



Accordo di Programma MSE-ENEA



*Ministero dello Sviluppo Economico*



**RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO**



## Area:

Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

## Attività di ricerca 2.1.2 :

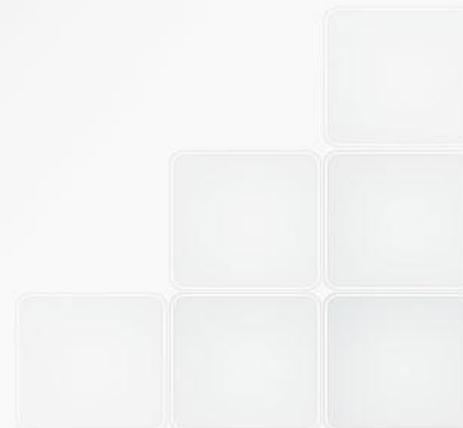
Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti

## Rendicontazione Tecnica PAR 2012

Giacobbe Braccio

ENEA, Unità Tecnica Tecnologie Trisaia UTTRI

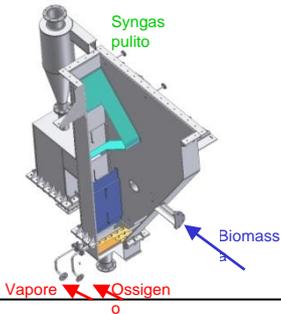
Roma, 28 novembre 2012



- A** Ottimizzazione del processo di digestione anaerobica
- B** Ottimizzazione di processi chimico-fisici di abbattimento degli inquinanti e di upgrading di biogas a biometano
- C** Analisi di sistemi di generazione/cogenerazione basati su biomasse
- D** Sviluppo di processi di gassificazione innovativi
- E** Supporto ai Ministeri e collaborazioni internazionali

# Produzione di energia elettrica distribuita

## Impianti "Termochimici" di Gassificazione presso il Centro Ricerche ENEA di Trisaia



**LETTO FLUIDO RICIRCOLO INTERNO** Aria arricchita/vapore 1MWth  
Idoneo alla produzione di Energia Elettrica con MCI

COMPOSIZIONE SYNGAS	
Specie	%Vol.
H <sub>2</sub>	32
CO	17
CH <sub>4</sub>	6.2
N <sub>2</sub>	0.9
CO <sub>2</sub>	20.9
H <sub>2</sub> O	32

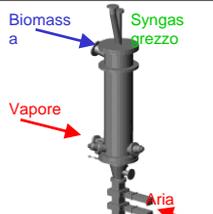




**LETTO FLUIDO CATALITICO RICIRCOLANTE** Aria/vapore 500kWth  
Idoneo alla produzione di Energia Elettrica con MCI, FC o alla produzione di biocombustibili da Fischer Tropsch

COMPOSIZIONE SYNGAS	
Specie	%Vol.
H <sub>2</sub>	34.1
CO	25.1
CH <sub>4</sub>	10.4
N <sub>2</sub>	9.6
CO <sub>2</sub>	20.8





**LETTO FISSO UPDRAFT** Aria/vapore 150kWth  
Idoneo alla produzione di Energia Elettrica con MCI

COMPOSIZIONE SYNGAS	
Specie	%Vol.
H <sub>2</sub>	20
CO	21
CH <sub>4</sub>	4
N <sub>2</sub>	40
CO <sub>2</sub>	6
H <sub>2</sub> O	9





**LETTO FISSO DOWNDRAFT** Aria/vapore 150-450kWth  
Idoneo alla produzione di Energia Elettrica con MCI

COMPOSIZIONE SYNGAS	
Specie	%Vol.
H <sub>2</sub>	15
CO	22
CH <sub>4</sub>	3
N <sub>2</sub>	40
CO <sub>2</sub>	20



