).	8
Figura 5 Andamento della composizione dei gas permanenti durante uno dei test di gassificazione con sansa di olive.	9
Figura 6 a) Risultati mediati nel tempo per la concentrazione in fase gas per le prove effettuate su RDR; b) catrami misurati per gascromatografia di massa. Viene riportato anche il valore di "bianco" della biomassa considerata: Gusci di Noce (blu), Winery Waste (rosso), Sansa di Oliva (azzurro).	9
Figura 7 Contenuto di composti solforati espressi in termini di ppm H ₂ S equivalente.	10
Figura 8 a) Risultati per la composizione dei gas permanenti test condotti su reattore DFB (istogrammi da 1-4) e comparazione con risultati su RDR (istogramma 5); b) Comparazione risultati DFB a due diverse velocità di fluidizzazione.	10
Figura 9 Composizione dei gas permanenti a 5 e 10 bar per la SEG di gusci di noci e sansa di oliva (sopra) Test di cattura in pressione di CO ₂ su sorbente granulare 40% CaO su 60% mayenite commerciale (sotto).	11
Figura 10 Quantitativo di tar prodotti dalla gassificazione in pressione a 5 e 10 bar nelle differenti condizioni.....	11
Figura 11 A sinistra la membrana montata sul supporto dopo il test, a destra il reattore durante il test della membrana.....	12
Figura 12 Dissociazione di anidride carbonica e metano nel plasma, CO ₂ =1slm.	13
Figura 13 Dissociazione della CO ₂ in presenza di CH ₄	13
Figura 14 Contributo ai costi per le varie voci CAPEX e OPEX riferite all'unità funzionale di 1 kg di idrogeno per impianto da 1 MW e 5 MW.	14
Figura 15 Immagine del rattore in pressione per prove di mineralizzazione (a), immagine della brina dopo 24 h di test (b).	15
Figura 16 Profili TGA della brina_1 TQ, brina_2 TQ, brina_1 post CO ₂ e brina_2 post CO ₂	16
Figura 17 Schema di impianto del processo di carbonatazione scorie/brine.....	17

Figura 18 (a) Potenza consumata dai componenti dell'impianto di carbonatazione minerale; (b) costi di acquisto; (c) costi operativi e (d) LCOC del processo di carbonatazione minerale.....	17
Figura 19 Spugna porosa di mayenite ottenuta per mescolamento di sali nitrati di Ca e Al.....	22
Figura 20 schema costruttivo del DFB in Casaccia.....	23
Figura 21 (a) Termobilancia in pressione HP-TGA Waters, (b) schema impiantino scala laboratorio per prove di SEG.....	25
Figura 22. Simulazione SEG.....	25
Figura 23 Schema del reattore raffreddato ad acqua.	27
Figura 24 Disegno del set-up del plasma a membrana.....	27
Figura 25 Fotografia del set-up che integra la membrana all'interno dell'elettrodo. Sopra il sistema di elettrodi. In basso a sinistra la membrana supportata, sigillata al supporto denso. A destra in basso il reattore durante le misure con solo riscaldamento indiretto.	28
Figura 26 L'apparato sperimentale utilizzato per studiare l'effetto di una membrana ossigeno-selettiva.	29

Indice delle tabelle

Tabella 1 CAPEX sezione di SEG + trattamento dei gas effluenti.	14
Tabella 2. Composizione delle brine utilizzate per i test di mineralizzazione.....	15
Tabella 3 Condizioni iniziali DFB: posizione nello schema, kg carichi, temperatura di esercizio, portata massica, velocità di fluidizzazione, fluido di fluidizzazione D (dolomite), A (mayenite), Z (zirconato).	23
Tabella 4 Condizioni di test per la campagna di prove sperimentali: tipologia di sorbente, biomassa utilizzata, RDR o DFB, durata del test quando è ritenuta stabile la composizione...	24
Tabella 5 Reazioni considerate nella simulazione del processo di SEG in AspenPlus	26
Tabella 6 Parametri principali in ingresso all'analisi tecnico-economica del processo di carbonatazione con differenti materiali da letteratura [9].....	30
Tabella 7 Equazioni di potenza consumata W_{cons} e potenza termica W_{th} per ciascun componente dell'impianto di carbonatazione minerale.	31
Tabella 8 Equazioni di costo per ciascun componente dell'impianto di carbonatazione minerale [10,11].	32
Tabella 9 Assunzioni per la valutazione dei costi operativi (OPEX)[11].....	32

1 Risultati attesi

Nella LA 4.2 sono previste varie attività relative alla ottimizzazione del processo di produzione di idrogeno verde mediante gassificazione di biomasse intensificata con cattura di CO₂ a pressione atmosferica, allo studio di fattibilità in laboratorio del processo di gassificazione di biomasse in pressione, all'ottimizzazione del processo di valorizzazione di CO₂ mediante reattore al plasma e all'analisi di un processo di mineralizzazione di brine provenienti da scarti di impianti industriali.

I risultati attesi sono i seguenti:

- Formulazione e caratterizzazione di materiali sorbenti e catalizzatori per la cattura/valorizzazione di CO₂, resistenti alla sinterizzazione ad alta temperatura e alla deposizione di carbonio e loro produzione in forma granulare.
- Ottimizzazione del processo di gassificazione da biomasse a pressione atmosferica all'interno del doppio letto fluidizzato e del reattore a tamburo ruotante dell'impianto Valchiria, intensificato mediante cattura di CO₂, utilizzando sorbenti sintetici con basso o nullo tasso di produzione di fini. Test di gassificazione in pressione e di *steam reforming* del metano a pressione atmosferica su reattori scala laboratorio.
- Upgrade di un banco prova al plasma con scarica a barriera di dielettrico (DBD) per riuso e stoccaggio di CO₂ mediante l'inserimento di una membrana a separazione di ossigeno preparata in laboratorio.
- Analisi delle rese e dei principali parametri operativi (temperatura e tempo di reazione) di un processo di stoccaggio di CO₂ non-geologico ottenuto mediante carbonatazione di acqua salmastra (i.e. brine) proveniente da impianti per la produzione di acqua potabile.

2 Risultati ottenuti

Nella LA 4.2 sono stati raggiunti i seguenti risultati:

- Produzione di materiali sorbenti e catalizzatori di vario tipo mediante sintesi in laboratorio e loro produzione in forma granulare.
- Produzione di *syngas* ricco di idrogeno verde mediante campagne sperimentali di gassificazione di biomasse residuali ad emissioni negative di CO₂ (*Sorption Enhanced Gasification*, SEG) a pressione atmosferica
- Test di gassificazione ad alta pressione ($p \leq 10$ bar) su reattori da banco.
- Upgrade del reattore al plasma per la dissociazione di CO₂ mediante utilizzo di una membrana a separazione di ioni ossigeno fabbricata in laboratorio.
- Analisi del processo di carbonatazione di brine provenienti da processi industriali.

Tutti i risultati attesi sono stati raggiunti e per i processi principali sviluppati nella LA è stata condotta anche una valutazione tecnico-economica. Alcuni processi, quali la SEG ad alta pressione, la carbonatazione di brine da scorie industriali e la dissociazione di CO₂ mediante plasma sono ancora in fase di studio e ottimizzazione e presentano un TRL piuttosto basso (2-3). Tutti i processi investigati nell'ambito della LA 4.2 hanno tuttavia potenziali ricadute sia sul sistema elettrico nazionale in particolare sugli oneri generali del sistema elettrico, che rappresentano una voce significativa in bolletta, e sia sull'ambiente, e perseguono gli obiettivi di decarbonizzazione previsti dalle direttive nazionali ed europee. Inoltre, utilizzando biomasse residuali come materie prime, il processo SEG riduce la dipendenza da combustibili fossili, la cui volatilità dei prezzi può influenzare negativamente i costi dell'energia elettrica. Costi dell'energia più bassi e stabili rappresentano un vantaggio competitivo sui mercati internazionali.

Di seguito vengono brevemente illustrati i risultati ottenuti dalle varie attività, che saranno descritti con maggiore dettaglio nella Sezione 7.

2.1 Formulazione e caratterizzazione di materiali sorbenti e catalizzatori e loro produzione in forma granulare

Per i test di gassificazione intensificata con cattura di CO₂ e per i test di *steam reforming* del metano (SMR) sono stati preparati in laboratorio diversi tipi di materiali sorbenti e catalizzatori, utilizzando come fase attiva il Ni, come sorbente l'ossido di calcio (CaO) e come supporto la mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) e lo zirconato di calcio (CaZrO₃). La reazione di *steam reforming* è stata condotta su test da banco per verificare l'effetto catalitico dei materiali preparati indipendentemente dai test di gassificazione. Si pensa in futuro di implementare tali processi in combinazione in modo da convertire il metano prodotto durante la gassificazione, una volta individuati catalizzatori resistenti all'avvelenamento da H₂S.

I sorbenti studiati, a base di CaO, sono stati scelti grazie alla loro elevata stabilità nei processi di carbonatazione e calcinazione (rigenerazione). I materiali sono stati caratterizzati per le loro proprietà chimico-fisiche mediante diffrazione dei raggi X, analisi termogravimetrica, determinazione dell'area superficiale e volume dei pori (BET) e microscopia elettronica a scansione (FE-SEM).

La curva TG/DTA della mayenite prodotta è mostrata in Fig.1 a (i dettagli della sintesi sono riportati nella Sezione 7.1.1). Il campione presenta due picchi endotermici, uno centrato attorno a 250°C, che potrebbe essere attribuito alla disidratazione parziale di Al(OH)₃ in Al₂O₃, e uno centrato attorno a 450°C, attribuibile alla completa decomposizione del residuo Ca(OH)₂ e Al(OH)₃ per formare CaO e Al₂O₃. La perdita di peso è minima sopra i 500 °C e presenta un'isoterma a temperature superiori a 800 °C. Il picco endotermico è attribuibile alla formazione di fase mayenitica a partire da CaO e Al₂O₃. L'analisi TG è in accordo con i dati XRD che dimostrano l'effetto del trattamento termico sulla formazione della mayenite (Figura 2a). Le isoterme di adsorbimento/desorbimento di

N₂ sono mostrate nella Figura 1b. Secondo la classificazione IUPAC, la mayenite può essere associata alla caratteristica isoterma di Tipo II corrispondente a materiali macroporosi, in cui avviene adsorbimento multistrato illimitato. L'area superficiale specifica è stata calcolata utilizzando l'equazione BET ed è pari a 1.63 m²/g e la *bulk density* è 0,1 g/cm³.

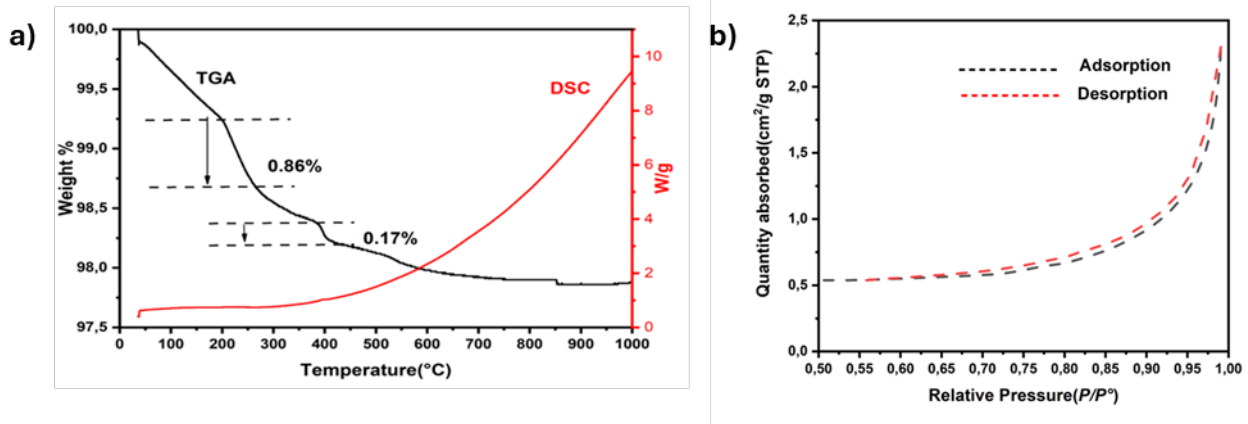


Figura 1a) Profilo termico della mayenite ottenuta partendo da sali nitrati; b) Analisi BET della mayenite.

La struttura XRD del campione calcinato in stufa a 900°C per 5 h ha mostrato un profilo cristallino tipico della mayenite con due picchi primari a 18° e 33.2° (JCPDS# 16-210-2957, Figura 2a). La dimensione media dei cristalliti calcolata con la formula di Scherrer è di 54 nm. La Figura 2 b mostra l'immagine SEM del campione.

