

**PIANO TRIENNALE DI REALIZZAZIONE 2025-27 - RICERCA DI SISTEMA
ELETTRICO NAZIONALE**

Progetti di ricerca di cui all'art. 10 comma 2, lettera a) del decreto 26 gennaio 2000

**AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE, L'ENERGIA E LO SVILUPPO
ECONOMICO SOSTENIBILE**

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto 1.10 - Bioenergie

Durata: 36 mesi

Periodo attività: 01/01/2025 - 31/12/2025

ABSTRACT ATTIVITA' ANNUALE:

Nell'ambito del progetto RdS 1.10 bioenergie, le attività di ricerca proseguono secondo il programma di lavoro.

ATTIVITA' SVOLTE

<i>AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO</i>	<i>SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE, RISULTATI CONSEGUITI E RICADUTE SUL SETTORE PRODUTTIVO</i>
ENEA	WP1 - “Gassificazione di biomasse solide per la produzione di syngas arricchito in idrogeno e per applicazioni in sistemi ad alta efficienza elettrica accoppiata a calore (CHP) attraverso SOFC” Obiettivo generale del WP1 è indirizzati verso lo sviluppo di una tecnologia basata sulla gassificazione delle biomasse e delle frazioni biogeniche dei rifiuti per la produzione, ad alta efficienza e sostenibile, di energia elettrica e calore in configurazione CHP. In linea con il programma di lavoro del periodo in oggetto, annualità 2025, le attività di R&S hanno riguardato attività di aggiornamenti hardware e software dell'impianto di gassificazione prototipale scala significativa presente presso il CR ENEA Trisaia, selezione e caratterizzazione dei feedstock di interesse per il processo di gassificazione O2/vapore, per impiego tal quale e pretrattati via HTC, indagini piccola scala per la caratterizzazione del processo e per l'upgrading del syngas in-bed via sorbenti, filtrazione ad alta temperatura combinata all'utilizzo di catalizzatore commerciale e di sistemi strutturati a base, prioritariamente, di schiume metalliche a rivestimento catalitico. Concordemente, le linee di attività sulle quali sono state condotte attività sono state le LA 1.1 e 1.2 (in carico ad ENEA), LA 1.3 (Università degli Studi dell'Aquila), LA 1.4 (Università degli studi Guglielmo Marconi), 1.8 (Università degli Studi di Enna “KORE”), 1.10 (Università di Bologna "Alma Mater").

LA1.1 - Upgrading di impianto di gassificazione prototipale per la produzione intensificata di syngas ad elevato potere calorifico e arricchito in idrogeno da biomasse solide residuali (ENEA)

Nella prima fase progettuale è stata effettuata la necessaria ricognizione funzionale dell'impianto di gassificazione onde poter definire – in relazione allo stato dell'infrastruttura ed alle finalità del WP1 – le più opportune modifiche hardware e software da implementare. Sulla base del P&ID d'impianto pre-esistente, sono state eseguite ricognizioni per evidenziare gli interventi di implementazione e modifica funzionali alla realizzazione del sistema prototipale integrato su scala significativa di accoppiamento dell'impianto di gassificazione con l'unità di SOFC attesa. I lavori previsti oltre a garantire la piena funzionalità dell'impianto UNIfHY nella configurazione base permetteranno la realizzazione di altre azioni utili per l'accoppiamento funzionale dell'impianto al sistema di *cleaning* catalitico “sezione di hot *cleaning* - HGC” e alla cella a combustibile ad ossidi solidi (SOFC). Sulla base della suddetta ricognizione tecnica è stata avviata la progettazione preliminare, la predisposizione delle specifiche di gara e indagini di mercato tra le aziende specializzate per l'individuazione della ditta cui affidare l'esecuzione degli ammodernamenti richiesti.

LA1.2 - Studio e sviluppo di sistema integrato per la purificazione di syngas da gassificazione di biomasse residuali attraverso l'azione integrata di depolverazione e upgrading catalitico di syngas (ENEA)

In linea con il programma di attività per la LA1.2, sono state individuate alcune tipologie di biomasse di potenziale interesse per la gassificazione O₂/vapore in gassificatore a letto fluidizzato bollente (BFB). La selezione è stata condotta tenendo anche in considerazione la loro disponibilità, su territorio nazionale, sulla base delle informazioni accessibili dalla banca dati “Atlante delle biomasse” di ENEA in modo da valutare secondo i dati più recenti e allineare le stime con quanto in valutazione all'interno del WP4. Acquisiti campioni delle tipologie selezionate (es. scarti agricoli, scarti agroindustriali) sono state condotte analisi chimico-fisiche in accordo con le metodologie standard di riferimento, acquisiti termogrammi di reattività, condotto studio di caratterizzazione del comportamento termofisico delle ceneri per valutare l'eventualità di formazione di agglomerati da fusione ceneri alle condizioni di riferimento per il processo di gassificazione in reattore a letto fluidizzato. A partire da dolomite naturale sono stati preparati materiali per il condizionamento in-bed della corrente di syngas. Tali materiali sono attesi intervenire nelle prime fasi del processo termochimico riducendo il rilascio dei contaminanti del syngas e assistere la reazione di WGS catturando al contempo la CO₂ liberata dal processo. Per finalità analoghe, ovvero migliorare la qualità del gas prodotto, riformando il Tar e gli idrocarburi leggeri, sono stati valutati alcuni catalizzatori commerciali contenenti nichel e da utilizzare in combinazione con le candele ceramiche per la filtrazione a caldo al fine di integrare lo stadio di filtrazione con l'affinamento della composizione del syngas, arricchendone il contenuto in H₂. Sono stati acquisiti biochar prodotti da processi termochimici e per questi sono in corso valutazioni termogravimetriche sulla reattività e indagini sui possibili impieghi ad alto

valore aggiunto, oltre quello energetico, in ottica di utilizzo circolare delle risorse.