# Processi termochimici per trattamento rifiuti per il recupero di materiali ed energia



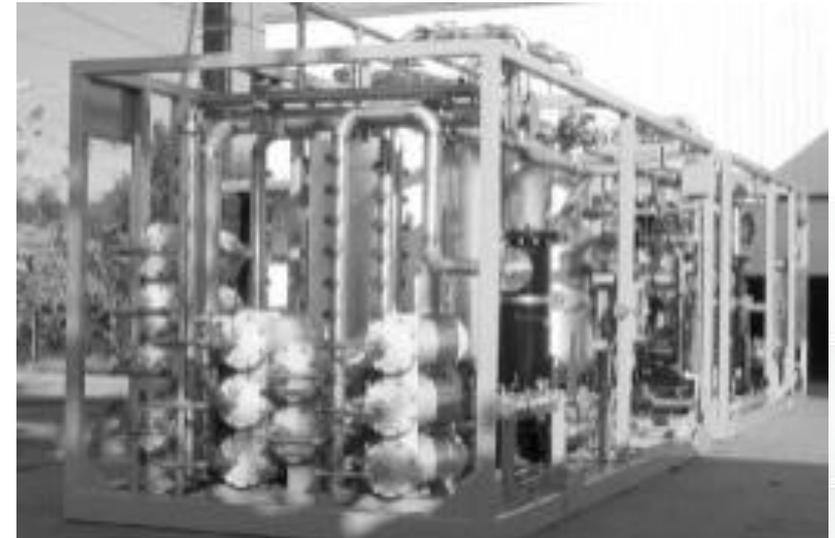
Pirolizzatore a tamburo rotante



Pirogassificatore a tamburo rotante



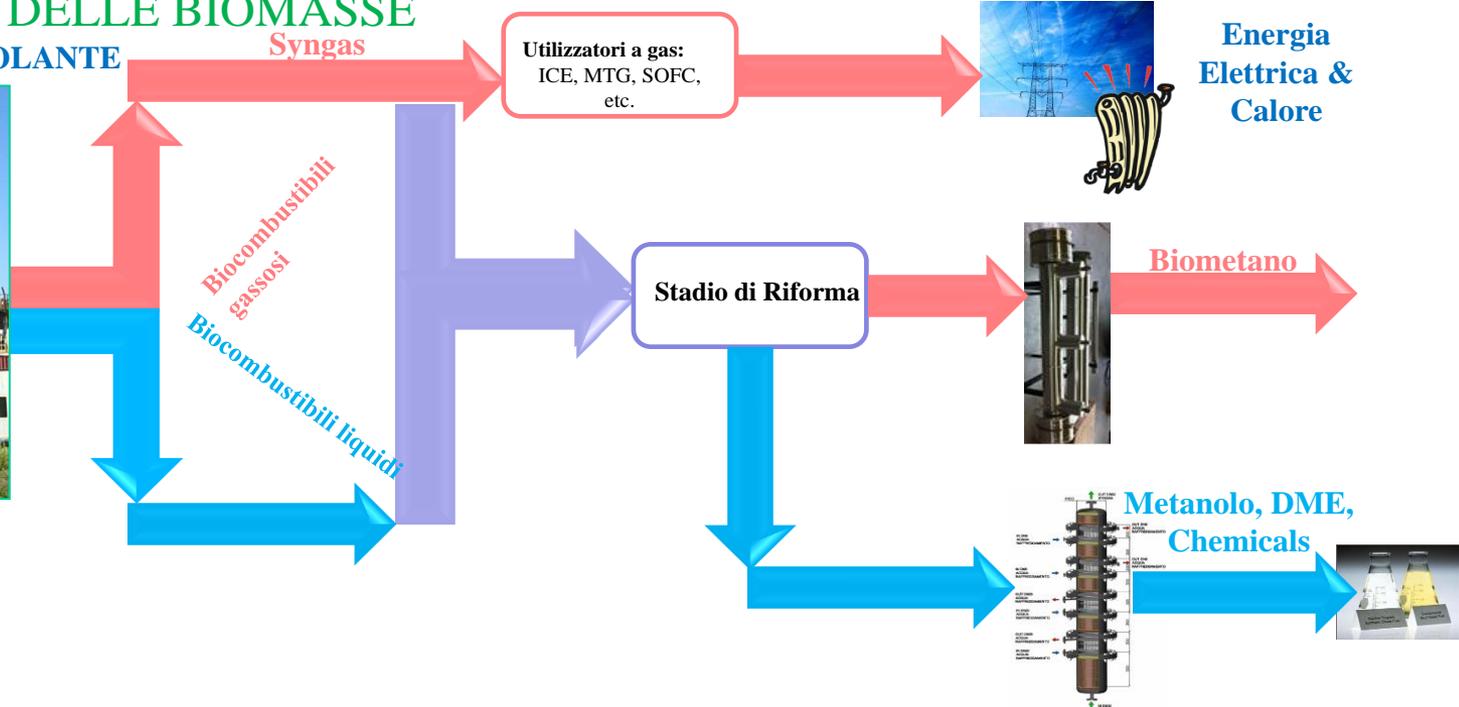
Pirolizzatore a tamburo rotante



Gassificatore a letto fluido

## GASSIFICAZIONE DELLE BIOMASSE

### LETTO FLUIDO RICIRCOLANTE

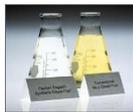


## DIGESTIONE ANAEROBICA & UPGRADING BIOGAS

Biometano per l'immissione in rete distribuzione e/o settore automotive



CO<sub>2</sub> per la sintesi chimica



- B.1** Sperimentazione di un prototipo per il clean-up del biogas a valle del digestore
- B.2** Studio dei processi di rimozione della CO<sub>2</sub> da biogas per upgrading a biometano
- B.3** Sviluppo e caratterizzazione di membrane ceramiche
- B.4** Test di membrane polimeriche commerciali e sviluppo di membrane innovative
- B.5** Studio delle emissioni di inquinanti da impianti di combustione alimentati a biomasse solide

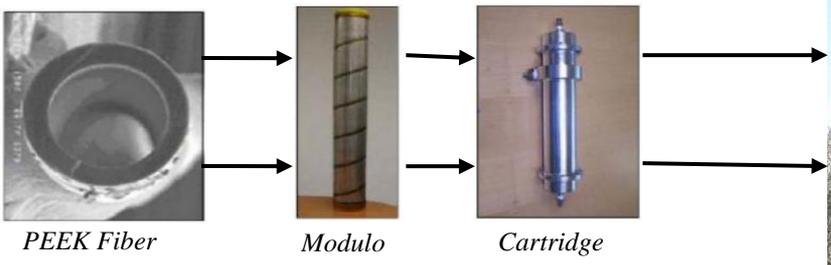
**Principali collaborazioni:** Università di Salerno, Università di Roma «La Sapienza», Campus Biomedico di Roma, Università della Calabria, Università di Bologna, Politecnico di Torino, FN

# Attività 2.1.2 – Obiettivo B.4:

“Test di membrane polimeriche commerciali e sviluppo di membrane innovative”



As-Built impianto di Upgrading

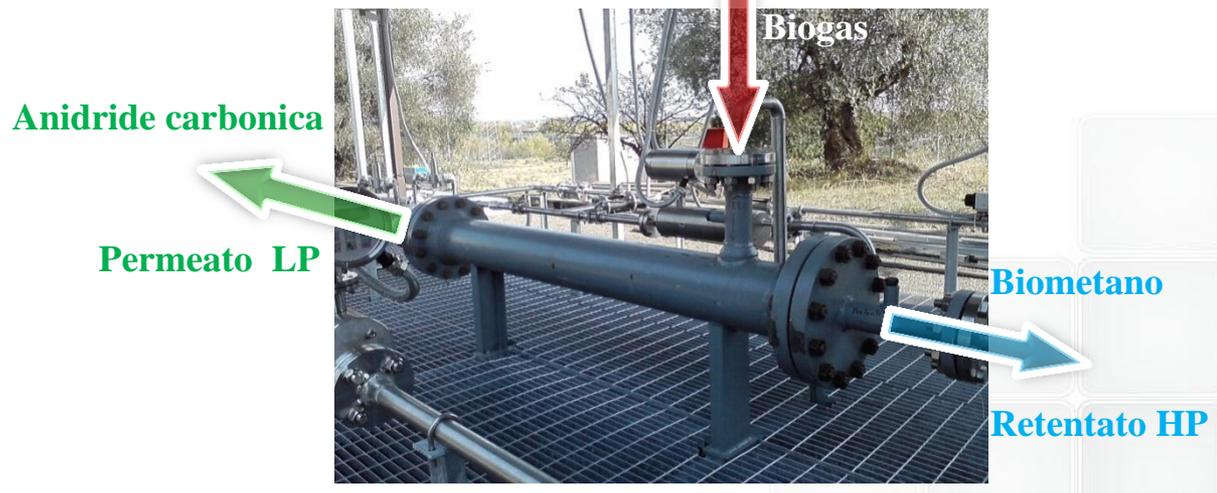


**Hollow fiber PEEK**

**Caratteristiche:**

- Hollow fiber PEEK (Polieterchetone);
- L=1219mm; Dint=2"- Dest=6";
- Rimozione congiunta di H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>;
- Pesercizio=5-40bara;
- Produzione max 30m<sup>3</sup>/h di biometano;