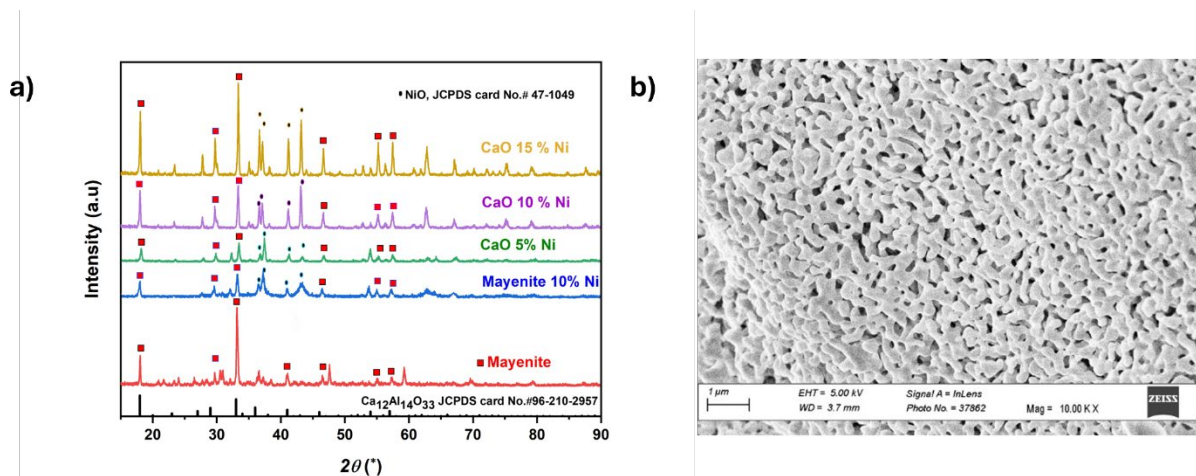


Figura 2 a) Diffratogramma del supporto mayenitico (sintetizzato in laboratorio e commerciale) con inclusione di Ni a diverse concentrazioni; b) micrografia SEM della polvere di mayenite sintetizzata.

Dopo la calcinazione, la mayenite è stata impregnata con una soluzione di Ni(NO₃)₂·6H₂O, quindi essiccata in stufa a 120°C per una notte e successivamente sottoposta ad una seconda calcinazione a 850°C per 5 ore. La polvere ottenuta, con un contenuto di Ni del 10%, è stata infine caratterizzata mediante diffrazione dei raggi X (Figura 2 a).

Tutte le polveri sono state preparate in laboratorio nei quantitativi necessari per le prove su banco, mentre le sintesi batch da decine di chili per essere utilizzate nel reattore a tamburo rotante e nel doppio letto fluidizzato sono state commissionate a ditta esterna che le ha prodotte già in forma granulare (granulometria tra 350 e 500 μm). L'analisi ai raggi X delle polveri commerciali (Figura 2a) ha dimostrato la presenza delle fasi previste con caratteristiche riflessioni della fase del NiO a 43.1° e 63.3° (JCPDS#47-1049). L'analisi BET ha mostrato un'area superficiale compresa tra 19 e 20 m²/g. L'analisi TG-DTA eseguita sugli adsorbenti ha mostrato che la quantità totale di CaO libero

è inferiore a quella teorica, probabilmente a causa della sinterizzazione di CaO durante la fase di granulazione. Test catalitici SE-SMR preliminari sono stati condotti su reattore a letto fisso sia su polveri preparate in laboratorio che su polveri commerciali per valutare le prestazioni dei catalizzatori per SE-SMR indipendentemente dai test di gassificazione. A titolo di esempio si riporta in Figura 3 il test SESR per la polvere di alluminato di calcio che mostra un comportamento stabile dopo 10 cicli.

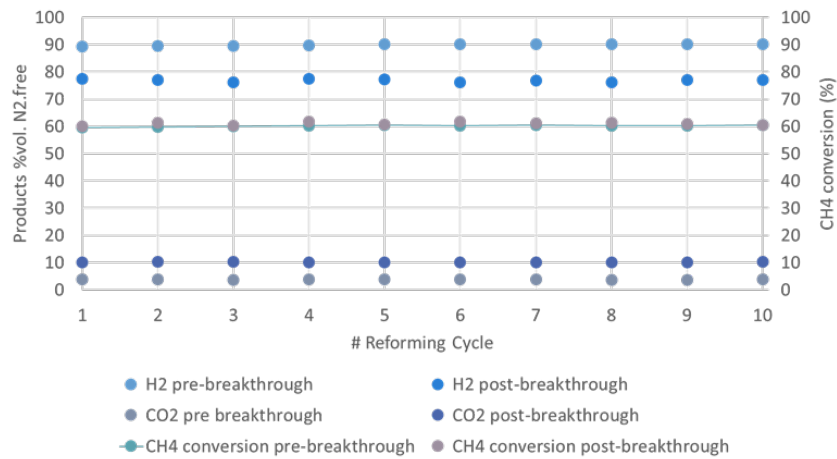


Figura 3 Cicli SE-SR ottenuti su alluminato di calcio.

I materiali sorbenti catalitici in forma granulare sono stati ottenuti dalle polveri sintetizzate in laboratorio mediante il granulatore/sferonizzatore mostrato in Figura 4. Il materiale sorbente è stato dapprima inserito nell'estrusore, da cui esce in forma di estrusi cilindrici (Figura 4a) che sono poi trasferiti allo sferonizzatore (Figura 4b) per la produzione di sfere lisce ed uniformi (Figura 4c) a granulometria definita essenzialmente dalla dimensione dell'estrusore. I granulati commerciali, prodotti secondo specifiche ENEA, sono stati utilizzati per i test di gassificazione nel tamburo rotante (RDR) e nel doppio letto fluidizzato (DFB) dell'impianto Valchiria, mentre i materiali preparati in laboratorio sono stati utilizzati per i test da banco.

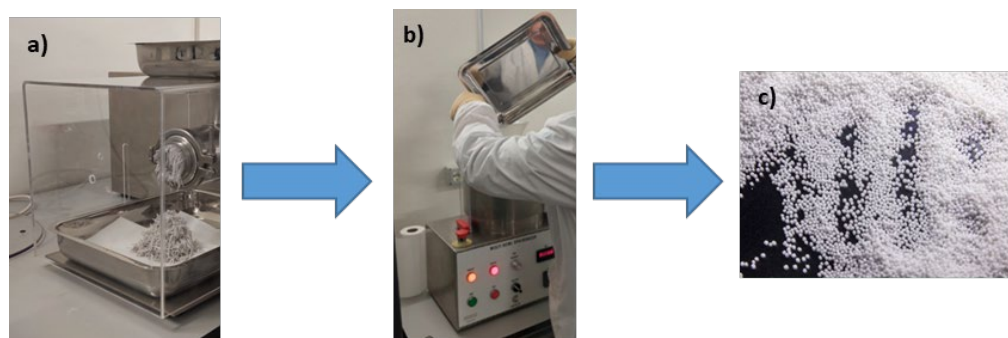


Figura 4 Estrusore (a) e sferonizzatore (b) per la produzione di materiali in forma granulare (c).

2.2 Test di produzione di idrogeno verde da gassificazione intensificata mediante cattura di CO₂ a pressione atmosferica (su impianto pilota) ed in pressione (su scala laboratorio)

Di seguito sono riportati i principali risultati della campagna sperimentale di test su reattori scala prototipo, RDR e DFB. Come biomassa sono state utilizzate sansa di olive, gusci di nocciola e

mandorla. La Figura 5 riporta a titolo di esempio, un test effettuato sull'RDR con alimentazione continua di sorbente e sansa di olive. In queste condizioni si ha una composizione piuttosto stabile delle molecole presenti durante l'intera prova di gassificazione. I valori medi della composizione per i test sull'RDR sono riportati in Figura 6. I test con gusci di noci sono stati simili ai test presentati nel rapporto del precedente SAL1 con i gusci di mandorla, in cui a causa di problematiche nella miscelazione sorbente/biomassa si aveva una composizione di idrogeno minore. In questo caso per ridurre le problematiche legate alla miscelazione sono stati impiegati gusci macinati con una granulometria compresa tra 3 mm e 1mm.

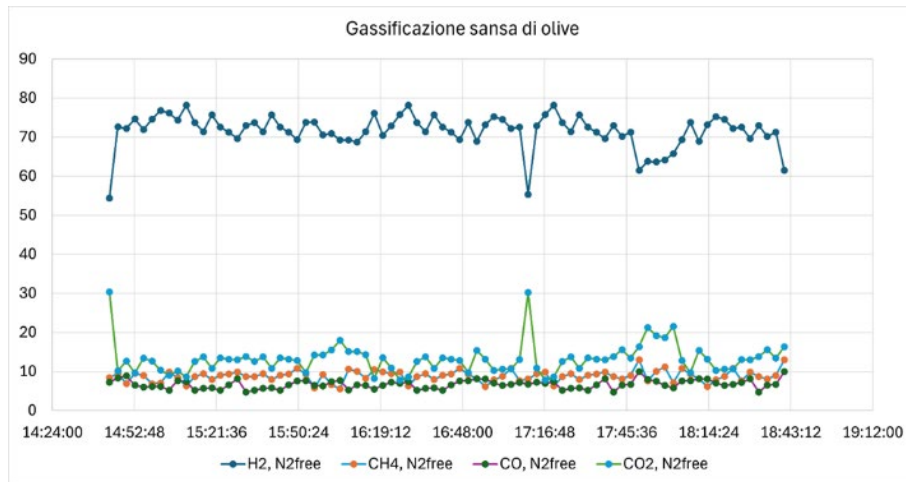


Figura 5 Andamento della composizione dei gas permanenti durante uno dei test di gassificazione con sansa di olive.

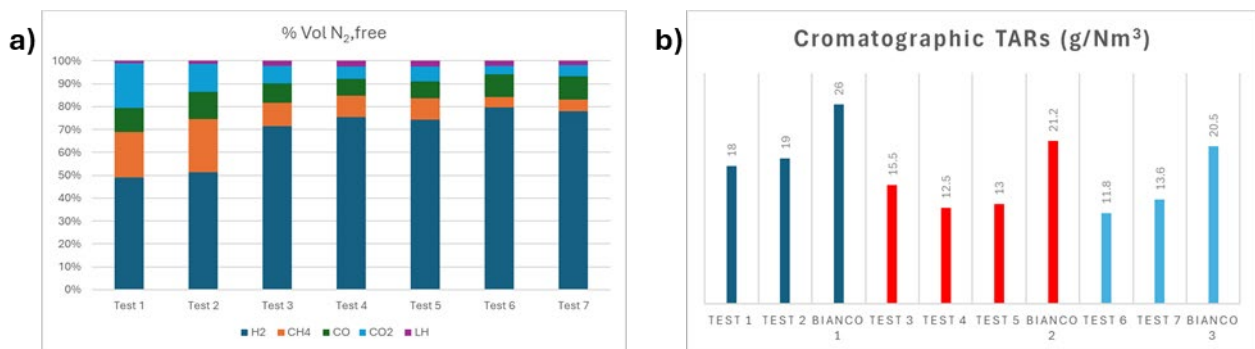


Figura 6 a) Risultati mediati nel tempo per la concentrazione in fase gas per le prove effettuate su RDR; b) catrami misurati per gascromatografia di massa. Viene riportato anche il valore di "bianco" della biomassa considerata: Gusci di Noce (blu), Winery Waste (rosso), Sansa di Oliva (azzurro).

È stata invece osservata una diminuzione dei TAR (Figura 6b) rispetto al bianco che può essere dovuta all'effetto catalitico di cracking che l'ossido di calcio ha su questi composti ad alta temperatura, già noto in letteratura. Per i composti contenenti zolfo si è potuto evidenziare che c'è un'azione di cattura dello zolfo da parte del CaO che determina una riduzione del loro contenuto in tutte le prove effettuate rispetto ai valori attesi da analisi CHNS. Questi prevedevano infatti un contenuto nel *syngas* finale di circa 241 ppm nei gusci di noce (Test 1 e 2), 300 ppm nel *winery waste* (Test 3 e 4) e 280 ppm nella sansa di oliva (Test 6 e 7) (Figura 7).

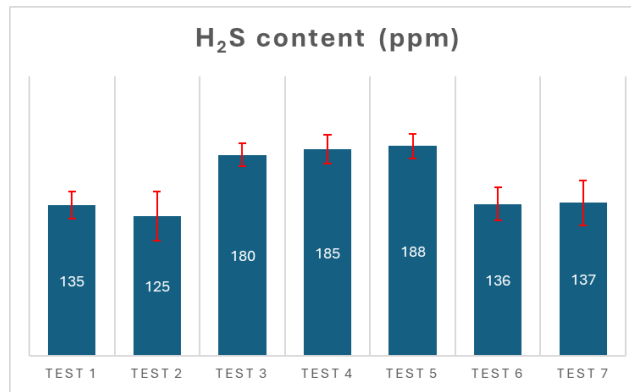


Figura 7 Contenuto di composti solforati espressi in termini di ppm H₂S equivalente.