LA1.3 - Studi di modellazione fluidodinamica e di processo: disegni progettuali delle modifiche impiantistiche (Università degli Studi dell'Aquila)

Coerentemente con il programma di lavoro atteso per la LA 1.3 nel corso dell'annualità 2025, l'Università de L'Aquila, Dipartimento di Ingegneria industriale e dell'informazione e di economia (DIIIE), ha sviluppato il modello tridimensionale del reattore di gassificazione da 1 MW, da impiegare come base per le successive simulazioni fluidodinamiche (CFD) del processo di gassificazione. Nel modello sono state incluse le principali caratteristiche geometriche del reattore quali dimensioni caratteristiche, ingressi dei reagenti (O_2 /vapore e biomassa) e uscite del syngas. Inoltre, è stata esplicitamente rappresentata la porzione inferiore delle candele ceramiche collocate nel freeboard. Le candele ceramiche del sistema di filtrazione in situ sono state oggetto di uno studio simulativo di dettaglio per caratterizzarne il comportamento fluidodinamico e quantificare includendo le perdite di carico. L'attenzione è stata rivolta, in questo periodo a caratterizzare le proprietà delle candele ceramiche filtranti vuote a 850 °C, temperatura di riferimento a cui si intende condurre le campagne sperimentali di gassificazione con biomasse. Come sviluppo futuro, è prevista l'introduzione nei modelli CFD del mezzo catalitico commerciale. Saranno quindi aggiornati i parametri per simulare le perdite di carico e saranno implementate le cinetiche di reazione associate ai catalizzatori in valutazione. Tale analisi permetterà di quantificare gli effetti sulla conversione dei tar e sulla qualità del syngas prodotto.

LA1.4 - Sistema di purificazione del syngas da contaminazione inorganica e sistema di cogenerazione a celle a combustibile SOFC ad elevata efficienza (Università degli studi Guglielmo Marconi)

UNIMAR sta sviluppando un'attività finalizzata a rendere realisticamente accoppiabile un processo di gassificazione di biomasse con un sistema SOFC, trasformando la vulnerabilità della cella ai contaminanti del syngas in requisiti numerici e scelte impiantistiche. In questo quadro, ha svolto innanzitutto una ricognizione tecnico-scientifica mirata allo stato dell'arte SOFC alimentate da syngas con particolare focus sui meccanismi con cui i diversi tipi di contaminanti (es. H_2S , HCl , K_2SO_4 , KCl) interferiscono con materiali di queste tipologie di Fuel Cell pregiudicandone l'esercizio regolare e continuativo. Si sono quindi identificati i contaminanti inorganici più stringenti (in particolare composti di zolfo e cloro e componenti alcaline tipiche dei diversi tipi di biomasse, concentrando in particolar modo sui *biogenic waste* così come definiti dalla recente direttiva RED III) e consolidando livelli di contaminanti del syngas da assumere come vincoli progettuali (es. $H_2S < 1$ ppm e $HCl < 10$ ppm), trattandoli come target di progetto e di monitoraggio. Queste informazioni permetteranno di circostanziare meglio i requisiti rilevanti ai fini della progettazione dell'integrazione impiantistica, definendo l'architettura HGC-SOFC compatibile con le infrastrutture del CR ENEA Trisaia. Lo studio include una valutazione di sensitività su parametri operativi (temperatura, capacità, *breakthrough*, decadimento) utile a dimensionamento e gestione dei diversi sistemi al fine di ridurre il rischio

d'integrazione e conseguire l'esercizio efficace nelle campagne sperimentali di gassificazione successive.

LA1.8 - Studio e Sviluppo del processo di carbonizzazione idrotermale (HTC) per l'utilizzo di matrici critiche in processo di "dry gasification" (Università degli Studi di Enna "KORE")

La linea di attività LA 1.8 è focalizzata sull'ampliamento dello spettro di matrici processabili in gassificazione attraverso il pretrattamento dell'HTC. In tale direzione, il miglioramento delle caratteristiche di substrati considerati "critici" per la gassificazione, consentirebbe una potenziale significativa riduzione dei costi di approvvigionamento e di incidere positivamente sulla sostenibilità della produzione di energia da biomasse residue. In tale prospettiva, nel periodo di riferimento, UniKORE, a seguito di analisi della *supply chain*, ha individuato delle biomasse di scarto da impiegare per il pretrattamento idrotermico. Ne ha quindi operato la caratterizzazione analitica, per identificare proprietà chimico-fisiche e contenuto energetico. In questa prima fase di attività la selezione è stata circoscritta alle biomasse residue tipiche del territorio siciliano, considerando parallelamente l'impiego di substrati non vincolati alle caratteristiche intrinseche del territorio. Le filiere vitivinicola, olivicola/olearia e agrumicola sono risultate sicuramente quelle di primo riferimento. Tra le filiere citate, la produzione agrumicola merita particolare attenzione. Il principale prodotto di scarto associato è il noto pastazzo di agrumi, residuo ottenuto dalla lavorazione dei frutti e costituito prevalentemente da bucce, con una minoritaria frazione di polpa e semi. Data la struttura tipicamente lignocellulosica e un contenuto medio di umidità generalmente compreso tra il 75 e l'80% in peso, tale matrice ben si presta alla conversione idrotermica, nel range termico operativo della carbonizzazione (180-260 °C). Partendo dai residui di limone e altri agrumi, i materiali individuati sono stati sottoposti a specifica caratterizzazione chimico-fisica (i.e. determinazione della composizione prossimale; analisi elementare; misura del potere calorifico superiore). È stata quindi definita la matrice per i test di carbonizzazione idrotermica per il loro upgrading termochimico in HTC indirizzate alla gassificazione.