Modulo di upgrading

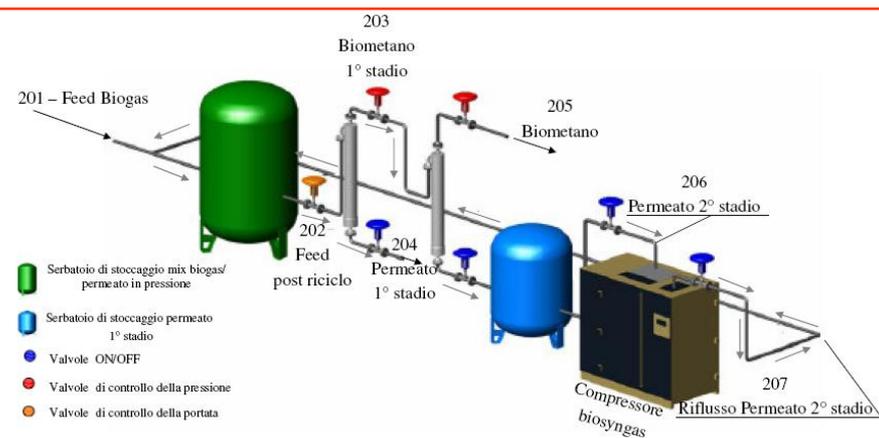
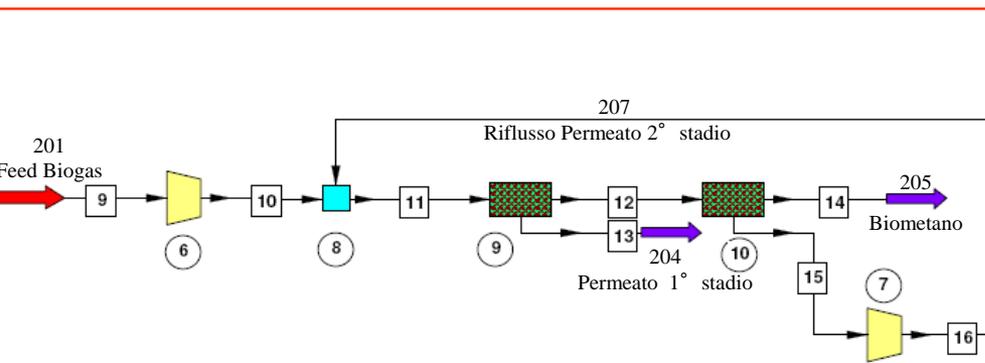
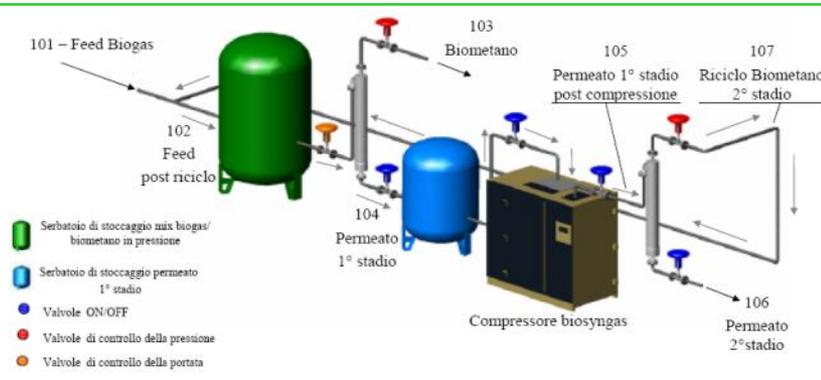
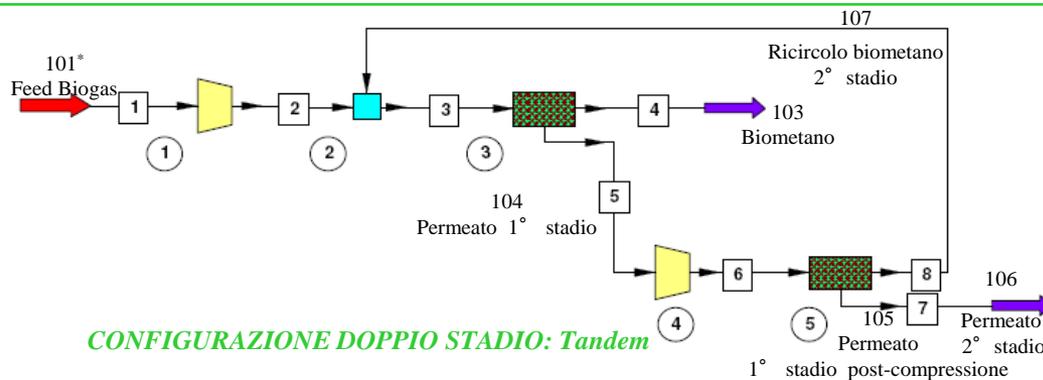
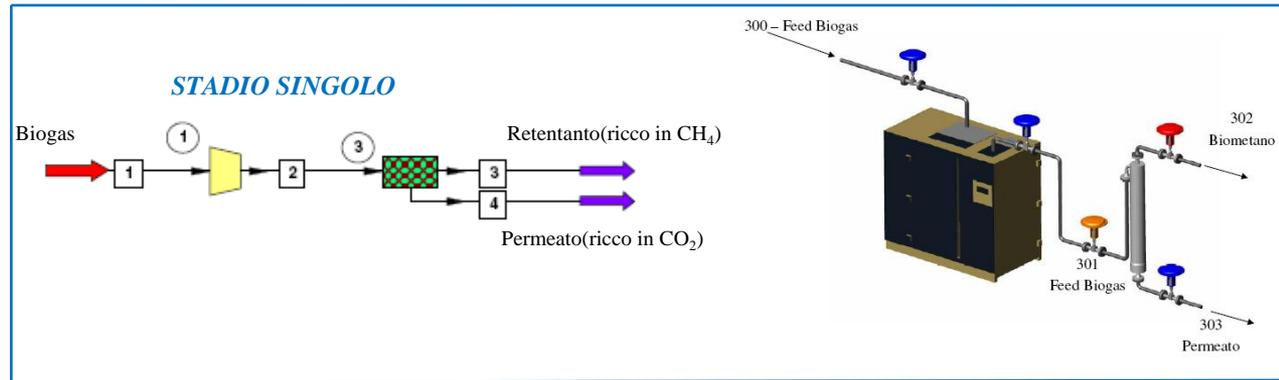


# Attività 2.1.2 – Obiettivo B.4:

## “Test di membrane polimeriche commerciali e sviluppo di membrane innovative”



Parametri	
Alimentazione biogas(kg/h)	35
Pressione di alimentazione(bar)	1,0
Temperatura(°C)	30
Metano(CH <sub>4</sub> )	55%
Anidride Carbonica(CO <sub>2</sub> )	39%
Idrogeno(H <sub>2</sub> )	5%
Azoto(N <sub>2</sub> )	1%
<b>Purezza biometano(%)</b>	<b>95</b>
<b>Pressione biometano(bar)</b>	<b>30</b>

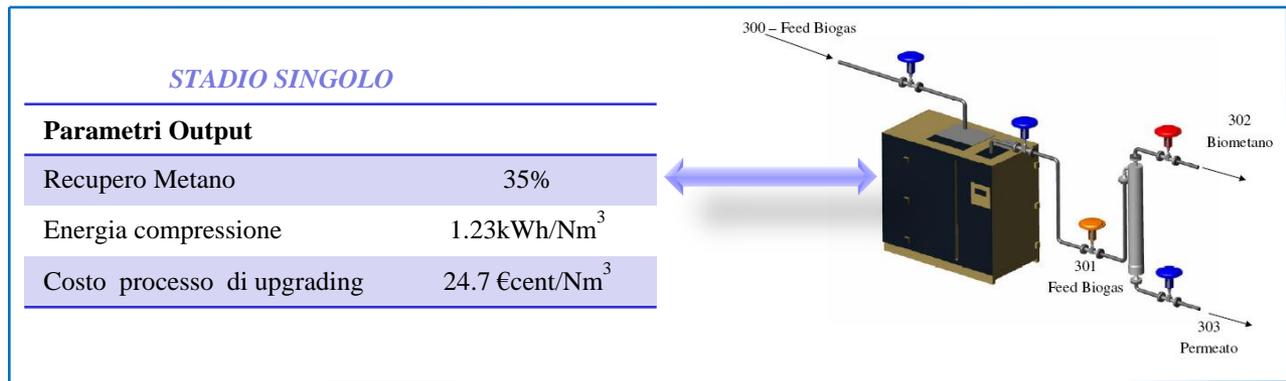


# Attività 2.1.2 – Obiettivo B.4:

## “Test di membrane polimeriche commerciali e sviluppo di membrane innovative”

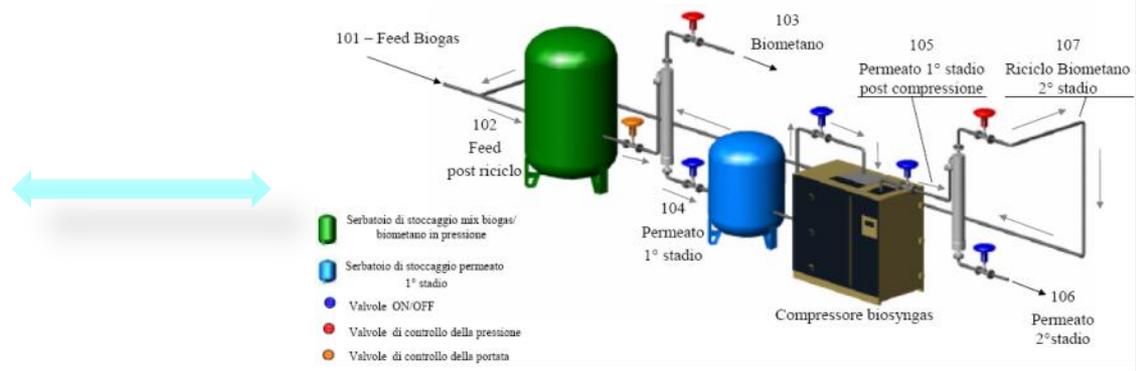


Parametri	
Alimentazione biogas(kg/h)	35
Pressione di alimentazione(bar)	1,0
Temperatura(°C)	30
Metano(CH4)	55%
Anidride Carbonica(CO2)	39%
Idrogeno(H2)	5%
Azoto(N2)	1%
<b>Purezza biometano(%)</b>	<b>95</b>
<b>Pressione biometano(bar)</b>	<b>30</b>