In Figura 8a sono presentati i risultati della composizione volumetrica del gas valutati per i test sul DFB. Per riferimento, è riportato anche un risultato ottenuto dai test di riferimento sul reattore a tamburo rotante. I risultati dei test sul DFB sono peggiori rispetto a quelli ottenuti con il reattore a tamburo rotante a causa di una concentrazione significativamente più alta di CO₂ e molto più bassa di H₂. Si ipotizza che ciò sia dovuto alla posizione di alimentazione della biomassa rispetto alla superficie libera del letto di sorbente che impedisce alla biomassa la perfetta miscelazione con il letto di sorbente. La biomassa viene quindi lasciata libera di devolatilizzare sulla sua superficie, inficiando così il mescolamento tra gas e letto e riducendo la quantità di CO₂ catturata.

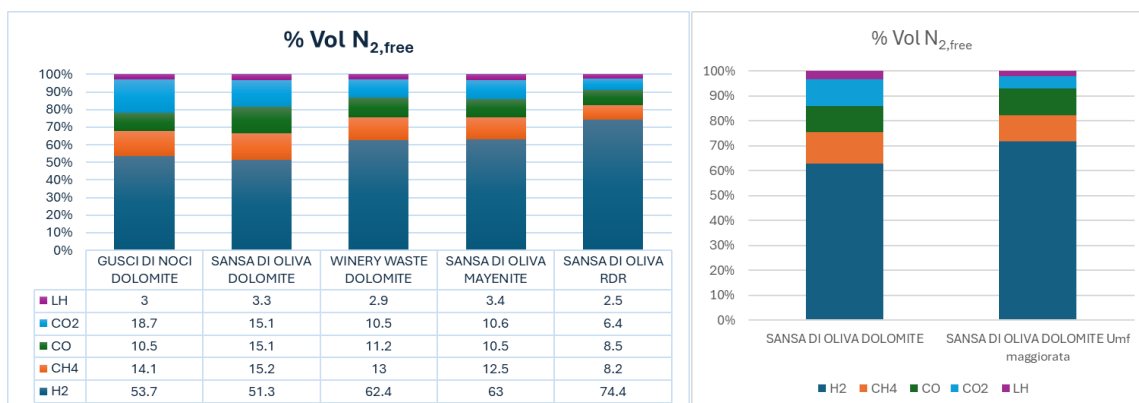


Figura 8 a) Risultati per la composizione dei gas permanenti test condotti su reattore DFB (istogrammi da 1-4) e comparazione con risultati su RDR (istogramma 5); b) Comparazione risultati DFB a due diverse velocità di fluidizzazione.

Per verificare questa assunzione è stata modificata la velocità di fluidizzazione (aumentando la portata di N₂). Aumentando la turbolenza si osserva un effetto positivo sulla cattura, che però risulta piuttosto contenuto a causa della diluizione del gas (Figura 8 a) Risultati per la composizione dei gas permanenti test condotti su reattore DFB (istogrammi da 1-4) e comparazione con risultati su RDR (istogramma 5); b) Comparazione risultati DFB a due diverse velocità di fluidizzazione. In generale i risultati ottenuti a pressione atmosferica su RDR e DFB hanno evidenziato un contenuto di H₂ massimo rilevato di 79.5% per il primo e 63.0% per il secondo a velocità di fluidizzazione di progetto e 71.8% nel caso di velocità di fluidizzazione maggiorata. Il contenuto di TAR varia tra 100 e 200 ppm in tutti gli esperimenti, e il char rimanente è compreso tra 34-40% lasciando un quantitativo di char disponibile come fuel secondario per la rigenerazione del sorbente.

I test preliminari di assorbimento di CO₂ effettuati su bilancia termogravimetrica in pressione utilizzando una polvere di sorbente 40% CaO- 60% mayenite, hanno evidenziato un effetto positivo sulla cinetica di cattura stessa come evidenziato in Figura 9. Il sorbente raggiunge il plateau di assorbimento dopo 50 s nel caso di pressione a 10 bar mentre a pressioni inferiori l'assorbimento è

continuo senza raggiungere un plateau entro i 50s. I test di SEG in pressione su letto fluidizzato di piccola taglia hanno evidenziato una discontinuità nello *Yield* di gas prodotto che però, mediato durante le misure, è compreso tra 0.76-0.80 Nm³/h*kg_{biomassa}, leggermente superiore alla quantità prodotta a 1 bar (0.72 Nm³/h*kg_{biomassa}), come ci si aspetta da valori presenti in letteratura [1]. A 5 bar la quantità di gas prodotta è più vicina a quella ottenuta ad 1 bar pari e pari a 0.73-0.74 Nm³/h*kg_{biomassa}. I test su scala laboratorio in pressione hanno dato alcuni interessanti risultati: innanzitutto si è potuto riscontrare un effettivo miglioramento della composizione del gas con una diminuzione del contenuto di CO e di CO₂ durante la prova e con un minore quantitativo di char residuo della gassificazione (probabilmente legato alla formazione di PAH (idrocarburi aromatici policiclici), come descritto più avanti.

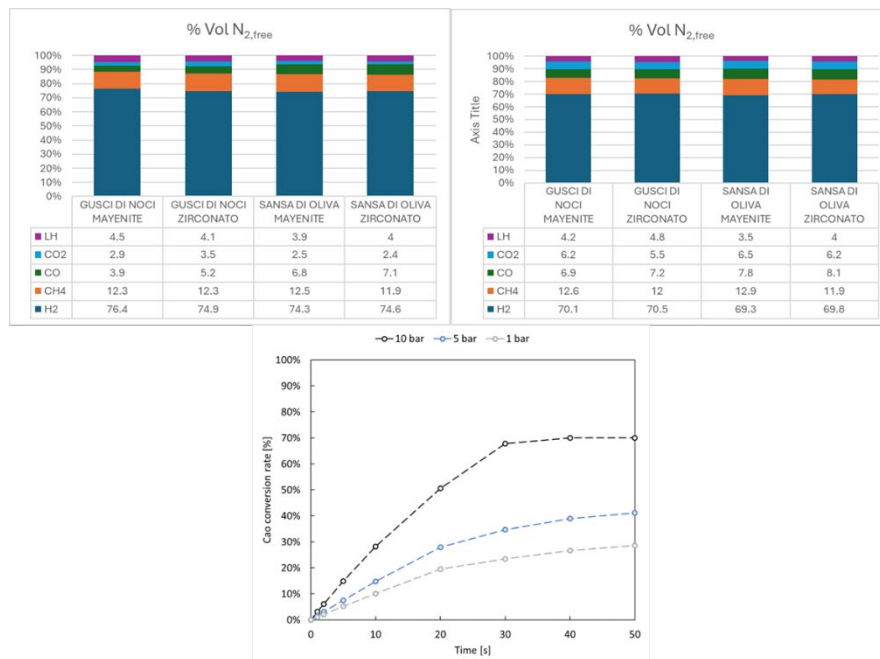


Figura 9 Composizione dei gas permanenti a 5 e 10 bar per la SEG di gusci di noci e sansa di oliva (sopra) Test di cattura in pressione di CO₂ su sorbente granulare 40% CaO su 60% mayenite commerciale (sotto).

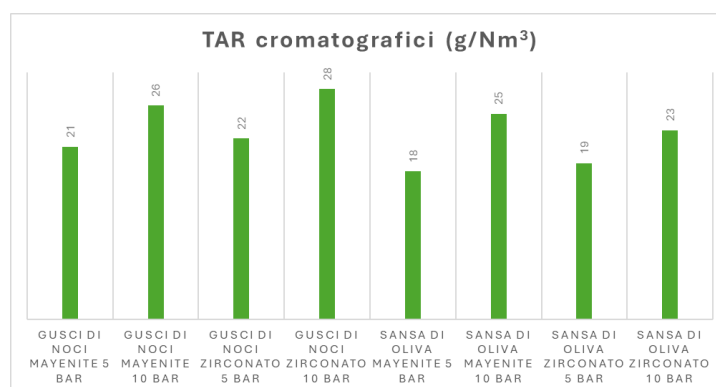


Figura 10 Quantitativo di tar prodotti dalla gassificazione in pressione a 5 e 10 bar nelle differenti condizioni.

Data la quantità assoluta di gas prodotto, e visto il sistema utilizzato, non è stato possibile misurare il contenuto di composti contenenti lo zolfo in queste condizioni perché non esiste nel sistema un punto di campionamento. È stato invece possibile misurare il contenuto dei tar cromatografici (Figura 10), che è risultato superiore a quanto osservato in precedenza. Ciò è dovuto alla formazione ad alta pressione dei cosiddetti PAH. Il contenuto dei tar è maggiore ma la loro composizione è più spostata

verso naftalene e composti a più alta massa molecolare rispetto ai fenoli e toluene che si producevano a bassa pressione.

2.3 Upgrade di un banco prova a plasma con scarica a barriera di dielettrico per riuso e stoccaggio di CO₂ mediante l'inserimento di una membrana a separazione di ossigeno

2.3.1 Test di dissociazione di CO₂ con per la separazione di ossigeno

Il set-up del reattore al plasma sviluppato nella LA 4.1 per alloggiare membrane cilindriche monolitiche è stato modificato ad hoc per introdurre la membrana a permeazione di ioni ossigeno supportata su metallo poroso fabbricata in laboratorio. La configurazione sperimentale con elettrodi pieni e raffreddati è stata modificata ed è stato soppresso il raffreddamento dell'elettrodo interno, poiché la membrana funziona ad alta temperatura. I dettagli sull'upgrade del setup sono riportati nella Sezione 7.3.1. La membrana a separazione di ossigeno consiste in un film di Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} depositato mediante *sputtering* a radiofrequenza su supporto cilindrico AISI 3014 rivestito da un *layer* di ZrO₂/La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.2}Co_{0.8}O₃ ottenuto mediante deposizione elettroforetica secondo la procedura descritta in dettaglio nel report della LA 4.1. L'introduzione di una membrana selettiva che eventualmente riuscisse a sottrarre ossigeno dal plasma beneficerebbe il processo di un aumento di efficienza, spostando l'equilibrio chimico verso i prodotti di reazione.

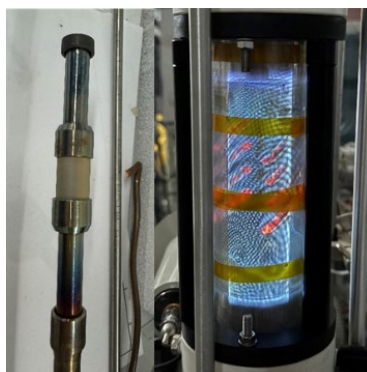


Figura 11 A sinistra la membrana montata sul supporto dopo il test, a destra il reattore durante il test della membrana.

Durante le prove di dissociazione di CO₂, nel reattore DBD la potenza del plasma è stata variata fino a 1500W e la potenza di riscaldamento elettrico fino a 500W e sono stati ottenuti i seguenti risultati sperimentali: la membrana ha mostrato di essere sostanzialmente impermeabile ai gas. Il sistema tecnologico di inserimento della membrana all'interno del reattore al plasma e la sigillatura ad alta temperatura sono risultati efficaci, anche se la sigillatura dovrebbe essere ulteriormente migliorata. Non è stato però osservato passaggio selettivo di ossigeno attraverso la membrana stessa. L'effetto complessivo di avere elettrodi caldi e membrane riscaldate nel plasma è negativo rispetto alla dissociazione dell'anidride carbonica. Possiamo giustificare questi risultati come dovuti all'effetto (termo-catalitico) di una zona centrale del reattore caldo che favorisce la ricombinazione di monossido e ossigeno in anidride carbonica, compromettendo la conversione. Per operare all'interno del plasma sono necessarie membrane di nuova concezione, in grado di funzionare a temperature più basse con un'elevata selettività (rispetto a CO e CO₂) e con grandi flussi di O₂.

2.3.2 Test di dissociazione di CO₂ con metano per la produzione di CO

La Figura 12 mostra come un piccolo flusso di metano sia già sufficiente ad inibire completamente la formazione di ossigeno nei gas in uscita dal reattore.

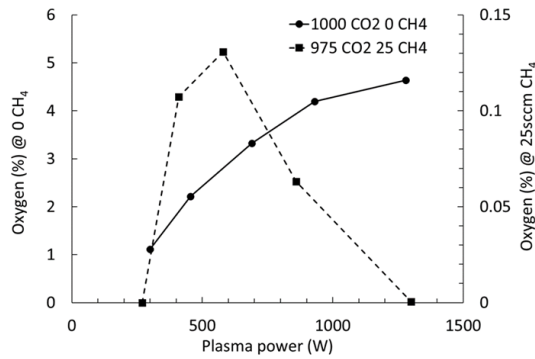


Figura 12 Dissociazione di anidride carbonica e metano nel plasma, CO₂=1slm.

Allo stesso tempo, è stata osservata la presenza di idrogeno, che si può collegare all'eccesso di metano che non reagisce con l'ossigeno che risulta dalla dissociazione della CO₂. In complesso esiste un effetto sinergico [2] nei plasmi CO₂+CH₄ che aumenta la produzione di CO rispetto al caso di CO₂ pura. Alcuni degli svantaggi di questo processo sono l'utilizzo di metano, che però può essere sostituito da gas di discarica o da correnti "sporche" altrimenti inutilizzabili e il fatto che tutto l'ossigeno prodotto viene convertito e non è disponibile per la calcinazione (ossidazione del *char*).