LA1.10 - Sistema di purificazione del syngas da contaminazione organica e reforming di idrocarburi leggeri con schiume catalitiche per l'utilizzo in celle a combustibile SOFC ad elevata efficienza (Università di Bologna "Alma Mater")

Nell'ambito di questa linea di ricerca, UNIBO sta sviluppando sistemi strutturati innovativi basati principalmente su schiume metalliche rivestite con materiali cataliticamente attivi, progettati per il trattamento avanzato del syngas da gassificazione di biomasse e rifiuti. L'obiettivo di insieme è incrementare l'efficienza dei processi di upgrading del gas, promuovendo in particolare la conversione dei composti condensabili ad alto peso molecolare (tar) e della frazione di idrocarburi leggeri (e.g. CH₄), tipicamente presenti nel syngas grezzo e responsabili di problematiche operative (e.g. fouling, perdita di efficienza energetica e instabilità di processo). L'attenzione della ricerca è stata focalizzata sullo sviluppo di schiume catalitiche caratterizzate da elevata area superficiale specifica, ottime proprietà di trasporto di massa e calore e ridotte perdite di carico, elementi che rendono tali strutture particolarmente promettenti per

applicazioni in reattori compatti e intensificati. Parallelamente, è stata attenzionata: la stabilità chimico-fisica dei materiali rispetto alla formazione di depositi carboniosi (coking; una delle principali criticità nel reforming catalitico di syngas); la capacità dei materiali sviluppati di mantenere elevate prestazioni catalitiche anche in presenza di contaminanti gassosi quali H_2S e HCl , possibili cause di avvelenamento e corrosione. Nello sviluppo delle schiume catalitiche sono stati considerati i processi di *steam reforming* e *ossi-reforming*. Nel corso della prima annualità, sono state progettate e prodotte schiume metalliche a geometria cilindrica, rivestite mediante elettrodeposizione con un catalizzatore a base di ossi-idrossido di Ni-Mg-Al (i.e. $Ni_{24}Mg_{56}Al_{20}$). Partendo da campioni di schiume cilindriche Ni-Cr, è in corso uno studio di ottimizzazione per la messa a punto di sistemi strutturati stabili ed efficienti in vista delle successive campagne di prova di reforming del syngas. Allo scopo si stanno conducendo prove di valutazione sui parametri di deposizione.

WP2 - “Integrazione di processi termochimici e tecnologie power to liquid”

Il WP2 mira a contribuire allo sviluppo di tecnologie innovative per la produzione di idrogeno, biocombustibili liquidi e prodotti chimici a partire da fonti rinnovabili, compresa la biomassa lignocellulosica. Un aspetto cruciale è l'impatto positivo sulla produzione di energia elettrica, che avverrà attraverso lo sviluppo di processi termocatalitici, elettrochimici e reattori avanzati. In linea con il programma di lavoro del periodo di riferimento, è stato approfondito il tema della rimozione dei tar da gassificazione mediante lo studio di catalizzatori avanzati in grado di migliorare la qualità del syngas e il contenuto di idrogeno. Sono stati sviluppati catalizzatori innovativi, inclusi sistemi bifunzionali, capaci di combinare reforming dei tar e cattura della CO_2 . Parallelamente, è stata sviluppata l'integrazione di elettrolizzatori AEM per fornire idrogeno verde ai processi di sintesi. Tale integrazione consente di ottimizzare i rapporti stechiometrici e migliorare conversione e selettività nei biofuels. Sono state inoltre sviluppate strategie elettrochimiche per la valorizzazione di reflui, accoppiando depurazione e produzione di idrogeno. In questo ambito sono stati messi a punto elettrodi innovativi a base di nichel con elevate prestazioni catalitiche. È stato avviato lo studio e lo sviluppo di un sistema per il cracking del biometano mediante plasma per la produzione di idrogeno e carbonio solido. Sono state inoltre ottimizzate membrane zeolitiche e sistemi elettrolitici membrane-less per migliorare separazione ed efficienza. Nel complesso, le attività mostrano un avanzamento in linea con la tempistica prevista dal progetto. Si riporta, di seguito, una descrizione delle attività condotte sulle linee di attività iniziate.