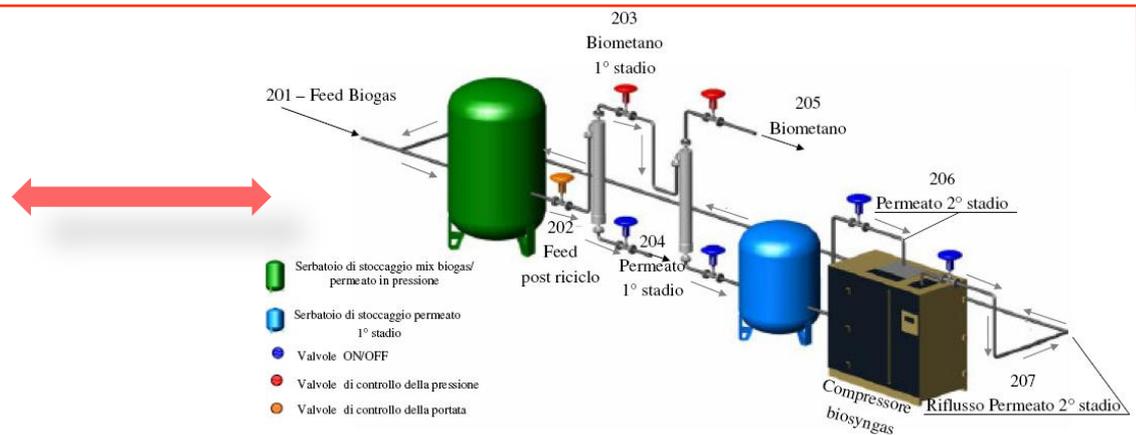
Parametri Output	
Recupero Metano	94%
Energia compressione	0.58kWh/Nm <sup>3</sup>
Costo processo di upgrading	11.64 €cent/Nm <sup>3</sup>

*CONFIGURAZIONE DOPPIO STADIO: Tandem*



Parametri Output	
Recupero Metano	77%
Energia compressione	0.52kWh/Nm <sup>3</sup>
Costo processo di upgrading	10.37 €cent/Nm <sup>3</sup>

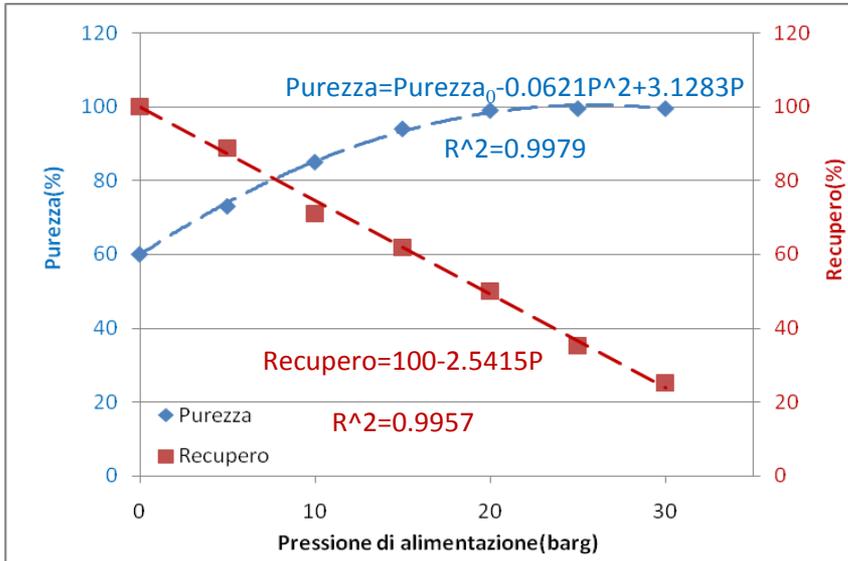
*CONFIGURAZIONE DOPPIO STADIO: Cascata*



# Attività 2.1.2 – Obiettivo B.4:

“Test di membrane polimeriche commerciali e sviluppo di membrane innovative”

## Risultati Sperimentali

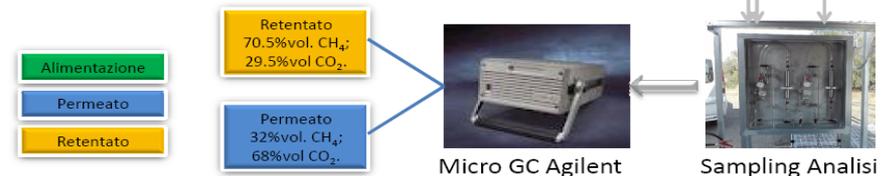
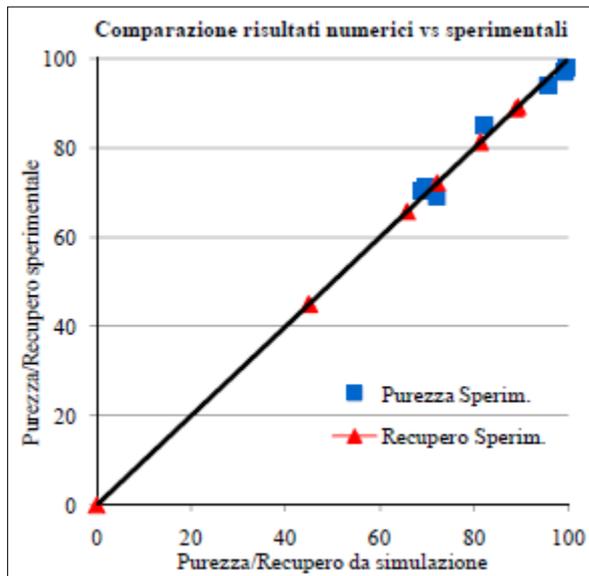
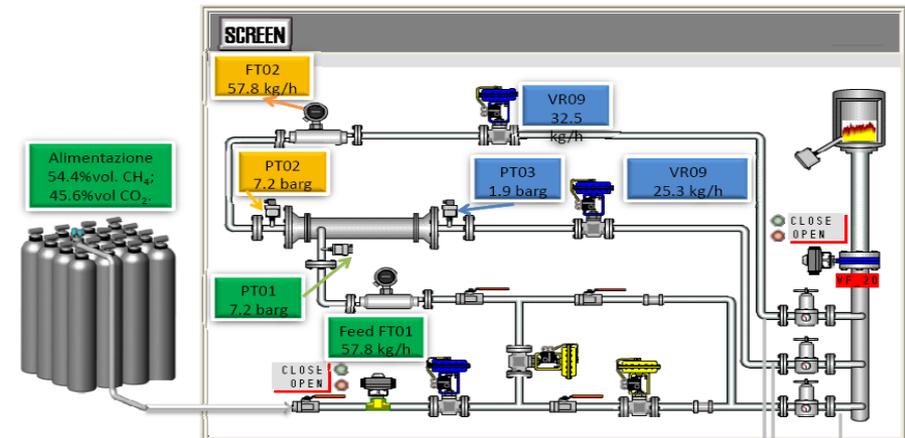


### EFFETTO PRESSIONE ALIMENTAZIONE

**Feed Biogas:**  
 CH<sub>4</sub> 60%vol.  
 CO<sub>2</sub> 40%vol.  
 40kg/h Biogas



### Sinottico DCS impianto upgrading



# Attività 2.1.2 – Obiettivo B: “Ottimizzazione di processi chimico-fisici di abbattimento degli inquinanti e di upgrading del biogas a biometano”

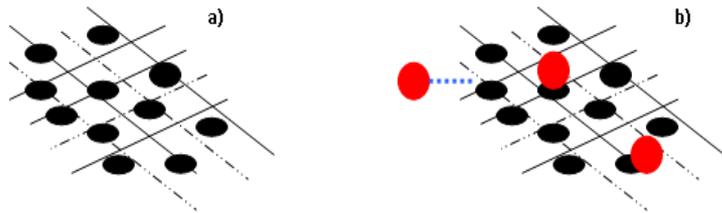


## Obiettivo B.4: “Test di membrane polimeriche commerciali e sviluppo di membrane innovative”

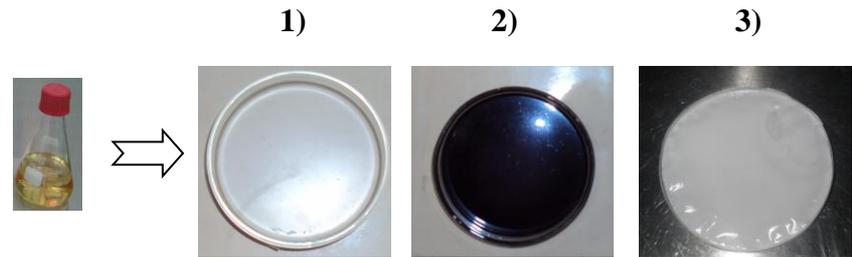
### Risultati Cobeneficiario



## Misure sperimentali di permeabilità per processi di rimozione della CO<sub>2</sub> mediante tecnologia a membrane polimeriche