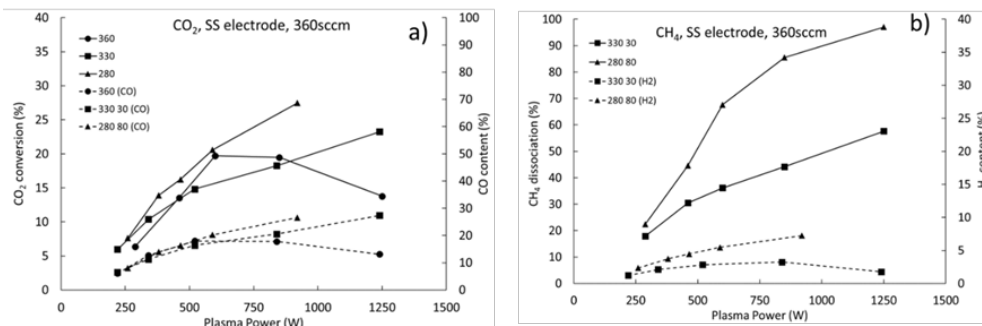


Figura 13 Dissociazione della CO₂ in presenza di CH₄.

2.4 Analisi economica della sezione di SEG, trattamento gas e plasma

A valle dei risultati ottenuti dalla simulazione in Aspen Plus® 11 (Tabella 1), che ha permesso di modellare il processo di SEG e il successivo trattamento del *syngas* e del *flue gas* proveniente dalla calcinazione, sono stati ottenuti i bilanci di materia e di energia per diversi casi e configurazioni di processo. Innanzitutto, è stata effettuata una prima analisi dei costi capitali di impianto, prendendo come taglia di riferimento 1 MW_{th} di gassificatore. Le funzioni di costo per le apparecchiature sono state prese dalla letteratura e sono riportate nella 7.4 (Tabella 8). In Tabella 1 sono riportati i CAPEX. Un primo risultato è stato eliminare dalla valutazione economica la sezione di plasma con membrana visti gli scarsi risultati in termini di efficienza di separazione per l'ossigeno e di efficienza elettrica per la separazione. Il plasma rimane una valida alternativa per sfruttare i picchi di energia elettrica della rete, e si dovrebbe continuare ad indagare per quanto riguarda la produzione di *efuels* o in combinazione con il metano nel DRM. Per far fronte alla richiesta di O₂ per il calcinatore si è pensato di considerare il costo dell'O₂ come un OPEX, considerando che viene prodotto da un'unità per la separazione dall'aria (ASU) a membrane. Il costo per l'ossigeno è riportato nella Sezione 7 in Tabella 9 con le altre assunzioni per gli OPEX. Il costo per un impianto da un MW_{th} risulta essere intorno a 1 M€, e si è ipotizzato di vendere direttamente l'idrogeno prodotto e di valutare un costo livellato dell'idrogeno tenendo in conto anche delle quote ETS per lo stoccaggio della CO₂ pressoché pura prodotta dal calcinatore. Inoltre, è stato valutato il caso di inserire una cella a combustibile per la produzione elettrica (SOFC) con un ulteriore incremento per la cella di 500 k€ nei costi capitali. In

questo caso il prodotto risulta essere l'energia elettrica (energia elettrica totale stimata in un anno pari a 30 MWh). Si è scelta una cella a combustibile perché ha un'efficienza globale migliore rispetto ad una turbina ad idrogeno e forse più compatibile con la taglia dell'impianto. Si sono presi come riferimento un funzionamento di 7000 ore annue e un tempo di vita utile di 25 anni.

Tabella 1 CAPEX sezione di SEG + trattamento dei gas effluenti.

Processo	Apparecchiatura	CAPEX (€)
1- SEG	Letto fluidizzato	200.000,00 €
	Generatore di vapore	60.000,00 €
	Strumentazione	80.000,00 €
	Altre strumentazioni (bruciatore, flare, coclea, etc.)	50.000,00 €
2- Calcinatore	Calcinatore	400.000,00 €
3.1- Pulizia CO ₂	Rimozione CO ₂	18.000,00 €
3.3- HOT GAS FILTER	Filtro per particolato in temperatura	50.000,00 €
3.4 - SORPTION H ₂ S	Rimozione H ₂ S	18.000,00 €
3.5 - Reforming TAR	Reforming catalitico dei TAR	24.000,00 €
4- Condizionamento Flue gas	Filtro per particolato ad alta temperatura	22.000,00 €
	Rimozione con sorbenti SO ₂	8.000,00 €

Valutando un costo di 6.02 €/kg_{H₂} si ottiene un pareggiamento dei costi capitali riferiti all'anno solare e agli PEX. Per fare ciò è stato valutato anche il possibile profitto dovuto alla vendita di quote ETS per la CO₂ prodotta e della corrente elettrica generata da una possibile turbina a vapore che sfrutta il recupero di calore dal calcinatore (T= 925-950 °C). Pertanto, per poter ottenere un profitto è necessario vendere l'idrogeno prodotto ad un costo maggiore di quello di mercato, per esempio, dell'idrogeno verde da elettrolisi (4-6 €/kg di idrogeno). Tuttavia, i contributi di costo principali sono dovuti a Personale e Materiali, per il personale sono stati considerati 6 dipendenti (3 operatori, 1 addetto alla manutenzione, 1 ingegnere di processo, ed 1 unità di staff manageriale) per poter operare per 7000 h/a. Tuttavia, lo stesso personale potrebbe operare in un impianto più grande da MW_{th} abbattendo così l'impatto dello Staff. I costi dei materiali sono dovuti per più del 50% al costo di acquisto di O₂ prodotta da una ASU (*Air Separation Unit*). Su una taglia maggiore installando un'unità ASU si potrebbero diminuire i costi operativi al costo di un aumento del capitale. In questo caso però si raggiunge una parità dei costi intorno a 4.5 €/kg di idrogeno prodotto (Figura 14). Successivi miglioramenti si potrebbero ottenere nel caso si aggiungessero alla gassificazione di biomasse naturali residuali, anche rifiuti e biomasse di scarto più complesse nonché rifiuti plastici. In questo caso si avrebbe un ulteriore miglioramento dell'efficienza del processo in quanto diminuirebbe il costo della biomassa e quindi la componente dei materiali.

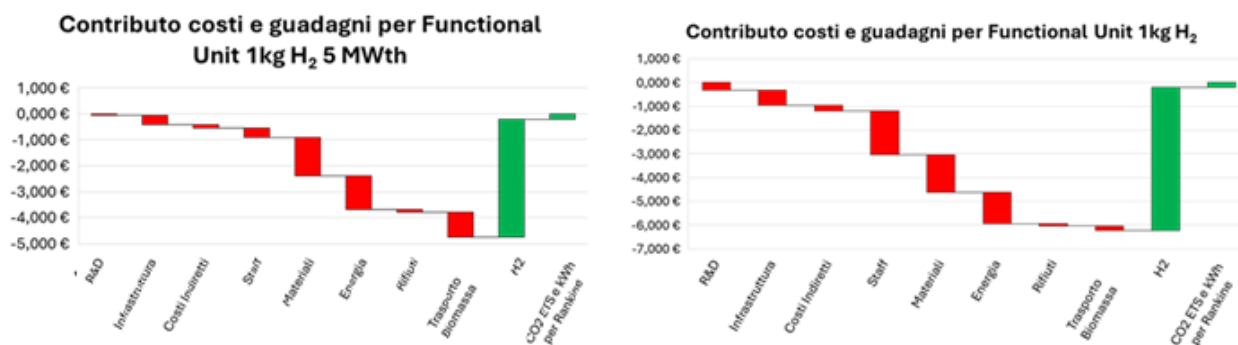


Figura 14 Contributo ai costi per le varie voci CAPEX e OPEX riferite all'unità funzionale di 1 kg di idrogeno per impianto da 1 MW e 5 MW.

2.5 Analisi delle rese e dei principali parametri operativi di un processo di stoccaggio di CO₂ non-geologico ottenuto mediante carbonatazione di acqua salmastra

2.5.1 Risultati sperimentali mineralizzazione con brina

Sono stati utilizzati due campioni di brina con caratteristiche mostrate in Tabella 2. Composizione Le brine sono state inserite all'interno di un reattore in pressione (Figura 15 a) alla temperatura di 50 °C e 15 bar di CO₂ per 4h. L'analisi XRD del residuo fisso dopo essiccazione a 110 °C per 24 h ha rivelato essenzialmente la presenza della fase halite (99%).

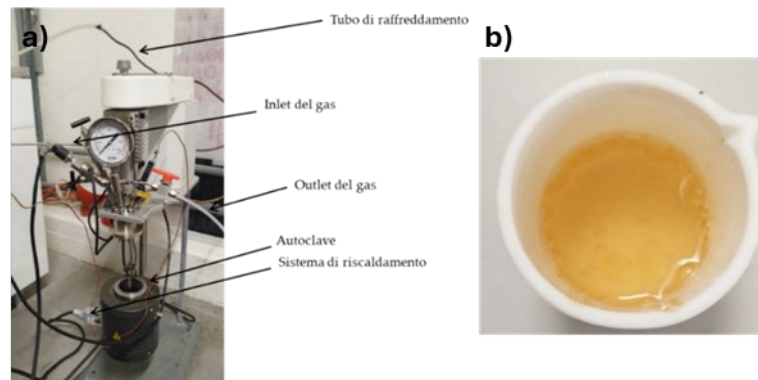


Figura 15 Immagine del reattore in pressione per prove di mineralizzazione (a), immagine della brina dopo 24 h di test (b).

Tabella 2. Composizione delle brine utilizzate per i test di mineralizzazione.

Campione	pH	EC (mS/cm)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)
Brina_1	6,3	18,2	183	575	4909	162	< 0,1	< 0,1
Brina_2	6,4	17,5	216	657	5745	187	< 0,1	< 0,1

Nella Figura 15b viene mostrata la immagine della soluzione della brina_1 dopo averla sottoposta al trattamento sopra descritto. Un lieve assorbimento di CO₂ è evidente dall'analisi termogravimetrica mostrata in Figura 16, dove vengono presentati i profili TGA delle due diverse brine analizzate tal quali (TQ) e dopo aver sottoposto le due diverse soluzioni al trattamento di carbonatazione (post CO₂). L'analisi termo-gravimetrica è stata effettuata con un flusso di N₂ (30 mL/min) con un'iniziale stasi a 30 °C per 10 minuti, seguita da un aumento di temperatura fino a 1000°C (5 °C/min) ed infine una seconda stasi a 1000 °C per altri 10 minuti. I profili delle due brine dopo processo di carbonatazione presentano un andamento molto simile tra di loro: sono presenti tre principali perdite: a 100-120 °C si ha l'evaporazione dell'acqua con una perdita di ca. 5-10 %wt, a 400-420 °C una perdita dovuta al carbonato di magnesio (MgCO₃) di 2-3 % wt ed infine la principale perdita del campione a 850-950 °C dovuta al carbonato di calcio (CaCO₃) di circa 50-55 % wt. I profili TG dei due campioni tal quali hanno delle perdite negli stessi intervalli di temperatura: la prima perdita è dovuta ancora all'evaporazione dell'acqua, la seconda e la terza alla perdita dei rispettivi sali dei carbonati che si vanno a formare dopo aver flussato CO₂ all'interno dell'autoclave.



Figura 16 Profili TGA della brina_1 TQ, brina_2 TQ, brina_1 post CO₂ e brina_2 post CO₂.