LA2.1 Sviluppo di processi termocatalitici per l'upgrading del syngas da biomassa (ENEA)

Nel processo di gassificazione di biomasse si osserva la formazione di specie condensabili ad elevato peso molecolare, comunemente definite tar, le quali costituiscono una delle principali problematiche operative del processo. Tali composti sono responsabili del fouling, di occlusione con conseguente blocco delle apparecchiature a valle del reattore e delle linee di processo. Le attività svolte nel primo periodo hanno riguardato

	principalmente lo studio di catalizzatori per lo steam reforming e il cracking catalitico del tar prodotto dai processi di gassificazione delle biomasse. L'obiettivo principale è la produzione di un syngas purificato che possa essere utilizzato nei processi di sintesi di biocarburanti. Inoltre, poiché la produzione di metanolo e biofuels da Fischer - Tropsch richiede un rapporto $H_2/CO > 2$, il catalizzatore dovrà avere caratteristiche che permettano di ottenere un syngas con un elevato contenuto di idrogeno. Inizialmente sono stati analizzati i catalizzatori ad alta densità di Ni partendo dall'analisi della letteratura per definire lo stato dell'arte, successivamente lo studio ha incluso anche catalizzatori a base di metalli alcalini e alcalino - terrosi. Con il supporto dell'Università di Roma La Sapienza è stato sviluppato un catalizzatore non commerciale a base di Ni con l'aggiunta dei promotori quali K_2O e CeO_2 per migliorarne la stabilità. Sono state condotte le analisi per la caratterizzazione del catalizzatore, tra cui BET e XRD, e test preliminari con molecole modello di tar alle temperature di lavoro del reattore di cracking (da 600 a 800°C) per valutarne la capacità di riduzione del tar. LA2.2 Sviluppo di processi basati su reattori a membrana alimentati con syngas da biomassa ed integrati con idrogeno verde per la produzione di biocombustibili liquidi (ENEA) Le attività nel periodo di riferimento sono state volte all'integrazione di un elettrolizzatore nell'impianto innovativo basato su reattori catalitici a membrana per la produzione di biofuels. L'obiettivo è lo sviluppo di una configurazione impiantistica innovativa per la sintesi di biofuels, basata sull'accoppiamento tra syngas derivato dalla gassificazione di biomasse e idrogeno verde prodotto mediante elettrolisi dell'acqua alimentata da fonti rinnovabili. Tale integrazione consente di superare uno dei principali limiti dei processi convenzionali, ovvero la disponibilità insufficiente di idrogeno per completare le reazioni di idrogenazione del carbonio. L'idrogeno generato dall'elettrolizzatore viene impiegato per ottimizzare i rapporti molari tra CO, CO_2 e H_2 all'interno del reattore di sintesi, favorendo una conversione più completa delle specie carboniose verso i biofuels. Dal punto di vista impiantistico, il sistema integrato include un elettrolizzatore AEM con una capacità di produzione di 500Nl/h di H_2 con una purezza del 99.90%, una unità di essiccamento del gas e un sistema di compressione dell'idrogeno. Infatti, l'idrogeno ottenuto per elettrolisi viene normalmente prodotto a pressioni inferiori rispetto alle condizioni operative richieste dal reattore di sintesi dei biofuels, che opera intorno ai 35 - 40 bar. Il compressore consente, quindi, di aumentare la pressione del gas fino ai livelli necessari per l'alimentazione del processo, garantendo il corretto bilanciamento dei flussi reagenti e il mantenimento delle condizioni termo-fluidodinamiche ottimali. Una pressione adeguata dell'idrogeno contribuisce infatti a migliorare densità del gas, tempi di permanenza e fenomeni di trasferimento di massa nel reattore, con effetti positivi sulla conversione e sulla selettività verso il prodotto desiderato. È stato inoltre integrato un serbatoio di accumulo per lo stoccaggio dell'idrogeno compresso per garantire la continuità operativa. Questo componente svolge una funzione di compensazione tra la produzione, potenzialmente variabile, dell'elettrolizzatore e il fabbisogno costante del processo di sintesi, assicurando una fornitura stabile di gas al reattore
--	--

anche durante condizioni transitorie o variazioni nella disponibilità di energia elettrica. Il sistema contribuisce inoltre a incrementare sicurezza, flessibilità gestionale e affidabilità dell'intero impianto.

LA2.3 Sviluppo di elettrodi per la conversione di biomassa in idrogeno e chemicals (ENEA)

Nel periodo di riferimento è stata sviluppata una strategia di valorizzazione elettrochimica dei sottoprodotti liquidi derivanti dalla gassificazione di gusci di nocciola, con l'obiettivo di accoppiare la bonifica del refluo alla produzione di idrogeno puro mediante elettrodi a base di metalli non preziosi.

La fase acquosa proveniente dall'unità di scrubbing del gassificatore updraft PRAGA è stata caratterizzata mediante GC-MS, HPLC e analisi elementare, evidenziando una matrice complessa di composti aromatici idrosolubili - fenoli, catecoli, metossifenoli - oltre a una significativa presenza di acido acetico. Tale feedstock è stato impiegato direttamente come anolita nei test elettrochimici.