Rappresentazione schematica di nanofiller distribuiti in network polimerici (a) e specifico assorbimento di una molecola permeante in una matrice chimicamente modificata (b)



Membrane nanocomposite caricate con differenti nanofiller organici (1) NS10200511 ed inorganici (2) AP210611; (3) TP0230611

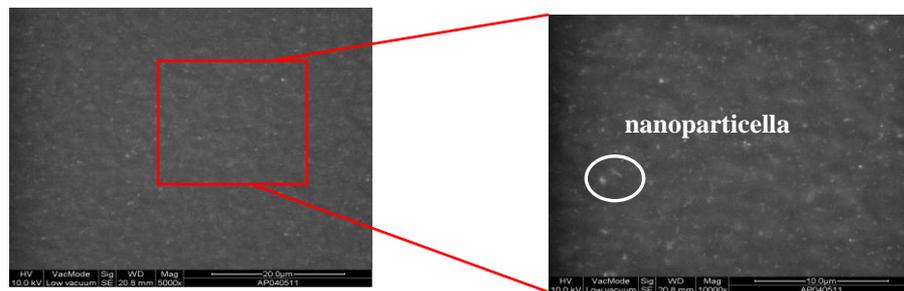


Immagine SEM acquisita sulla superficie attiva di una membrana nanocomposita ibrida AP210611

$\Delta P$ (bar)	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ Primo testing testing(tempo 0)	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ Secondo testing (dopo 20 giorni)
4,5	-	13
5,0	11	12
5,5	12	11
6,0	11	10

Testing Membrana nanocomposita TPO(maggiormente performante) per la valutazione della stabilità nel tempo

# Attività 2.1.2 – Obiettivo B: “Ottimizzazione di processi chimico-fisici di abbattimento degli inquinanti e di upgrading SYNGAS”

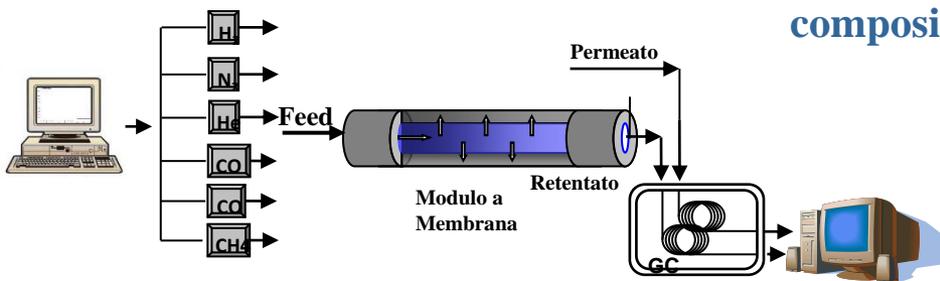


## Obiettivo B.4: “Test di membrane polimeriche commerciali e sviluppo di membrane innovative”

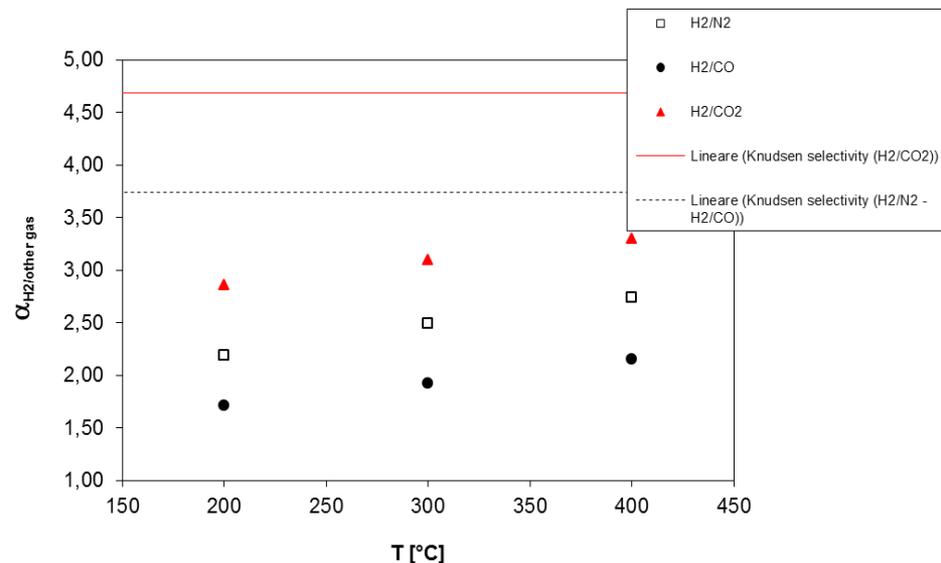
### Risultati Cobeneficiario



### Test di permeazione di miscele gassose simulanti correnti di biogas mediante modulo a membrana composita tubolare



Miscela binarie	Composizione di alimentazione	T [° C]	SF
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	75:25	200	1,20
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	75:25	400	1,38
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	25:75	400	1,23
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	75:25	200	1,23
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	75:25	400	1,44
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	25:75	400	1,16
H <sub>2</sub> /CO	25:75	200	1,05
H <sub>2</sub> /CO	75:25	400	1,25



**Membrane composite tubolari a base di un layer di Pd-Ag depositato su un supporto ceramico in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>**

$\alpha_{ij} = P_i/P_j =$  selettività ideale della coppia di gas i e j, calcolata come rapporto delle permeanze dei due gas puri

$SF = \frac{[H_2]_p / [Q_i]_p}{[H_2]_r / [Q_i]_r}$  Separation factor, quale indicatore per miscele gassose binarie.  $Q_i = CO, CO_2, CH_4, N_2$ .

## **CARATTERISTICHE**

- **Ridotti costi di impianto;**
- **Ridotti ingombri rispetto ad altre tecnologie**
- **Elevati recuperi del biometano;**
- **Nessun consumo di chemicals e acqua;**
- **Messa a punto di un processo a moduli polimerici per l'upgrading del biogas a costi interessanti(0.12€/Nm<sup>3</sup>) fornito a 30bar con possibilità di scalare il processo sulle necessità del punto di connessione alla rete di distribuzione gas;**
- **Nessun consumo di adsorbente – la shelf life del modulo è di circa 3anni con un costo per la sostituzione dei moduli di circa 5% del costo totale d'impianto;**
- **Utilizzo di polimero PEEK che non richiede essiccamenti preventivi del biogas.**
- **PEEK scarsamente sensibile all'H<sub>2</sub>S, non richiede trattamenti preventivi del biogas**

**Costi energetici più (0,5 Kwe/Nm<sup>3</sup>) elevati rispetto ad altre tecnologie (0,2 Kwe/Nmc)  
necessità di verificare le prestazioni nel tempo in presenza di inquinanti**

## B.4 Risultati

- **Prove sperimentali** per la separazione della CO<sub>2</sub> dal metano con un impianto pilota (capacità di trattamento 350 m<sup>3</sup>/h di biogas) dotato di moduli a membrana equipaggiati con membrane polimeriche in polimero PEEK, al fine di ricavare i parametri caratteristici di processo
- Simulazioni numeriche per le **valutazioni tecnico economiche** finalizzate allo sviluppo di processi separativi implementabili agli attuali impianti di produzione di biogas
- **Test su membrane polimeriche commerciali (Matrimid®)**, che hanno evidenziato una riduzione delle prestazioni in presenza di umidità ed un rapido invecchiamento
- **Sviluppo**, caratterizzazione e test di **membrane polimeriche nanocomposite**, che hanno mostrato la fattibilità della purificazione del biogas con tali membrane, rilevando selettività, fattori di separazione e stabilità soddisfacenti