2.5.2 Valutazione tecnico-economica del processo di carbonatazione minerale

Il sequestro della CO₂ attraverso il processo naturale e spontaneo di carbonatazione minerale è in grado di produrre carbonati chimicamente e termodinamicamente stabili, garantendo uno stoccaggio permanente e sicuro della CO₂. Inoltre, la reazione di carbonatazione è esotermica, e può impiegare sia minerali puri, contenenti quantità rilevanti di ossidi di calcio e/o magnesio, che di scarto, nonché residui solidi alcalini di basso pregio e disponibili in grandi quantità, derivanti da processi industriali di vario tipo, come attività di costruzione e demolizione. Tuttavia, il processo di carbonatazione minerale ha tempi estremamente lunghi in natura e, di conseguenza, per realizzarlo su larga scala, deve essere considerevolmente accelerato. Ciò può avvenire imponendo temperature e pressioni di reazione che siano superiori alle condizioni ambientali. Lo studio mira a fornire una valutazione sulla fattibilità tecnico-economica del processo di carbonatazione brine e/o minerali (scorie) contenenti Ca²⁺, Mg⁺, Na⁺ e K⁺. Attraverso il software MATLAB, sono stati valutati i consumi energetici e le spese capitale ed operativa dell'impianto di processo, rappresentato schematicamente in Figura 17. Il minerale in ingresso è sottoposto ad un trattamento meccanico di macinazione per mezzo di un mulino a sfere (MS), al fine di ottenere la granulometria richiesta dalla reazione di carbonatazione. Successivamente, il minerale a grani fine è inviato al miscelatore (M) assieme ad un quantitativo di acqua definito dal rapporto liquido/solido (L/S) per preparare lo *slurry* acqua-minerale. Quindi, lo *slurry*/soluzione viene pressurizzato (P) e riscaldato fino alle condizioni di pressione e temperatura operative del reattore (p_{carb} e T_{carb} in Tabella 6 della Sezione 7.4). In particolare, un primo recuperatore (R) utilizza il calore del prodotto carbonatato in uscita dal reattore per fornire un primo riscaldamento, ed un secondo scambiatore di calore (SC) riscalda lo *slurry*/soluzione fino alla temperatura di reazione. Assieme allo *slurry* alle condizioni termodinamiche desiderate, la CO₂ viene fornita al reattore di carbonatazione (RC) dopo aver attraversato tre stadi di compressione inter-refrigerati (C). Infine, un separatore centrifugo (S) opera la separazione liquido-solido del prodotto carbonatato raffreddato in uscita dal recuperatore. Dai calcoli effettuati, l'impianto richiede complessivamente 233, 289 e 285 kWh/tCO₂ di energia elettrica, utilizzando i diversi sali, rispettivamente. I consumi di ciascun componente sono mostrati nella Figura 18a. In particolare, si assume l'utilizzo di gas naturale per riscaldare lo *slurry* fino a T_{carb} , attraverso lo SC, con un consumo di energia termica pari a 1917, 1514 e 1056 kWh/tCO₂. La potenza elettrica consumata per R & SC risulta nulla. La Figura 18b presenta i costi di acquisto dei componenti. La preparazione dello *slurry*, che include MS e M, rappresenta il costo maggiore da sostenere. Il CAPEX risulta 4.00, 4.61 e 4.15 M€/tCO₂ per W, O e S, mentre l'OPEX è pari a 3.69, 3.53 e 3.39 M€/tCO₂ (si veda Figura 18(c)). Infine, si stima un LCOC pari a 156, 155, 148 €/tCO₂, comparabile con i valori riportati in letteratura [3,4].

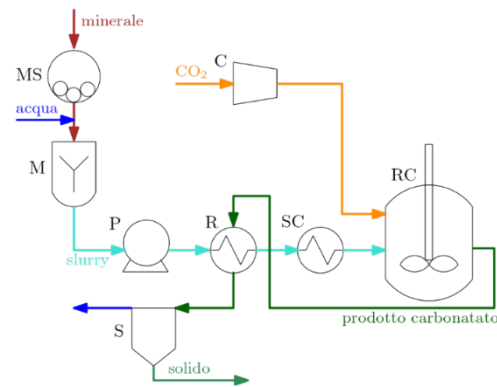


Figura 17 Schema di impianto del processo di carbonatazione scorie/brine.

In conclusione, il processo di carbonatazione minerale assume il minor LCOC con l'utilizzo di S. Si noti che, sebbene W assuma il minor consumo di energia elettrica per tonnellate di catturata ed il minor CAPEX, la sua richiesta termica risulta la più elevata, incrementando l'OPEX e di conseguenza LCOC (Figura 18 d).

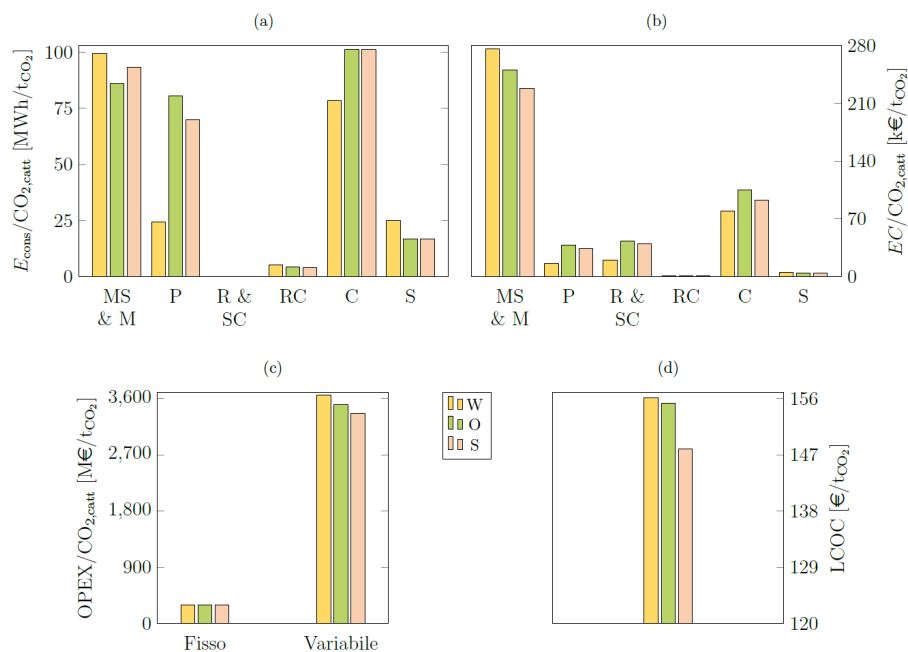


Figura 18 (a) Potenza consumata dai componenti dell'impianto di carbonatazione minerale; (b) costi di acquisto; (c) costi operativi e (d) LCOC del processo di carbonatazione minerale.

2.6 Riferimenti Bibliografici

- Berrueco, C.; Recari, J.; Güell, B.M.; Alamo, G. del Pressurized Gasification of Torrefied Woody Biomass in a Lab Scale Fluidized Bed. *Energy* 2014, 70, 68–78, doi:10.1016/J.ENERGY.2014.03.087.
- Lisi, N.; Pasqual Laverdura, U. Carbon Dioxide Valorisation with Partial Oxidation of Methane in a Water Cooled DBD Plasma. *Journal of CO₂ Utilization* 2024, 88, 102931, doi:10.1016/J.JCOU.2024.102931.
- Ferrario, D.; Lanzini, A.; Guelpa, E.; Verda, V. Analisi Tecno-Economica Di Processi Basati Sulla Tecnologia Calcium Looping per La Decarbonizzazione Di Cementifici e Acciaierie: Applicazione a Forni Elettrici Ad Arco e Processi Solari Ibridi per La Cattura Da Cementifici.
- O'connor, W.K.; Dahlin, D.C.; Rush, G.E.; Gerdemann, S.J.; Penner, L.R.; Nilsen, D.N. FINAL REPORT AQUEOUS MINERAL CARBONATION. 2005.

3 Prodotti attesi

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

4 Prodotti sviluppati

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

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non si evidenziano scostamenti significativi tra le attività e i risultati attesi e quelli ottenuti.

È importante sottolineare che la realizzazione su scala laboratorio dei test di gassificazione in pressione è risultata piuttosto complessa per quanto concerne l'allestimento del setup da banco dedicato. Sono stati effettuati interventi di adeguamento delle linee di gas per effettuare le misure in pressione su bilancia termogravimetrica in pressione ed è stato utilizzato un reattore da banco con volume sufficientemente grande da simulare quanto più possibile le condizioni operative reali di un impianto pilota in pressione. Ciò ha comportato tutta una serie di problematiche sulla sicurezza che sono state affrontate e risolte durante l'attività. Per i test in pressione su bilancia termogravimetrica, i volumi sono stati adattati alla portata della bilancia.

6 Sintesi delle attività svolte

Sono state effettuate campagne sperimentali di gassificazione da biomasse intensificata con cattura di CO₂ a pressione atmosferica mediante reattore a tamburo rotante e doppio letto fluidizzato (impianto VALCHIRIA), e test di gassificazione in pressione mediante bilancia termogravimetrica e setup sperimentale da banco. Come biomasse sono state utilizzate sansa di oliva, gusci di nocciola e mandorla, e come sorbente dolomite naturale, mayenite (commerciale e sintetizzata in laboratorio) e zirconato di calcio. Sono stati condotti test di *dry reforming* del metano su reattore da banco. Lo studio di valorizzazione di CO₂ è stato effettuato mediante reattore al plasma con scarica a barriera dielettrica su cui è stato progettato e sviluppato un setup sperimentale per l'integrazione di una membrana a permeazione di O₂ supportata su metallo. È stata inoltre studiata l'aggiunta di piccoli flussi di metano alla conversione di CO₂ nel plasma. Lo stoccaggio non-geologico di CO₂ in brine provenienti da processi industriali è stata studiata in autoclave da banco. I processi investigati ed i parametri di processo sono stati sottoposti ad analisi economica.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Formulazione e caratterizzazione di materiali sorbenti e catalizzatori per la cattura/valorizzazione di CO₂ e produzione di materiali granulari

7.1.1 Sintesi di ossido di calcio alluminato Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (mayenite)

L'ossido di calcio-alluminato (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) è stato ottenuto con il metodo di miscelazione a umido secondo una procedura riportata in [1]. Per la sintesi, due soluzioni di Ca(NO₃)₂ · 4H₂O e Al(NO₃)₃ · 9H₂O sono state miscelate lentamente a freddo e a queste è stata aggiunta lentamente una soluzione di C₆H₈O₇ 2.2 M. La soluzione finale è stata quindi riscaldata a 90°C per 3h. Il prodotto sol-gel finale è stato riscaldato in stufa per una notte a 120°C, quindi il solido ottenuto (Figura 19) è stato recuperato e calcinato in una muffola a 500°C per 3 h (1°/min.). La successiva calcinazione è stata condotta a 900°C per 4 h (1°/min.). La letteratura corrente evidenzia come le calcinazioni condotte a T < 900°C non portino alla produzione di mayenite ma a una fase metastabile di Ca₅Al₆O₁₄, tuttavia come riportato in [2,3] partendo da soluzioni è possibile arrivare direttamente alla mayenite con una struttura mesoporosa in un solo *step* di combustione [4].



Figura 19 Spugna porosa di mayenite ottenuta per mescolamento di sali nitrati di Ca e Al.

7.2 Test di produzione di idrogeno verde da gassificazione intensificata mediante cattura di CO₂ a pressione atmosferica (su impianto pilota) ed in pressione (su scala laboratorio)

7.2.1 Test di gassificazione a pressione atmosferica su impianto pilota

I test di gassificazione a pressione atmosferica sono stati condotti in due differenti set-up sperimentali su reattori scala prototipo (max 2 Nm³/h di *syngas* prodotto) seguendo le condizioni sperimentali di seguito riportate:

- Reattore a tamburo rotante: gli esperimenti sono stati condotti con un sorbente naturale, e.g. dolomite, come test bianco di riferimento, sia con materiali granulari sintetici (dp=500 μm). Alimentazione della biomassa in continuo, un mix di biomassa e sorbente in rapporto 1:1. Per mantenere costante il materiale nel letto, il mix sorbente/biomassa è stato alimentato con una velocità di circa 2 kg/h (50Hz coclea), l'RDR è stato inclinato con una pendenza di 3° ed è stato fatto ruotare con una velocità di 30 Hz, corrispondente ad una portata in uscita di circa 2.3 kg/h (il materiale in uscita ha una densità superiore per effetto della carbonatazione).
- Reattore a doppio letto fluidizzato: in Tabella3 sono riportate le condizioni iniziali e operative per il DFB: massa (kg) di sorbente (parzialmente calcinato) caricata nel reattore a inizio prova, portate di fluidizzazione durante il test per ogni camera, temperature di funzionamento durante la prova, portata di fluidizzazione, velocità rispetto alla minima fluidizzazione. Per alimentare il gassificatore in semicontinuo è stata utilizzata una rotocella precaricata con un carico massimo di 6 kg di biomassa. La portata impostata è 1kg/h. La rotocella è inserita in un tubo

interno che arriva fino al “pelo libero” del letto fluidizzato. Con questo sistema, tuttavia, si ha un rallentamento nella portata della biomassa quando avviene lo svuotamento del sistema e, prima che vada a regime, la portata non è costante, comportando un’instabilità nella portata del gas. In Figura 20 è riportato lo schema del DFB utilizzato per le prove di gassificazione.

Durante le campagne sperimentali sono stati analizzati i gas permanenti (H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 e CO), nonché la CO_2 con un microGC posto in linea con il reattore. Sono inoltre stati prelevati i catrami (tar) per mezzo di gorgogliatori in alcool isopropilico raffreddati al di sotto di $0\text{ }^\circ\text{C}$ facendoli condensare. I composti volatili sono poi stati analizzati con una gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS) valutandone il contenuto. Al contempo sono state campionate delle *gas bag* per analizzare i composti contenenti zolfo e per verificare puntualmente la composizione del gas e degli idrocarburi leggeri (C2-C4) non separabili dal GC in linea. In Tabella 3 sono riportate le condizioni sperimentali per tutti i test che sono stati condotti sul RDR e DFB.