Sono stati testati diversi tipologie di elettrodo anodico. In una prima fase sono state valutate schiume di nichel tal quale (Ni-foam), che hanno mostrato una certa attività elettrocatalitica verso i composti organici presenti nel catrame, ma con prestazioni inferiori in termini di potenziale di onset e densità di corrente. Per migliorare le prestazioni, si è proceduto alla funzionalizzazione della superficie con ossido-idrossido di nichel (Ni(O)OH). Sono stati esplorati principalmente due approcci di sintesi e deposizione: un metodo idrotermale, finalizzato alla crescita di nanoparticelle di NiO direttamente sul substrato metallico, e un metodo di elettrodeposizione per via anodica in soluzione di acetato e solfato di nichel, seguito da ricottura in aria a 200 °C. Sebbene entrambi i metodi abbiano portato alla formazione di fasi attive sulla superficie della schiuma di nichel, il metodo di elettrodeposizione è risultato superiore in termini di uniformità del film, adesione al substrato e attività catalitica, con un carico ottimizzato di materiale attivo pari a 0,75 mg/cm². Questo elettrodo ha mostrato un potenziale di onset per l'elettro-ossidazione del catrame di soli 0,4 V, rispetto agli 0,52 V richiesti dalla reazione di evoluzione dell'ossigeno in condizioni alcaline. È stato inoltre studiato l'effetto delle condizioni di pH sul processo. Variando la concentrazione della soluzione alcalina di supporto, si è osservato come il pH influenzi sia la solubilità dei composti aromatici nell'anolita sia la cinetica di ossidazione all'anodo, con le condizioni in NaOH 1 M che hanno rappresentato il miglior compromesso tra conducibilità della soluzione, stabilità dell'elettrodo e conversione degli organici. Non è stato esplorato il range di pH acidi e l'uso di una membrana PEM per via della facilità di dissoluzione del nichel e i suoi ossidi nelle soluzioni acquose acide. Nel prossimo periodo saranno condotti i test di elettrolisi prolungata in una cella a H sigillata da 30 mL con membrana a scambio anionico (AEM), a tensione fissa di 0,5 V.

LA2.5 Cracking del biometano con tecnologie al plasma per la produzione di idrogeno e grafite (ENEA)

L'attività svolta nel periodo di riferimento si inserisce nel contesto della ricerca e sviluppo di tecnologie innovative per la produzione sostenibile di idrogeno mediante cracking del biometano con sistemi al plasma. È stata svolta innanzitutto un'attività di studio dei principi che regolano il

funzionamento dei sistemi al plasma applicati al cracking del metano. L'analisi ha riguardato articoli scientifici, report tecnici, brevetti, documentazione industriale e studi relativi ai processi di cracking del metano mediante plasma non termico. In particolare, sono stati approfonditi i fenomeni di emissione termoionica, ionizzazione del gas, generazione del plasma, accelerazione elettronica, electron avalanche e decomposizione termo-chimica del metano. Lo studio si è focalizzato sulla comprensione dei fenomeni di cracking, alla dissociazione sequenziale del metano in idrogeno e sottoprodotti, all'instabilità dei sottoprodotti e quindi alla gestione dei parametri elettrici, nonché alle collisioni elettroniche generate dal campo elettrico applicato. Sono state inoltre analizzate differenti configurazioni tecnologiche, comprendenti non termici ed ibridi (thermal cracking + plasma cracking), con particolare attenzione ai sistemi a catodo caldo con filamento in grafite. Contestualmente è stata avviata una attività preliminare di comprensione dell'ingegnerizzazione del sistema, definendo i requisiti preliminari della camera di reazione, dei sistemi di alimentazione dei gas, delle alimentazioni elettriche e dei dispositivi di monitoraggio e controllo. Le attività del prossimo periodo riguarderanno l'implementazione del prototipo sperimentale e l'avvio delle campagne sperimentali. In particolare, le sperimentazioni saranno finalizzate all'individuazione delle condizioni operative ottimali in termini di stabilità del plasma, conversione del metano, produzione di idrogeno e formazione controllata di carbonio solido.

LA2.7 Sviluppo di catalizzatori per l'up-grading del syngas (Università di Roma La Sapienza)

Lo scopo del reforming dei tar mediante catalizzatori non commerciali accoppiato alla cattura della CO₂ è quello di intensificare il processo di gassificazione ("enhanced gasification") e incrementare la produzione di idrogeno. Durante la gassificazione di biomasse e rifiuti organici si formano infatti composti condensabili ad alto peso molecolare, denominati tar, che rappresentano una delle principali criticità operative per via di fenomeni di fouling, intasamento e disattivazione delle apparecchiature. L'impiego di catalizzatori alternativi e a basso costo, derivati ad esempio da scarti industriali, materiali naturali o ossidi metallici sintetizzati ad hoc, permette di convertire i tar in gas leggeri attraverso reazioni di steam reforming e cracking catalitico. Parallelamente, la presenza di materiali adsorbenti per la cattura in situ della CO₂, come CaO o sorbenti modificati, consente di spostare l'equilibrio della water gas shift reaction verso la formazione di ulteriore idrogeno. In questo modo, la rimozione continua della CO₂ favorisce termodinamicamente la conversione di CO e vapore in H₂ e ulteriore CO₂. Per ottenere questi risultati si stanno sviluppando dei catalizzatori bifunzionali atti a svolgere sia la funzione di reforming catalitico del tar sia quella di catturare la CO₂. In questa prima fase di attività sono stati sviluppati catalizzatori a base mayenite. La mayenite è un ossido misto di calcio e alluminio con formula chimica Ca₁₂Al₁₄O₃₃, caratterizzato da una struttura cristallina porosa e da elevata mobilità elettronica. Grazie alla sua stabilità termica e alle proprietà redox, la mayenite trova applicazione come supporto catalitico e materiale funzionale nei processi di reforming, gassificazione e cattura della CO₂. È stata quindi sintetizzata una polvere di mayenite che è stata caricata con il

10 % di Ni. Sono stati fatti dei test di reforming di una miscela di composti modello (toluene, guaiacolo e acido acetico) per il reforming del tar e con CO₂ per valutare la sua efficacia nella sua cattura. I test sono stati eseguiti a 750 °C e hanno mostrato una buona capacità di abbattimento del tar (78 %) e anche una capacità di cattura della CO₂. Sono in corso prove di lunga durata per capire la resistenza alla disattivazione per coke, che grazie alla elevata capacità di mobilità elettronica della mayenite si aspetta essere limitata e la sua massima capacità di assorbimento della CO₂.