## B.4 Attività future

- **Prosecuzione delle prove sperimentali** per la separazione della CO<sub>2</sub> dal metano sull'impianto pilota dotato di moduli a membrana, utilizzando miscele simulate complesse per valutare gli effetti di umidità, H<sub>2</sub>S ed NH<sub>3</sub>
- **Prosecuzione dei test su altre membrane polimeriche**, commerciali e non, per valutarne il comportamento in presenza di umidità e gli effetti dell'invecchiamento
- **Sviluppo di nuove membrane polimeriche** con una migliore composizione di filler in vista di un successivo scale-up allo scopo di verificare la fattibilità su scala pilota del processo, con modifica della configurazione della membrana al fine di ottimizzare anche il rapporto superficie utile/volume di ingombro

**Principali collaborazioni: Università di Bologna, Università della Calabria**

## Attività 2.1.2 – Obiettivo D:

### “Sviluppo di processi di gassificazione innovativi”

## Obiettivo D.1: “Sviluppo di processi ad elevata efficienza per la valorizzazione energetica di biomasse mediante gassificazione con acqua in condizioni supercritiche”

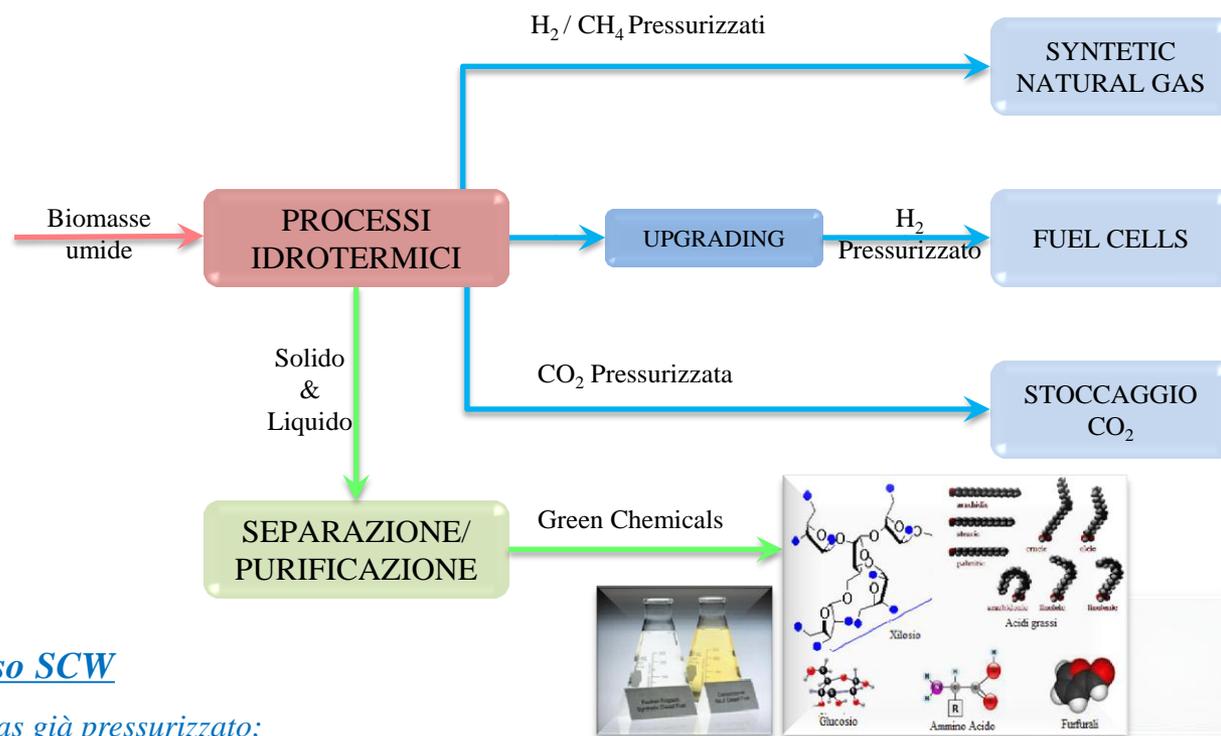
### Usi Finali per i prodotti ottenibili da trattamenti idrotermici delle biomasse

#### Vantaggi del processo SCW

- La presenza di acqua in forma supercritica, promuove le reazioni di idrolisi, agevolando la possibilità di attaccare strutture polimeriche quali la lignina riducendo ad oligomeri più facilmente processabili;
- La SCW è un reagente a tutti gli effetti infatti fino al 50% dell'idrogeno prodotto proviene dall'acqua;
- Non sono richiesti processi di pretrattamento della biomassa, anzi la sua presenza agevola i processi;
- Promuove le reazioni di shift del gas d'acqua arricchendo ulteriormente in idrogeno il syngas prodotto;
- Produce un syngas privo di TARS;
- E' utilizzabile anche per i fanghi di depurazione;

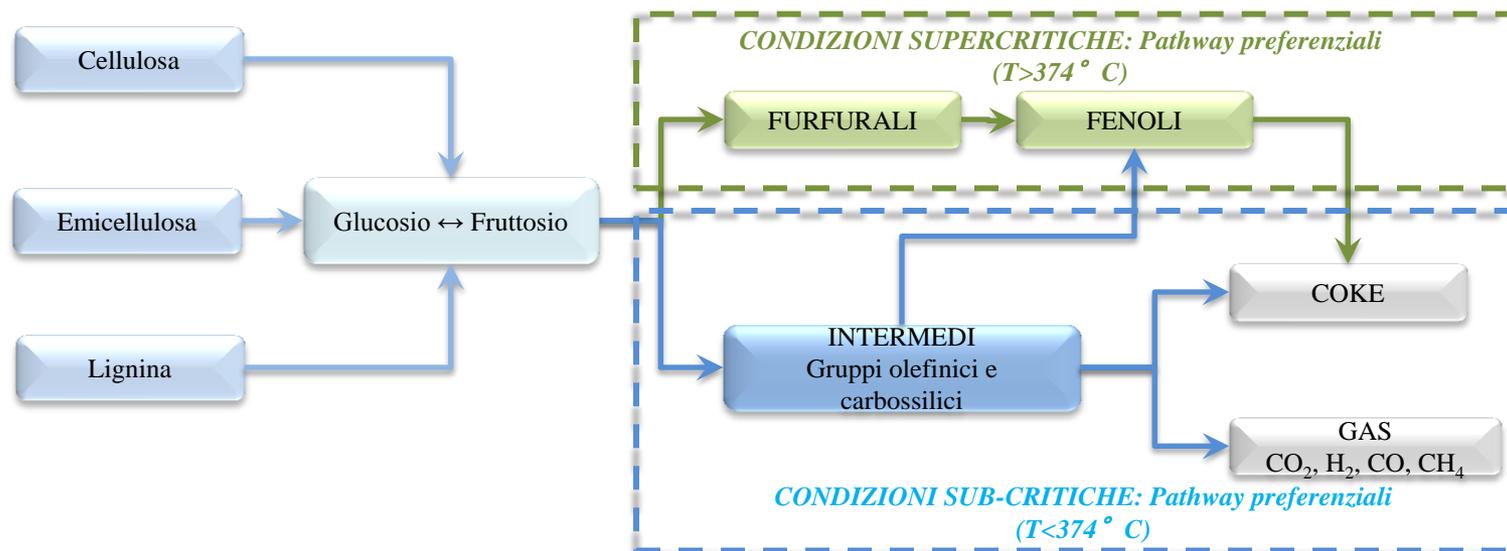
#### Usi finali del syngas ottenuto dal processo SCW

- Facilità di rimozione della  $CO_2$  essendo il syngas già pressurizzato;
- Elevatissima purezza del syngas in idrogeno;
- Pulizia del syngas senza necessità di cleaning energivori;
- Utilizzo del syngas tal quale ( $H_2/CO_2$ ) in processi catalitici per la produzione di biocombustibili liquidi;
- Esempio tipico: valorizzazione energetica dei fanghi di depurazione



### Obiettivo D.1: “Sviluppo di processi ad elevata efficienza per la valorizzazione energetica di biomasse mediante gassificazione con acqua in condizioni supercritiche”