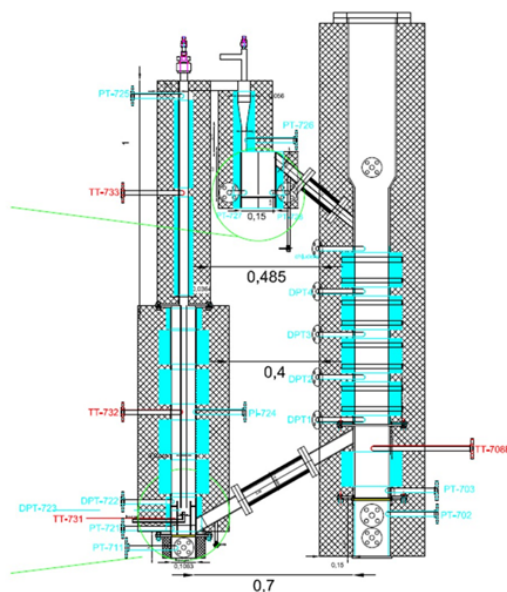


Figura 20 Schema costruttivo del DFB in Casaccia.

Tabella 3 Condizioni iniziali DFB: posizione nello schema, kg caricati, temperatura di esercizio, portata massica, velocità di fluidizzazione, fluido di fluidizzazione D (dolomite), A (mayenite), Z (zirconato).

Posizione	kg caricati a inizio prova	Temperatura di esercizio ($^\circ\text{C}$)	Portata massica (kg/h)	U rispetto alla minima fluidizzazione	Fluido
Carbonatore	10 kg	650-660	4.89	2.5 umf ($650\text{ }^\circ\text{C}$)	25% vapore in N_2
Loop seal sx	1 kg	$750\text{ }^\circ\text{C}$	0.73	2.5 umf ($750\text{ }^\circ\text{C}$)	N_2
Loop seal dx	*	$750\text{ }^\circ\text{C}$	1.08	4 umf ($750\text{ }^\circ\text{C}$)	N_2
Calcinatore letto bollente	5 kg	$950\text{ }^\circ\text{C}$	2.488	0.2 m/s	CO_2 o CO_2+N_2
Ugello calcinatore	-	$950\text{ }^\circ\text{C}$	3.6	5.2 m/s	CO_2

Tabella 4 Condizioni di test per la campagna di prove sperimentali: tipologia di sorbente, biomassa utilizzata, RDR o DFB, durata del test quando è ritenuta stabile la composizione.

Test	Sorbente	Biomassa	RDR/DFB	Durata del test
Test 1	D	GUSCI NOCI	RDR	4 h
Test 2	A	GUSCI NOCI	RDR	4 h
Test 3	D	WINERY WASTE	RDR	4 h
Test 4	A	WINERY WASTE	RDR	4 h
Test 5	Z	WINERY WASTE	RDR	4 h
Test 6	D	SANSA DI OLIVA	RDR	6,5 h
Test 7	A	SANSA DI OLIVA	RDR	6,5 h
Test 8	D	GUSCI NOCI	DFB	3 h
Test 9	D	SANSA DI OLIVA	DFB	3 h
Test 10	D	WINERY WASTE	DFB	3 h
Test 11	A	SANSA DI OLIVA	DFB	3 h

7.2.2 Test di gassificazione in pressione su scala laboratorio

I test di gassificazione in pressione hanno previsto:

- Test preliminari su bilancia termogravimetrica (HP-TGA, Figura 21a) ad alta pressione per valutazione il processo di cattura di CO₂ in pressione separatamente dalle reazioni di gassificazione. Ciò è necessario per individuare l'effettivo contributo sulla SEG globale, ipotizzando che il cambiamento maggiore sia sull'effetto di cattura. In futuro ulteriori test potrebbero essere effettuati per valutare SE-WGS, Boudoir, metanazione del *char*, e devolatilizzazione.
- Test scala laboratorio su reattore a letto fluidizzato da 5 cm di diametro e altezza 60 cm, con un'altezza di letto di circa 20 cm (Figura 21b). Per il test sono stati impiegati i sorbenti granulari (circa 350g) e la dolomite come materiale del letto. La biomassa, sia gusci di noci che sansa di oliva, è stata alimentata con un sistema discontinuo in cui sono stati caricati 2 g ogni ciclo di 2 minuti con pellet cilindrici di 3 mm di diametro, caricati dall'alto e scaricati nel letto bollente per mezzo di due valvole. La prima valvola è necessaria per pressurizzare con azoto ad una pressione maggiore di quella del letto (Δp circa 2 bar) e l'altra isola il letto fluidizzato e la cella di carico della biomassa. Per scaricare il materiale nel letto viene aperta la valvola del volume di caricamento di circa 10 cc. La durata della singola prova è limitata a 2 h per evitare accumulo nel letto. Tra una misura e l'altra si è effettuata la rigenerazione del letto calcinando a 900 °C ad 1 bar in azoto e poi in aria per far avvenire prima la calcinazione e poi la combustione e valutare quantità catturata di CO₂ e *char* prodotto. Il gas prodotto è passato attraverso un ciclone e un filtro caldo (10mm) per rimuovere i solidi trascinati. Successivamente, il gas è stato raffreddato in un condensatore (5°C) e in una trappola per catrame con ghiaccio e sale (-10°C). La portata è stata misurata a valle di un riduttore di pressione.

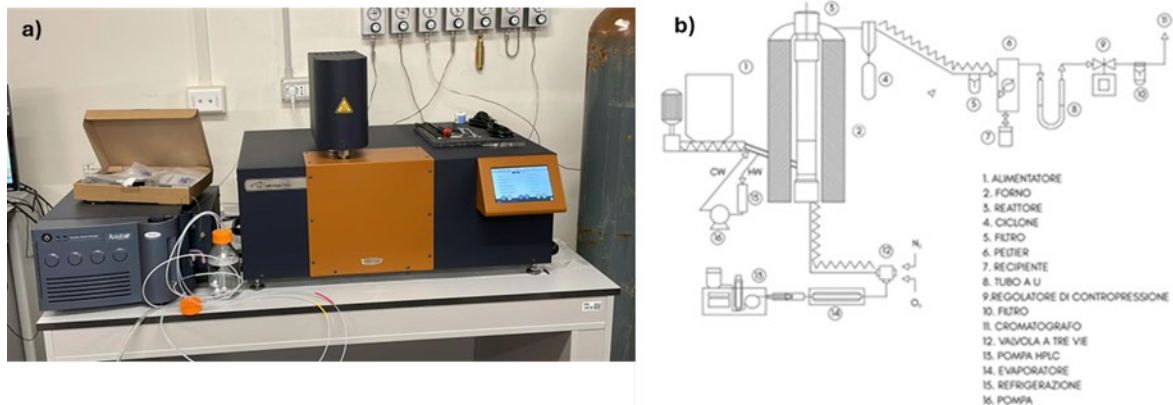


Figura 21(a) Termobilancia in pressione HP-TGA Waters, (b) schema impiantino scala laboratorio per prove di SEG.

7.2.3 Simulazione AspenPlus® del processo di gassificazione con cattura

Il diagramma di flusso per il processo è riportato in Figura 22. Il modello è stato utilizzato per determinare bilanci di materia ed energia necessari per le valutazioni economiche presentate nella Sezione 2.

Lo sviluppo del modello è stato eseguito in ambiente Aspen Plus®, con le seguenti assunzioni:

- Il *char* è considerato al 100% carbone.
- Ossido di magnesio (40%wt. della dolomite) è considerato inerte nella simulazione.
- È considerata una conversione del CaO pari al 50%.
- Lo zolfo diretto al combustore, pari alla quantità di *char* non reagito, forma SO₃. Il restante S, presente nel *syngas* reagisce con idrogeno a formare H₂S.
- I tar considerati sono benzene, toluene, fenoli e naftalene.

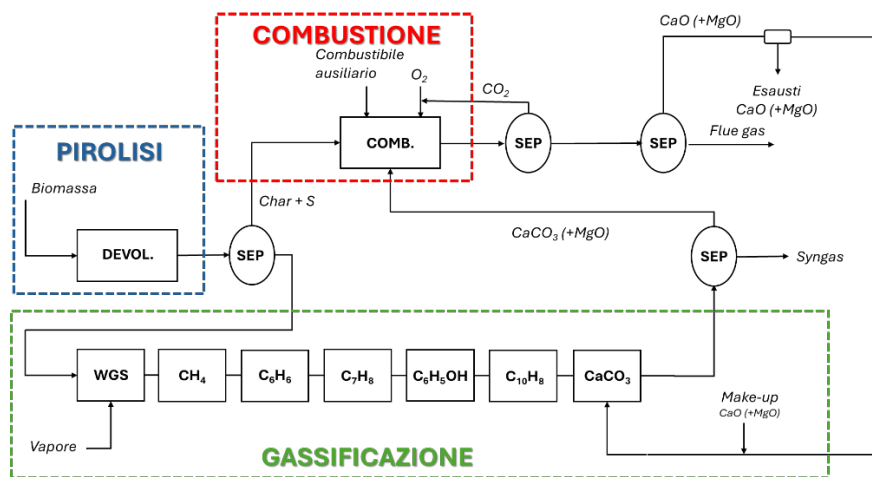


Figura 22. Simulazione SEG.

La biomassa modellata come solido non convenzionale rappresenta il principale input della SEG. Il primo *step* è rappresentato dalla de-volatilizzazione, dove il materiale solido viene portato in temperatura (670°C) e vengono rilasciati i composti volatili, che costituiscono una parte significativa del *syngas* prodotto, il *char*, ovvero carbonio non reagito e le ceneri. L'alimentazione viene perciò convertita nei suoi componenti convenzionali in accordo con i risultati ottenuti dalla *proximate* e dalla *ultimate analysis*, tramite un reattore RYield in Aspen.

La sezione di gassificazione, 670°C ed 1 bar, riceve in input i composti volatili, parte del char e vapore, ed è stata modellata attraverso una serie di reattori dove avvengono separatamente le varie reazioni seguendo il *temperature approach*, che consente di regolare la composizione del flusso in uscita modificando la temperatura di equilibrio considerata per ciascuna reazione. Un reattore stechiometrico (RStoich) converte il char tramite *water gas shift* (R1), dove può avvenire anche la reazione di Boudouard (R2), seguito da una serie di cinque reattori di Gibbs (RGibbs) in cui avvengono distintamente la produzione di metano e le reazioni di produzione dei tar (R3-R7). La cattura di CO₂, tramite *calcium looping* (R8) è stata implementata con un ulteriore reattore di Gibbs, che riceve in ingresso il *syngas* e la dolomite (CaO + MgO), dove la quantità di solvente richiesta è calcolata affinché l'idrogeno nel *syngas* sia pari al valore sperimentale ottenuto. A valle della gassificazione, un separatore separa il letto che viene ricircolato per la sua rigenerazione. È prevista una corrente di spurgo del CaO esausto, nonché una corrente di make-up.

Tabella 5 Reazioni considerate nella simulazione del processo di SEG in AspenPlus

Water gas shift	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	(R1)
Reazione Boudouard	$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	(R2)
Produzione del metano	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	(R3)
Produzione del naftalene	$C_{10}H_8 + 10H_2O \leftrightarrow 10CO + 14H_2$	(R4)
Produzione del toluene	$C_7H_8 + 7H_2O \leftrightarrow 7CO + 11H_2$	(R5)
Produzione dei fenoli	$C_6H_5OH + 5H_2O \leftrightarrow 6CO + 8H_2$	(R6)
Produzione del benzene	$C_6H_6 + 6H_2O \leftrightarrow 6CO + 9H_2$	(R7)
Carbonatazione/Calcinazione	$CaO + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3$	(R8)

Le reazioni di gassificazione sono endotermiche, dunque l'allotermicità è garantita tramite reazioni di combustione. Char, zolfo e ceneri ricavati dalla devolatilizzazione vengono inviati ad una camera di combustione (RGibbs), 950°C ed 1 bar, insieme al combustibile ausiliario (normalmente CH₄) con ossigeno in eccesso (10% in più del valore stechiometrico) ed il CaCO₃ da rigenerare. A valle, la dolomite calcinata viene separata tramite candele filtranti e ricircolata nella sezione di gassificazione e parte del *flue gas* (principalmente CO₂) e viene ricircolata nella sezione di combustione sulla base della specifica dell'agente fluidizzante e per preriscaldare l'ossigeno in ingresso. *Syngas* e *flue gas* procedono quindi verso la sezione di condizionamento e pulizia, modellata in maniera termodinamica e considerando i separatori ideali.

7.3 Reattore DBD ad alta potenza per la valorizzazione della CO₂

7.3.1 Reattore DBD con integrazione selettiva della membrana dell'ossigeno

La valorizzazione della CO₂ mediante plasmì è stata abbondantemente studiata a partire dalla fine del secolo scorso. La dissociazione può essere attivata da una catena di urti con elettroni di bassa energia, raggiungendo efficienze energetiche elevate [5]. Nei processi successivi di utilizzo dei prodotti di reazione, come ad esempio la reazione del CO con l'acqua [6] per la produzione di

idrogeno (WGS: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), o l'ossi-combustione per l' O_2 , risulta evidente come questi debbano essere separati per non compromettere l'esito dei processi a valle. La separazione dei prodotti può avvenire tramite processi con sorbenti e cicli termodinamici (PSA/PTSA/PTA) o su membrane.