LA2.8 Sviluppo di membrane zeolitiche per la separazione di acqua in reattori catalitici a membrana per la produzione di biocombustibili liquidi (Politecnico di Milano)

Le attività di ricerca effettuate hanno riguardato primariamente l'adozione di nuovi metodi di sintesi per la preparazione di layer di membrane zeolitiche su tubi porosi preformati. In particolare, le attività effettuate sono consistite nella preparazione delle membrane mediante differenti tecniche di deposizione dei seeds zeolitici, diversi trattamenti di calcinazione e differenti strategie di crescita idrotermale multipla. L'obiettivo principale dello studio è stato comprendere l'influenza delle condizioni di sintesi sulla continuità dello strato di membrana, sulla morfologia cristallina, sullo spessore delle membrane e sulla presenza di eventuali difetti intercristallini. Una prima via di sintesi ha visto la deposizione dei seeds mediante brushing deposition, anziché per rolling come fatto in passato. Le caratterizzazioni effettuate sulle membrane così preparate mostrano una copertura continua del supporto da parte dei cristalli zeolitici, indicando che il processo di crescita ha consentito la formazione di uno strato esteso. Tuttavia, la morfologia cristallina non appare ideale. I cristalli LTA, che normalmente presentano geometria cubica regolare e spigoli netti, mostrano in questo caso forme arrotondate, bordi irregolari e dimensioni eterogenee. Questa morfologia suggerisce una nucleazione non uniforme e possibili variazioni locali nella concentrazione dei precursori o nella distribuzione della temperatura durante la sintesi. Le immagini SEM in sezione evidenziano inoltre uno strato zeolitico sottile e disomogeneo, con variazioni locali di spessore. In alcune regioni la membrana appare compatta, mentre in altre si osservano zone più sottili e potenzialmente soggette alla formazione di difetti. La presenza di vuoti intercristallini potrebbe influenzare negativamente la selettività della membrana nei processi di separazione.

Sono state anche preparate membrane dopo trattamento termico di calcinazione a 300 °C per 5 ore dei seeds. La calcinazione sembra favorire una migliore adesione dei semi zeolitici al supporto poroso e una maggiore stabilizzazione termica durante la crescita idrotermale successiva. Le immagini SEM superficiali mostrano cristalli LTA con morfologia cubica più definita, caratterizzati da facce più regolari e spigoli meglio sviluppati. L'intercrescita cristallina appare significativamente migliorata, con riduzione dei vuoti tra cristalli adiacenti e maggiore compattezza dello strato selettivo. Per le membrane cresciute per 72 h, lo spessore della membrana varia tra 62 e 98 µm. Lo strato risulta continuo e ben aderente al supporto di α -allumina, senza evidenti fenomeni di delaminazione. Le membrane cresciute per 85 h presentano invece uno spessore inferiore, compreso tra 38 e 46 µm, ma mantengono una buona uniformità

strutturale. L'assenza di crepe macroscopiche e di collassi strutturali indica che il trattamento termico non altera il framework zeolitico LTA e contribuisce a migliorare la robustezza meccanica della membrana.

Per migliorare ulteriormente la continuità dello strato zeolitico e ridurre la presenza di difetti superficiali è stata adottata una strategia di doppia crescita idrotermale. Questa tecnica consiste nel sottoporre una membrana già sintetizzata a un secondo trattamento di crescita, con l'obiettivo di favorire nucleazione secondaria e densificazione del film. Le membrane ottenute mediante doppia crescita mostrano una superficie più compatta e omogenea rispetto ai campioni a crescita singola. Le immagini SEM evidenziano cristalli ben interconnessi e una significativa riduzione dei vuoti intercristallini.

In conclusione, l'analisi comparativa dei campioni studiati evidenzia differenze significative tra le varie tecniche di preparazione. Le membrane ottenute mediante rolling deposition mostrano generalmente una migliore uniformità morfologica rispetto ai campioni preparati tramite brushing. Il trattamento di calcinazione migliora sensibilmente la qualità dello strato zeolitico, favorendo una crescita cristallina più regolare e una maggiore adesione al supporto. Questo effetto si traduce in membrane più stabili e con minore presenza di difetti macroscopici. La strategia di doppia crescita si dimostra la più efficace per ottenere membrane continue, compatte e ben interconnesse. La seconda fase di crescita permette infatti di riempire i vuoti intercristallini residui e di aumentare la densità dello strato selettivo. Le attività proseguiranno con la verifica sperimentale dell'effettiva separazione acqua/metanolo.

LA 2.9 Ottimizzazione dei processi di elettrolisi e integrazione nei sistemi termochimici (Università degli Studi di Cagliari)

Le attività di ricerca condotte sono state dedicate allo sviluppo, all'ottimizzazione e alla validazione di sistemi elettrochimici innovativi privi di membrana per la produzione di idrogeno, con particolare attenzione alla loro integrazione in processi termochimici e chimici associati alla conversione di biomasse. L'obiettivo generale è stato quello di superare i limiti degli elettrolizzatori convenzionali dotati di membrana quando operano con elettroliti complessi, quali acque di processo o reflui, migliorando al contempo l'efficienza complessiva e la sostenibilità del sistema.