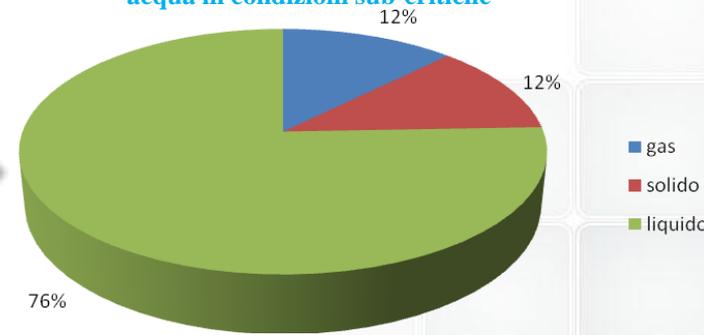
#### Pathway di Reazione delle Biomasse gassificate con acqua in condizioni near-critiche



#### Test sperimentali in condizioni Sub-critiche con biomasse e model compound



#### Tipica Ripartizione tra le fasi ottenibile gassificando le biomasse con acqua in condizioni sub-critiche



## Attività 2.1.2 – Obiettivo D:

“Sviluppo di processi di gassificazione innovativi”

**Obiettivo D.1: “Sviluppo di processi ad elevata efficienza per la valorizzazione energetica di biomasse mediante gassificazione con acqua in condizioni supercritiche”**

**Risultati Sperimentali in condizioni subcritiche con GLUCOSIO**

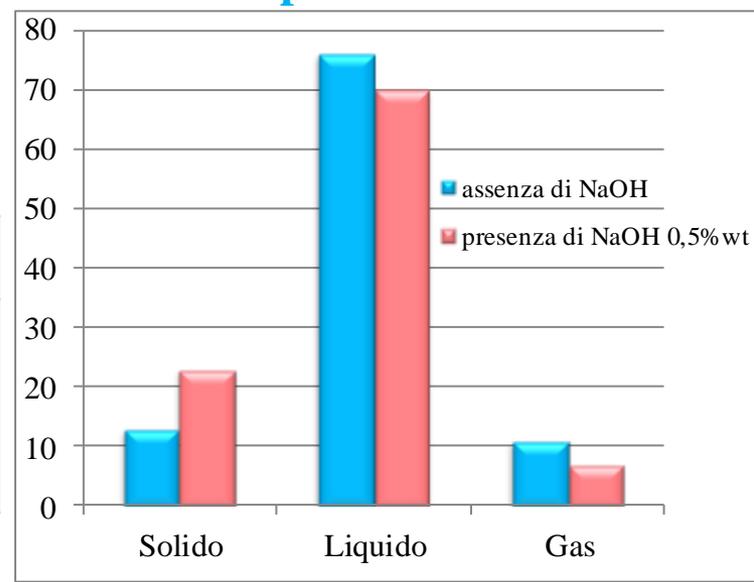
**Condizioni operative: 300° C - 300bar**

**Analisi Composizione fase liquida**

Analita	Concentrazione (mg/l) assenza di NaOH	Concentrazione (mg/l) presenza di NaOH allo 0,5%wt
Glucosio	555	1137
Fruttosio	1560	350
Acido lattico	5425	145
Acido formico	16250	94
Acidi carbossilici/acetati	10630	392
Picco alcolico as etanolo	161	272
Furaldeidi	237	369
altre aldeidi	257	226



**Ripartizione tra le fasi ottenute dal processo**



**Analisi Composizione fase gas**

Specie (%vol.)	Concentrazione (mg/l) assenza di NaOH	Concentrazione (mg/l) presenza di NaOH allo 0,5%wt
Idrogeno(H <sub>2</sub> )	10-14	14-21
Biossido di Carbonio(CO <sub>2</sub> )	53-58	65-75
Monossido di Carbonio(CO)	15-20	5-15
Metano(CH <sub>4</sub> )	0-0,4	1-3
Composti C2+	0,10-0,14	0,24-0,46

## Attività 2.1.2 – Obiettivo D:

“Sviluppo di processi di gassificazione innovativi”

Obiettivo D.1: “Sviluppo di processi ad elevata efficienza per la valorizzazione energetica di biomasse mediante gassificazione con acqua in condizioni supercritiche”



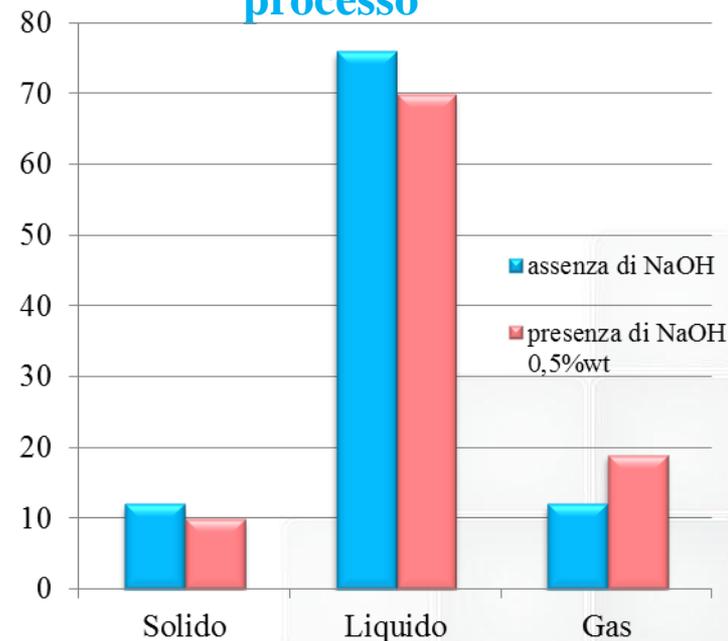
**Risultati Sperimentali in condizioni subcritiche con gusci di mandorle**  
Condizioni operative: 300° C - 300bar

### Analisi Composizione fase liquida



Analita	Concentrazione (mg/l) assenza di NaOH	Concentrazione (mg/l) presenza di NaOH allo 0,5%wt
Glucosio	31	11
Xilosio	74	27
Acido lattico	216	1595
Acido formico	503	5240
Acidi carbossilici/acetati	10186	9850
Glicerolo	119	-
Piccol alcolico as etanolo	339	21
Furaldeidi	133	314
Altre aldeidi	1773	346

### Ripartizione tra le fasi ottenute dal processo



### Analisi Composizione fase gas

Specie (%vol.)	Concentrazione (mg/l) assenza di NaOH	Concentrazione (mg/l) presenza di NaOH allo 0,5%wt
Idrogeno(H <sub>2</sub> )	5-10	10-17
Biossido di Carbonio(CO <sub>2</sub> )	45-75	65-80
Monossido di Carbonio(CO)	5-10	3-8
Metano(CH <sub>4</sub> )	1-3	2-4
Composti C2+	0-0,11	0,2-0,27

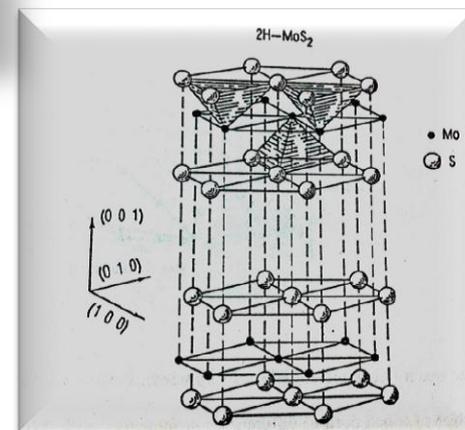
**Obiettivo D.1: “Sviluppo di processi ad elevata efficienza per la valorizzazione energetica di biomasse mediante gassificazione con acqua in condizioni supercritiche”**

### Attività Cobeneficiario



#### 1) SVILUPPO CATALIZZATORI SCWG

- Catalizzatori bimetallici supportati su allumina;
- Presenza di promotori (Co o Ni);
- Fase attiva per le reazioni: Molibdeno solfuro;
- Caratterizzazione chimico – fisica;