La tecnologia sviluppata dall'ENEA prevede che il gas da dissociare, CO_2 puro o in combinazione con altri gas, venga fatto fluire all'interno di una regione di scarica tra la superficie esterna dell'elettrodo metallico interno e la superficie interna del dielettrico esterno, un tubo di quarzo coassiale all'elettrodo interno. Sia l'elettrodo interno che quello esterno sono raffreddati da una camicia d'acqua, come mostrato nello schema in Figura 23 [7].

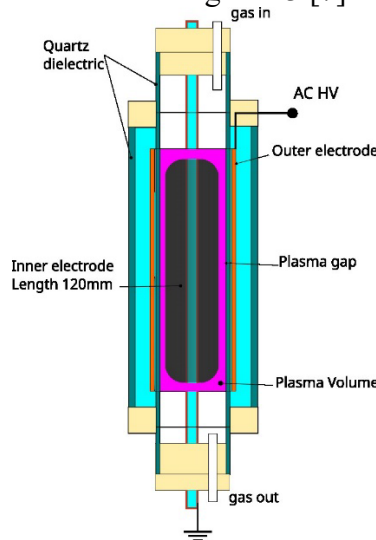


Figura 23 Schema del reattore raffreddato ad acqua.

Il set-up specifico sviluppato per introdurre la membrana supportata su metallo poroso è stato ottenuto dal set-up inizialmente sviluppato per membrane cilindriche monolitiche mostrato in Figura 23. Per inserirle nel reattore sono state necessarie modifiche alla configurazione sperimentale con elettrodi pieni e raffreddati come la soppressione del raffreddamento dell'elettrodo interno, poiché la membrana deve funzionare ad alta temperatura. A tale scopo è stato sviluppato e applicato un set-up originale, basato sull'utilizzo di guarnizioni in mica caricate a molla per sigillare i bordi aperti come illustrato in Figura 24 e Figura 25. La membrana stessa è visibile come il cilindro orizzontale color "ocra" in basso a sinistra della Figura 24 ed è sigillata ai tubi in acciaio inossidabile progettati per convogliare i gas di processo.

Sono state preparate due diverse configurazioni, una per il riscaldamento indiretto al plasma (in basso a sinistra della Figura 24), un'altra con riscaldamento elettrico aggiuntivo, applicando un filo resistivo isolato in ceramica, la curva rossa in basso a destra della Figura 24.

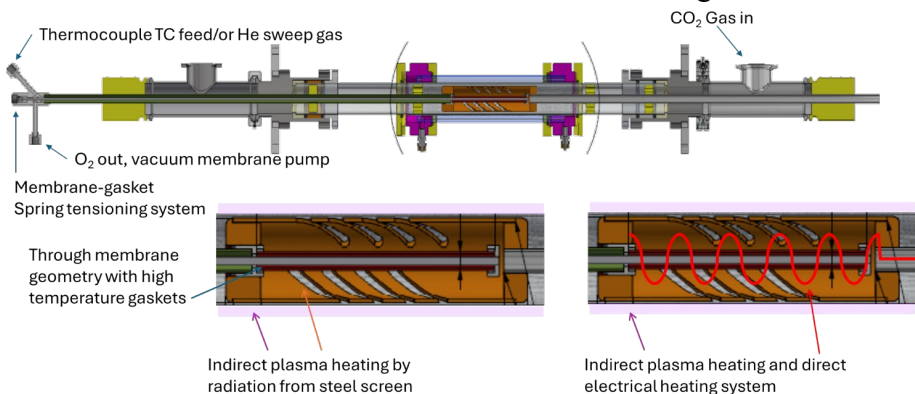


Figura 24 Disegno del set-up del plasma a membrana.



Figura 25 Fotografia del set-up che integra la membrana all'interno dell'elettrodo. Sopra il sistema di elettrodi. In basso a sinistra la membrana supportata, sigillata al supporto denso. A destra in basso il reattore durante le misure con solo riscaldamento indiretto.

La temperatura della membrana può essere determinata durante il funzionamento da una termocoppia inserita posta coassialmente al suo centro mentre tocca in contatto le sue pareti interne.

Utilizzando la configurazione di riscaldamento indiretto dal plasma, la temperatura massima raggiunta dalla membrana è di circa 300°C durante l'accensione del plasma a potenza elevata (>1.5kW), risultante dal bombardamento catodico/anodico dell'elettrodo d'acciaio che incapsula la membrana stessa. Tale elettrodo può essere visto sopra la membrana al centro della Figura 25.

Pertanto, il set-up sperimentale è stato ulteriormente modificato dotandolo di un sistema di riscaldamento interno per effetto Joule: un filo resistivo isolato da perline ceramiche è stato inserito tra la membrana e la superficie interna dell'elettrodo, visibile in tre diverse condizioni operative in Figura 25. In Figura 11 è invece mostrato l'apparato in esercizio (plasma e riscaldamento della membrana attivi).

La temperatura della membrana è stata determinata costruendo una tabella di temperatura rispetto alla potenza del plasma e alla potenza resistiva, fino alla temperatura di 900°C.

Inoltre, l'apparato di analisi dei gas è stato anche modificato per rilevare il flusso dissociato di CO₂ e permeato, utilizzando uno *sweep-gas* di elio, come rappresentato nella Figura 26. Lo *sweep-gas* alimentato all'interno della membrana consente di rimuovere l'ossigeno eventualmente permeato attraverso la membrana stessa a pressione atmosferica, evitando gradienti di pressione attraverso la membrana.

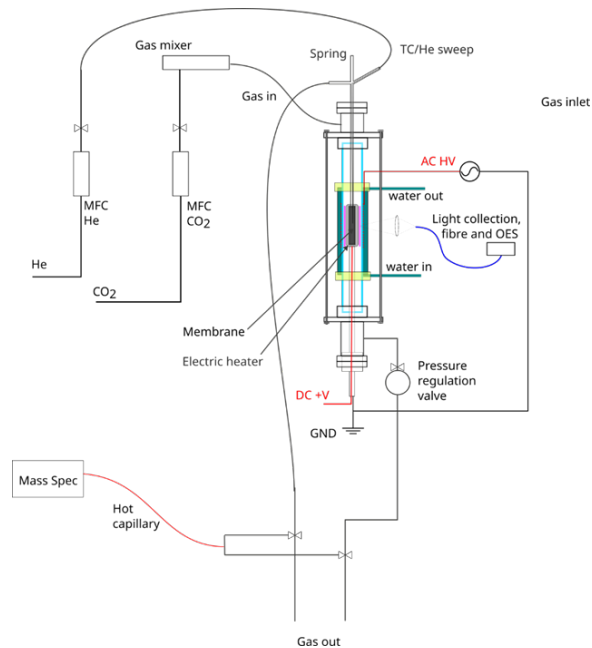
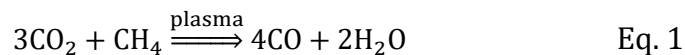


Figura 26 L'apparato sperimentale utilizzato per studiare l'effetto di una membrana ossigeno-selettiva.

7.3.2 Sottrazione chimica di ossigeno per ossidazione parziale del metano

Poiché il reattore DBD di tecnologia ENEA si basa su elettrodi raffreddati ad acqua, è stato sviluppato un processo di cattura chimica dell'ossigeno, aggiungendo metano ad anidride carbonica, in acqua liquida.

L'idea di base è che la dissociazione (totale) della CO₂ possa essere sinergicamente favorita dall'ossidazione parziale del metano, applicando condizioni di *dry reforming* povere di metano.



I risultati [8] sono stati interessanti in quanto è stato osservato un aumento dell'efficienza di conversione e dissociazione.

Chiaramente, questa reazione è meno interessante per lo svolgimento di cicli produttivi basati su CO₂ pura, in quanto richiede l'aggiunta di metano e quindi l'utilizzo del suo apporto energetico, ma può essere favorevole quando viene effettuata su gas di discarica, o biogas di basso valore (a basso contenuto di metano) o altri prodotti di gassificazione che richiedono il *flaring*. I risultati sono riportati nella Sezione 2.

7.4 Analisi delle rese e dei principali parametri operativi di un processo di stoccaggio di CO₂ non-geologico ottenuto mediante carbonatazione di acqua salmastra

Nella valutazione tecnico-economica qui riportata, si assume di catturare 1kg/s di CO₂. La quantità in peso di minerale e/o brina da utilizzare per unità di peso di CO₂ da sequestrare è fornita dal fattore R_{eff} (t_{min}/t_{CO₂}), riportato in Tabella 6, il quale risulta sempre maggiore dello stesso valore stechiometrico (R_{CO₂}). Infatti, R_{CO₂} non considera la conversione di Na, K, Ca o Mg in carbonati, espressa dal fattore R_x (t_{carbonato}/t_{min}) e dipendente dalle condizioni operative nel reattore.

Tabella 6 Parametri principali in ingresso all'analisi tecnico-economica del processo di carbonatazione con differenti materiali da letteratura [9].

	$T_{carb}[K]$	$p_{carb} [bar]$	$L/s [l/kg]$	R_{CO_2}	r_x	R_{eff}
W(CA ²⁺)	473	39.48	5.69	2.8	0.82	3.415
O(MG ⁺)	548	148.0	5.69	1.8	0.81	2.222
S(NA ⁺ E K ⁺)	428	148.0	5.69	2.1	0.82	2.561

La Tabella 7 mostra le equazioni utilizzate per la valutazione dei consumi energetici. La spesa capitale di costruzione dell'impianto (CAPEX) è

$$CAPEX = 1.1 \cdot \sum (EC_i + DC_i + IC_i) \quad \text{Eq. 2}$$

dove EC_i è il costo di acquisto dei singoli componenti i , e DC_i ed IC_i i costi diretti ed indiretti associati al loro investimento (vedere Tabella 8 per la loro valutazione). Il costo operativo (OPEX) si compone di una spesa annuale fissa ed una variabile [11], entrambi stimati come mostrato in Tabella 9.

Al fine di valutare le performance economiche del processo, viene calcolato il costo livellato della catturata, come:

$$LCOC = \frac{CAPEX + \sum_{n=1}^L \frac{OPEX}{(i+r)^n}}{\sum_{n=1}^L \frac{M_{CO_2catt}}{(i+r)^n}} \quad \text{Eq. 3}$$

con $L=10$ anni la vita operativa dell'impianto [12], $r=8.5\%$ il tasso di sconto [13] e M_{CO_2catt} le tonnellate di CO₂ catturata.

Tabella 7 Equazioni di potenza consumata \dot{W}_{cons} e potenza termica \dot{W}_{th} per ciascun componente dell'impianto di carbonatazione minerale.

Componente	Equazione Potenza [kW]	Commento
MULINO A SFERE (\dot{W}_{cons})(OPZIONALE)	$\dot{m}_{min} \cdot 0.01 W_i \left(\frac{1}{\sqrt{d_1}} - \frac{1}{\sqrt{d_0}} \right) \frac{10.6 \cdot 10^{-6} + d_1}{1.145 d_1}$	\dot{m}_{min} è la portata massica di scorie in kg/s, $W_i=57.6$ kJ/kg _{min} per W/O e 72.06 kJ/kg _{min} per S l'indice di lavoro standard di Bond, $d_0=10$ cm e $d_1=37$ μm i diametri iniziale e finale delle particelle di minerale nel caso in cui la brina sia mescolata a scoria o minerale.
MISCELATORE (\dot{W}_{cons})	$\frac{\dot{V}_{slurry} \cdot \tau \cdot \mu \cdot G}{1000}$	\dot{V}_{slurry} è la portata volumetrica di slurry in m ³ /s, $\tau=360$ s il tempo di residenza idraulico, $\mu=0.001$ Pa·s la viscosità, e $G=500$ s ⁻¹ il gradiente di velocità.
POMPA (\dot{W}_{cons})	$\frac{\dot{V}_{slurry} \cdot (p_{out} - p_{in})}{1000}$	p_{out} è la pressione dello slurry in uscita dalla pompa in Pa, e $p_{in}=10^5$ Pa quella in ingresso.
RECUPERATORE (\dot{W}_{th})	$\dot{m}_{slurry} \cdot c_{p,slurry} \cdot (T_{out,slurry} - T_{in,slurry}) =$ $= \dot{m}_{prod} \cdot c_{p,prod} \cdot (T_{in,prod} - T_{out,prod})$	c_p è il calore specifico in kJ/kg/K (calcolato come indicato in [4]), T_{out} e T_{in} le temperature di uscita ed ingresso dal/al recuperatore, il pedice <i>prod</i> indica i prodotti carbonatati.
SCAMBIATORE DI CALORE (\dot{W}_{th})	$\dot{m}_{slurry} \cdot c_{p,slurry} \cdot (T_{out,slurry} - T_{in,slurry})$	T_{out} e T_{in} sono le temperature di uscita ed ingresso dallo/allo scambiatore di calore
REATTORE (\dot{W}_{cons})	$\frac{\dot{V}_{slurry} \cdot \tau \cdot \mu \cdot G}{1000}$	il tempo di residenza nel reattore è $\tau=3600$ s, $G=500$ s ⁻¹ .
COMPRESSORE CO ₂ (\dot{W}_{cons})	$\dot{m}_{co2} \cdot 0.01 \frac{R T_{in}}{M \eta_c} \frac{k}{k-1} (\beta^{\frac{k}{k-1}} - 1)$	\dot{m}_{co2} è la portata massica di CO ₂ e M la sua massa molare, R la costante universale dei gas, $\eta_c=0.75$ il rendimento isoentropico di compressione, β il rapporto di compressione, e k il coefficiente della trasformazione.
SEPARATORE (\dot{W}_{cons})	$\dot{W}_{sep} \frac{\dot{m}_{prod}}{\dot{m}_{prod,ref}}$	$\dot{W}_{sep}=30$ kW è la potenza consumata di riferimento e $\dot{m}_{prod,ref}=30$ m ³ /h la portata dei prodotti carbonatati di riferimento.