Il progetto ha analizzato due strategie complementari di elettrolisi membrane-less. Entrambe mirano a garantire una purezza compatibile con applicazioni nel settore energetico e della conversione della biomassa, evitando l'impiego di separatori polimerici, i quali risultano particolarmente soggetti a fouling, degradazione e perdita di selettività in presenza di contaminanti organici e inorganici.

La prima ha riguardato l'elettrolisi membrane-less basata sulla soppressione della reazione di evoluzione dell'ossigeno all'anodo mediante l'ossidazione selettiva di composti organici. Questa strategia è stata indirizzata in particolare al trattamento di correnti ad elevato carico organico. Le attività sperimentali hanno dimostrato la possibilità di sfruttare il più basso potenziale di ossidazione delle specie organiche rispetto all'acqua, favorendone l'ossidazione anodica a discapito della reazione di evoluzione dell'ossigeno. Dopo una fase preliminare di

screening elettrochimico in condizioni batch, sono stati effettuati test in regime continuo utilizzando un elettrolizzatore membrane-less di tipo filter-press. I risultati hanno evidenziato una significativa riduzione degli inquinanti organici, con abbattimenti rilevanti della domanda chimica di ossigeno e del carbonio organico totale, associati a valori di efficienza istantanea di corrente prossimi all'unità. Ciò conferma che il flusso elettronico è stato prevalentemente impiegato per l'ossidazione degli organici piuttosto che per la produzione di ossigeno, migliorando l'efficienza energetica complessiva e limitando la contaminazione dell'idrogeno prodotto al catodo, nonostante l'assenza di una membrana. Questa attività risponde direttamente agli obiettivi del progetto, dimostrando la fattibilità dell'integrazione tra produzione di idrogeno e trattamento di reflui, in un'ottica di economia circolare.

La seconda linea di ricerca si è concentrata sullo sviluppo di una cella elettrochimica membrane-less basata su elettrodi tridimensionali e su una configurazione a flussi separati. In tale approccio, l'elettrolita viene alimentato in una sezione comune e successivamente suddiviso in due correnti distinte che attraversano rispettivamente l'anodo e il catodo, consentendo il trasporto e la successiva separazione dei gas senza l'impiego di un separatore fisico. È stata progettata, realizzata e validata sperimentalmente una cella elettrochimica modulare con architettura flow-through e elettrodi paralleli contrapposti. La geometria interna, definita mediante guarnizioni sagomate e piastre sovrapposte, è stata ottimizzata per garantire un flusso uniforme dell'elettrolita, un adeguato trasferimento di massa e un'elevata flessibilità progettuale.

La caratterizzazione elettrochimica, condotta mediante voltammetrie lineari e prove con coppie redox modello, ha permesso di determinare i coefficienti di trasferimento di massa e di ricavare una correlazione di tipo Sherwood-Reynolds in condizioni di moto laminare. Le analisi gascromatografiche delle correnti anodiche e catodiche hanno evidenziato come la purezza dell'idrogeno dipenda dalla combinazione tra portata dell'elettrolita e densità di corrente applicata. In condizioni operative ottimali, è stata raggiunta una purezza dell'idrogeno pari a circa l'80% nella corrente catodica, dimostrando la fattibilità della separazione dei gas in assenza di membrana.

WP3 - “Produzione di biocarburanti drop-in attraverso processi biotecnologici ed idrotrattamento”

Le attività avviate riguardano la produzione di substrati zuccherini da biomasse lignocellulosiche e la selezione di microrganismi oleaginosi per la produzione di Single Cell Oils. Le biomasse esaminate includono *Brassica carinata*, *Camelina sativa* e paglia di grano. Le prove sono state fin qui svolte su biomassa di *Brassica carinata* trattata con steam explosion acido catalizzata e idrolisi enzimatica hanno evidenziato una resa elevata del recupero di massa (circa il 90%) che però diminuisce sensibilmente con l'aumentare della severità del processo. È stata valutata l'attività metabolica di differenti ceppi di lieviti oleaginosi, al fine di valutarne le performance di crescita e la capacità di conversione degli zuccheri in biomassa cellulare. I ceppi analizzati sono stati *Yarrowia lipolytica*, *Lipomyces tetrasporus*, *Lipomyces starkeyi*, *Trichosporon oleaginosus* e

Rhodotorula glutinis. Tra questi sono stati selezionati il *Trichosporon oleaginosus* ed il *Lipomyces starkeyi* per la loro rapidità di crescita e capacità di accumulare lipidi intracellulari. Sono stati inoltre isolati quattro ceppi da formaggio fresco e tre isolati da noce di cocco che saranno successivamente sottoposti a caratterizzazione molecolare. Parallelamente, è stata svolta una ricerca bibliografica finalizzata all'identificazione di microalghe oleaginose di interesse per le successive fasi del progetto da cui è emerso che *Chlorella vulgaris* rappresenta una delle specie più promettenti in termini di produttività volumetrica di acidi grassi.

Le attività svolte risultano coerenti con quanto previsto dal piano di lavoro e, sulla base dei risultati ottenuti finora, non evidenziano particolari criticità tecnico-scientifiche o operative.