Tabella 8 Equazioni di costo per ciascun componente dell'impianto di carbonatazione minerale [10,11].

Componente	EC [M€ nel 2014]	Commento	DC [M€]	IC [M€]
MULINO A SFERE E MISCELATORE (OPZIONALE)	$1.3 \cdot \left(\frac{\dot{m}_{min}}{30}\right)^{0.67}$	-	70% EC	20% IC
POMPA	$750 \cdot \dot{W}_p^{0.71} \left(1 + \frac{0.2}{1-\eta_p}\right) \cdot 10^{-6}$	\dot{W}_p è la potenza consumata dalla pompa	215% EC	40% IC
RECUPERATORE	$18.48 \cdot UA^{0.71} p^{0.28} \cdot 10^{-6}$	UA è il prodotto tra il coefficiente globale e la superficie di scambio termico	215% EC	40% IC
SCAMBIATORE DI CALORE	$18.48 \cdot UA^{0.71} p^{0.28} \cdot 10^{-6}$	UA è il prodotto tra il coefficiente globale e la superficie di scambio termico	215% EC	40% IC
REATTORE	$16.591 \cdot \dot{W}_{th}^{0.68} \cdot 10^{-6}$	$\dot{W}_{th} = 2045, 2022$ e 1454 kJ/kg _{CO₂} per W, O e S è la potenza termica in uscita dalla reazione	215% EC	40% IC
COMPRESSORE CO ₂	$68.915 \cdot \left(\frac{\dot{W}_c}{74.6}\right)^{0.77} \cdot 10^{-6}$	-	215% EC	40% IC
SEPARATORE (\dot{W}_{cons})	$10^{3.4974+0.4485 \cdot \log_{10} V + 0.1074 \cdot (\log_{10} V)^2}$	$V = \dot{V}_{prod} \cdot \tau$ è il volume del separatore con $\tau=360$ s	215% EC	40% IC
CARBONATATORE A LETTO FLUIDO	$0.217 \cdot (\dot{Q}_{th})^{0.65} + 3.83$	\dot{Q}_{th} potenza termica in MW _{th}	215% EC	40% IC
CALCINATORE A LETTO FLUIDO	$0.193 \cdot (\dot{Q}_{LHV})^{0.65}$	\dot{Q}_{LHV} consumo di combustibile in MW	215% EC	40% IC
COMPRESSORE SYNGAS	$0.413 \cdot \left(\frac{P_{el}}{0.413}\right)^{0.68}$	P_{el} potenza elettrica in MW	80% EC	20% IC

Tabella 9 Assunzioni per la valutazione dei costi operativi (OPEX)[11].

OPEX variabili	€
BRINE [€/TON]	12
CO ₂ [€/TON]	85
ACQUA [€/TON]	0.001
GAS NATURALE [€/MWH]	32
ELETTRICITÀ [€/MWH]	50
OPEX FISSI	€
MANODOPERA [C/OPERATORE]	300
MANUTENZIONE E ASSICURAZIONE E TASSE [% OPEX FISSI]	203

7.5 Riferimenti bibliografici

1. Savuto, E.; Di Carlo, A.; Gallucci, K.; Natali, S.; Bocci, E. Characterization and Performance Analysis of an Innovative Ni/Mayenite Catalyst for the Steam Reforming of Raw Syngas. *Fuel* 2017, *194*, 348–356, doi:10.1016/J.FUEL.2017.01.022.
2. Intiso, A.; Rossi, F.; Proto, A.; Cucciniello, R. The Fascinating World of Mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) and Its Derivatives. *Rendiconti Lincei* 2021, *32*, 699–708, doi:10.1007/S12210-021-01025-W/FIGURES/5.
3. Ilyina, E. V.; Bedilo, A.F.; Veselov, G.B.; Gerus, Y.Y.; Shuvarakova, E.I.; Stoyanovskii, V.O.; Vedyagin, A.A. Comparative Study of Pd-Mayenite Catalysts Prepared via Aerogel Approaches. *Gels* 2022, *Vol. 8*, Page 809 2022, *8*, 809, doi:10.3390/GELS8120809.
4. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* 1985, *57*, 603–619, doi:10.1351/PAC198557040603.
5. Fridman, A. Plasma Chemistry. *Plasma Chemistry* 2008, *9780521847353*, 1–978, doi:10.1017/CBO9780511546075.
6. Belousov, I.G.; Legasov, V.A.; Rusanov, V.D. A Plasmochemical Concept for Thermochemical Hydrogen Production. *Int J Hydrogen Energy* 1980, *5*, 1–6, doi:10.1016/0360-3199(80)90110-X.
7. Lisi, N.; Pasqual Laverdura, U.; Chierchia, R.; Luisetto, I.; Stendardo, S. A Water Cooled, High Power, Dielectric Barrier Discharge Reactor for CO_2 Plasma Dissociation and Valorization Studies. *Scientific Reports* 2023 *13:1* 2023, *13*, 1–12, doi:10.1038/s41598-023-33241-9.
8. Lisi, N.; Pasqual Laverdura, U. Carbon Dioxide Valorisation with Partial Oxidation of Methane in a Water Cooled DBD Plasma. *Journal of CO_2 Utilization* 2024, *88*, 102931, doi:10.1016/J.JCOU.2024.102931.
9. R. Baciocchi, G. Costa, D. Zingaretti, M. Cazzotti, M. Werner, A. Poletti, R. Pomi, M. Falasca, Studio sulle potenzialità della carbonatazione di minerali e residui industriali per lo stoccaggio di anidride carbonica prodotta da impianti di piccola/media taglia.
10. Ferrario, D.; Lanzini, A.; Guelpa, E.; Verda, V. Analisi Tecno-Economica Di Processi Basati Sulla Tecnologia Calcium Looping per La Decarbonizzazione Di Cementifici e Acciaierie: Applicazione a Forni Elettrici Ad Arco e Processi Solari Ibridi per La Cattura Da Cementifici.
11. Huijgen, W.J.J.; Comans, R.N.J.; Witkamp, G.-J. Cost Evaluation of CO_2 Sequestration by Aqueous Mineral Carbonation. 2007, doi:10.1016/j.enconman.2007.01.035.
12. Naraharisetti, P.K.; Yeo, T.Y.; Bu, J. New Classification of CO_2 Mineralization Processes and Economic Evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019, *99*, 220–233, doi:10.1016/j.rser.2018.10.008.
13. Caudle, B.; Taniguchi, S.; Nguyen, T.T.H.; Kataoka, S. Integrating Carbon Capture and Utilization into the Glass Industry: Economic Analysis of Emissions Reduction through CO_2 Mineralization. *JCPPro* 2023, *416*, 137846, doi:10.1016/J.JCLEPRO.2023.137846.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

La LA 4.2 non prevede consulenze scientifiche.

9 Pubblicazioni scientifiche

1. Calcium looping in the steel industry: GHG emissions and energy demand, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, C. Carbone, D. Ferrario, A. Lanzini, V. Verda, A. Agostini, S. Stendardo, 125 (2023) 103893, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2023.103893>.
2. Photo-Thermal Dry Reforming of Methane with PGM-Free and PGM-Based Catalysts: A Review, A. Varotto, U. P. Laverdura, M. Feroci and M.L. Grilli, *Materials* 2024, 17(15), 3809; <https://doi.org/10.3390/ma17153809>.
3. Carbon dioxide valorisation with partial oxidation of methane in a water cooled DBD plasma, N. Lisi, U. P. Laverdura, *Journal of CO₂ Utilization*, 88 (2024) 102931, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102931>.

10 Eventi di disseminazione

1. “Towards the Green Deal: ENEA activities in the field of decarbonisation and hydrogen production”, M. L. Grilli and U. Pasqual Laverdura, presentazione orale (online) su invito alla 6th International Conference “Emerging Technologies in Materials Engineering-EmergeMat, 9-10 novembre 2023, Bucharest.
2. “Sustainable Pt- based catalysts for Dry Reforming of Methane”, A. Varotto, P. Iannou, C. Larosa, U. Pasqual Laverdura, F. Bozza, I. Luisetto, D. Tedeschi, M. Falconieri, F. Sarto, M.L. Cozzella, R. Chierchia, A. Sytchkova, A.M. Moschovi, I. Yakoumis, M. Feroci and M. L. Grilli, poster (online) alla 6th International Conference “Emerging Technologies in Materials Engineering-EmergeMat, 9-10 novembre 2023, Bucharest.
3. “Green and Sustainable Hydrogen Production Processes”, U. Pasqual Laverdura e M. L. Grilli, visita guidata all’impianto ZECOMIX per studenti dell’Università Sapienza e presentazione orale (U. Pasqual Laverdura), 6/12/2023.
4. “Hydrogen Technologies and Energy Storage”, U. Pasqual Laverdura e M. L. Grilli visita guidata all’impianto ZECOMIX per studenti dell’Università della Tuscia, Viterbo, e presentazione orale (U. Pasqual Laverdura), 14/12/2023.
5. “Combustibili convenzionali e tecnologie ad emissione zero”, U. Pasqual Laverdura e M. L. Grilli visita guidata all’impianto ZECOMIX per studenti del Liceo Scientifico Nomentano – Roma e presentazione orale (U. Pasqual Laverdura), 23/11/2023.
6. “Green Hydrogen Production by Sorption Enhanced Gasification Combined with Sorption Enhanced Reforming”, U. Pasqual Laverdura, S. Stendardo, E. C. Zuleta, A. Varotto, R. Chierchia and M. L. Grilli, poster al 18th International Congress on Catalysis (ICC), Lione, 14-19 luglio 2024.
7. “Perovskite supported Pt-based catalysts for dry reforming of methane obtained from real leaching solutions of spent autocatalysts”, A. Varotto, U. P. Laverdura, A. Moschovi, I. Yakoumis, M. Feroci and M. L. Grilli, poster alla conferenza 18th ICC - INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS, Lione, 14-19 luglio 2024.
8. “ Carbon Capture and Valorization: an Overview of ENEA’s Activities”, M. L. Grilli and U. Pasqual Laverdura, presentazione orale (su invito) alla Carbon Capture Canada 2024, Knowledge Bar, Edmonton, 10 September 2024.
9. “Preparation of a tubular, metal supported Sm-doped Ceria oxygen permeable membrane prepared by RF Sputtering”, C. Larosa, F. Bozza, U. Pasqual Laverdura, N. Lisi and M. L. Grilli, poster a NanoInnovation 2024, 9-13 settembre 2024.
10. “Dry Reforming of Methane on Pt/CeO₂ catalyst starting from a recycled solution containing precious metals”, A. Varotto, U. Pasqual Laverdura, I. Yakoumis, A.M. Moschovi, M. Feroci and M.L. Grilli, poster a NanoInnovation 2024, 9-13 settembre 2024.
11. “The Research Infrastructure ZECOMIX”, U. Pasqual Laverdura e M. L. Grilli, presentazione orale e visita guidata all’impianto Zecomix per Studenti di Ingegneria Chimica nell’ambito del corso in Green and Sustainable Hydrogen Production (Sapienza), 18 dicembre 2024.
12. “Technical and Economic Analysis of a Small-Scale Combined Cycle with Integrated Carbon Capture: the Framework of Future Increase in Share of Renewable”, F. Rita Famà, U. Pasqual Laverdura, presentazione orale alla 7th International Conference “Emerging Technologies in Materials Engineering-EmergeMat, 30-31 ottobre 2024, Bucharest.
13. “Sorption enhanced gasification for hydrogen production from different biomass waste via pilot scale rotary drum reactor”, U. Pasqual Laverdura, E. Ciro, E. Di Bisceglie, M. L. Grilli, presentazione orale alla 7th International Conference “Emerging Technologies in Materials Engineering-EmergeMat, 30-31 ottobre 2024, Bucharest.