Le attività di ricerca sviluppate potrebbero avere importanti ricadute industriali, contribuendo allo sviluppo di filiere bio-based integrate per la valorizzazione di biomasse residuali e la produzione sostenibile di biocarburanti, bio-lubrificanti e composti ad alto valore aggiunto. L'ottimizzazione dei processi di pretrattamento e la selezione di microrganismi oleaginosi ad elevata produttività possono favorire l'impiego di materie prime rinnovabili e sottoprodotti agroindustriali, migliorando l'efficienza delle bioraffinerie e riducendo la dipendenza dalle risorse fossili. Sebbene siano ancora necessari ulteriori studi di ottimizzazione, scale-up e valutazione tecnico-economica, i risultati ottenuti rappresentano una solida base per il trasferimento industriale di tecnologie innovative nell'ambito della bioeconomia circolare e della transizione energetica sostenibile. Le attività proseguiranno con fermentazioni fino a 50 L e con l'idrotrattamento presso l'Università della Calabria. Seguirà un'analisi tecnico-economica dei processi. Effettuati acquisti per apparecchiature per circa 200.000 €.

WP4 – “Mappatura delle disponibilità di materie prime per la produzione di energia da biomasse/rifiuti/vettori energetici da fonti rinnovabili”

Le linee di attività attive nel 2025 sono LA4.1 e LA4.3.

La Linea di Attività 4.1 è finalizzata all'analisi e alla quantificazione della disponibilità di biomasse residuali e della frazione biogenica dei rifiuti solidi urbani valorizzabili a fini energetici. Nel periodo di riferimento sono state analizzate le principali banche dati nazionali ed europee (ISTAT, Eurostat, ISPRA, ISMEA, BDN, SINFor, CONOE) per individuare dati aggiornati e caratterizzati dal maggiore dettaglio territoriale disponibile. Parallelamente, è stata effettuata un'analisi della letteratura scientifica e del quadro normativo vigente, con particolare riferimento ai criteri di sostenibilità previsti dalla Direttiva RED II/RED III e alle disposizioni del Decreto FER2 per l'individuazione delle biomasse incentivabili. Sono state inoltre definite le metodologie preliminari per la stima della disponibilità sostenibile delle biomasse e gli standard di gestione dei dati mediante formati open-data e open-source. Le attività hanno consentito di individuare le principali matrici oggetto di studio, tra cui residui agricoli e forestali, reflui zootecnici, sottoprodotti agroindustriali, FORSU, fanghi di depurazione e oli alimentari esausti, ponendo le basi per la realizzazione di un quadro conoscitivo nazionale aggiornato delle biomasse sostenibili.

	La Linea di Attività 4.3 è finalizzata allo sviluppo di metodologie e funzioni di calcolo per la quantificazione del potenziale bioenergetico derivabile dalle biomasse disponibili sul territorio nazionale. Nel corso del periodo di riferimento sono stati definiti i principali parametri caratteristici delle biomasse, quali contenuto di umidità e rapporto carbonio/azoto, utili alla classificazione delle matrici e all'individuazione delle tecnologie di conversione più idonee. È stata inoltre sviluppata una struttura metodologica volta a correlare le caratteristiche delle biomasse con i possibili percorsi di valorizzazione energetica. Parallelamente, sono stati individuati gli indicatori prestazionali necessari alla valutazione delle filiere bioenergetiche, comprendenti resa massica, resa energetica, resa in carbonio, costi di produzione ed emissioni di gas serra. Le attività svolte hanno consentito di definire le basi metodologiche per lo sviluppo di strumenti di supporto alle decisioni finalizzati alla stima del potenziale bioenergetico e alla valutazione delle diverse opzioni di valorizzazione delle biomasse. WP5 - “Assessment di un sistema di generazione di potenza elettrica alimentato a biocombustibile liquido per ricaricare in real time colonnine di ricarica di auto elettriche in zone extra-urbane (off-board hybrid system)” Nel 2025 si sono effettuate valutazioni inerenti i 2 scenari di mobilità sostenibile “limite”: full-electric e full-bio. In particolare, lo scenario full-electric al 2050 richiederebbe circa 100 TWh/anno, mentre quello full-bio comporterebbe 16 milioni di tonnellate di diesel rinnovabile. Le prime analisi mostrano che, a livello di costi ed emissioni, le due soluzioni risultano praticamente sovrapposte. WP6 – “Management, exploitation and dissemination” Nel 2025 si sono organizzate diverse riunioni “interne” ENEA tra i responsabili di WP ed altro personale coinvolto nel progetto, inoltre si è effettuata una riunione di coordinamento con RSE. Riguardo la exploitation and dissemination, si è partecipato a diverse conferenze internazionali (EUBCE 2026, E2DT 2025,..) e si è organizzato un evento di formazione e disseminazione: la 2° Bioenergy & Bioeconomy School presso il centro ENEA Trisaia dal 1 al 4 Dicembre 2025.
COBENEFICIARI	Ogni WP ha organizzato riunioni con i cobeneficiari, anche con quelli le cui attività sono previste iniziare nel 2° periodo e si è in attesa di relazioni di avanzamento: - Università degli Studi dell'Aquila - Università degli studi Guglielmo Marconi - Università degli Studi di Enna “KORE” - Università di Bologna "Alma Mater" - Università della Calabria - Università di Roma La Sapienza - Politecnico di Milano - Università degli Studi di Cagliari - Università degli Studi di Pisa - Università degli Studi di Salerno