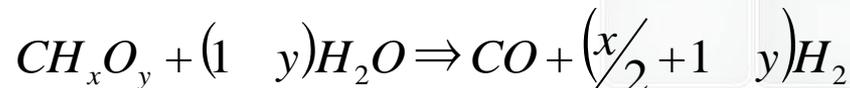


#### 2) MODELLAZIONE NUMERICA



#### IPOTESI SEMPLIFICATIVE DEL MODELLO

- Sviluppo di modelli termodinamici di gassificazione applicati a substrati reali: fanghi e gusci di mandorle.
- Risultati in linea con le evidenze sperimentali in termini di composizione del gas prodotto.
- Equilibrio termodinamico
- Decomposizione della matrice secondo al stechiometria generalizzata
- Equilibrio delle reazioni di Water gas shift e di metanazione



## Attività 2.1.2 – Obiettivo D:

### “Sviluppo di processi di gassificazione innovativi”

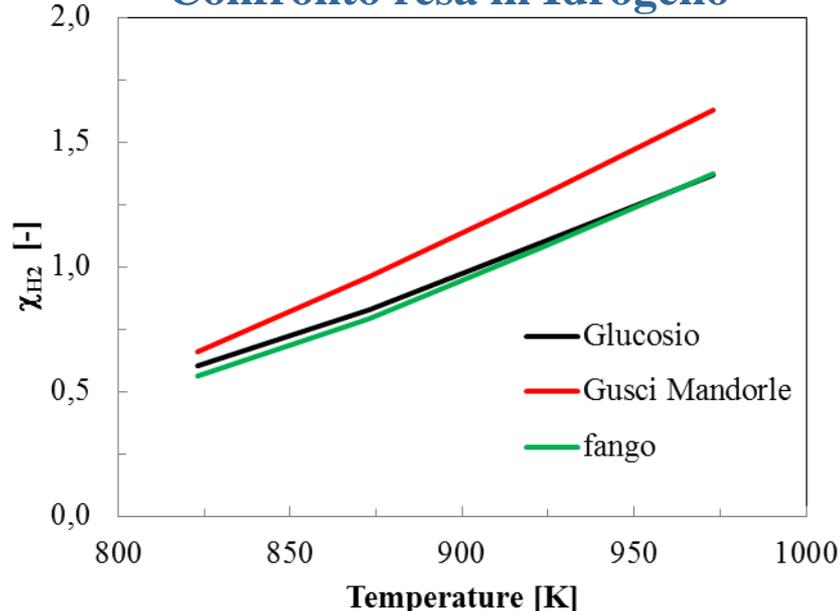


## Obiettivo D.1: “Sviluppo di processi ad elevata efficienza per la valorizzazione energetica di biomasse mediante gassificazione con acqua in condizioni supercritiche”

### Risultati Cobeneficiario

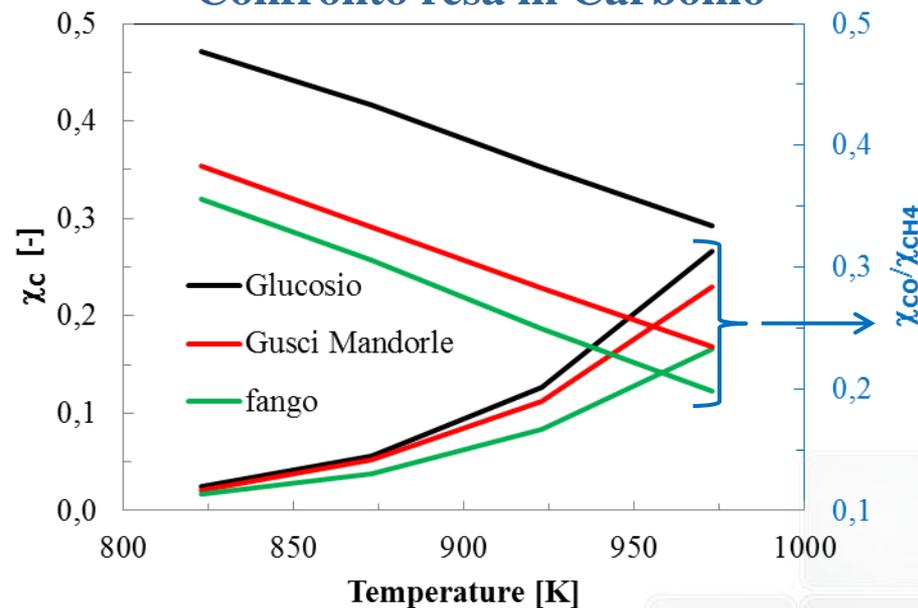


#### Confronto resa in Idrogeno



I dati hanno mostrato i gusci di mandorle come ottima fonte di idrogeno anche rispetto alla biomassa modello (glucosio)

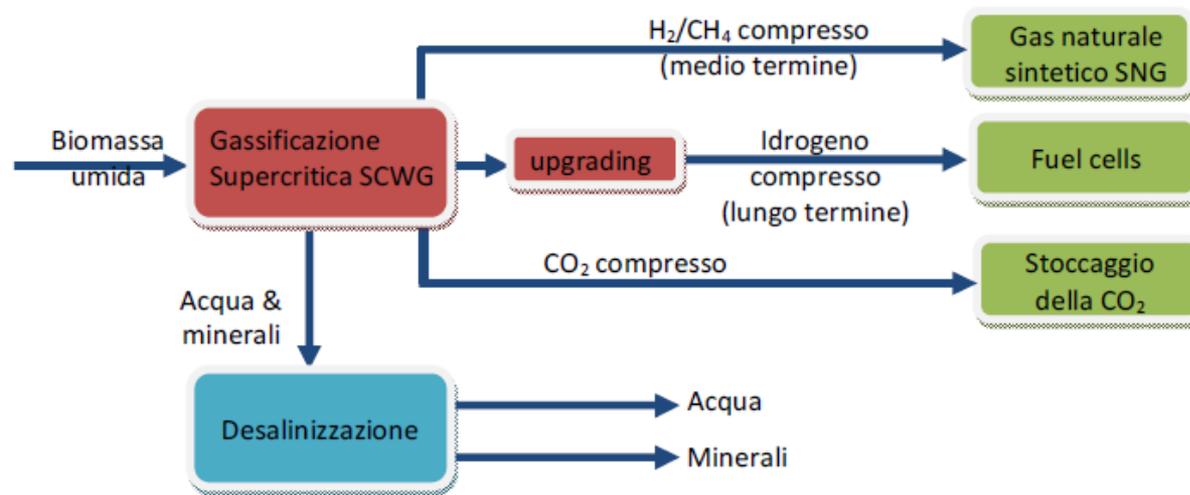
#### Confronto resa in Carbonio



L'aumento di T riduce la resa in  $CH_4$  e CO a vantaggio dell'anidride carbonica.

L'analisi del rapporto  $CO/CH_4$  rivela la propensione dei substrati reali verso le reazioni di metanazione.

## Obiettivo D.1: “Sviluppo di processi ad elevata efficienza per la valorizzazione energetica di biomasse mediante gassificazione con acqua in condizioni supercritiche”



- Assenza di pretrattamenti delle biomasse umide - Il cambiamento di fase dell'acqua in tali condizioni evita tale problematica divenendo un vero reagente per la reazione di gassificazione e riuscendo inoltre a solubilizzare composti organici quali i tars che altrimenti dovrebbero essere rimossi outstream come nei processi convenzionali. Adatto per matrici reali quali i fanghi di depurazione e le microalghe, nonché altre tipologie di biomasse a forti tenori d'umidità
- Le materie prime contengono sostanze lignocellulosiche, acidi grassi e proteine che possono essere trasformati, attraverso processi idrotermici ottenendo differenti bioprodotti e vettori energetici come il metano, l'idrogeno, biocrude oil, biodiesel e biogas, ma anche una serie di composti intermedi quali acidi grassi, ammino acidi e furfurali;
- Il trasferimento di massa interfase viene eliminato operando in condizioni idrotermiche o supercritiche consentendo una più alta velocità di reazione con separazioni e purificazioni più efficienti;

## D.1 Risultati

- Messa a punto di un apparato sperimentale in grado di riprodurre le condizioni operative necessarie per la gassificazione con acqua in condizioni supercritiche (SCW)
- Realizzazione di **prove sperimentali di trattamenti idrotermici in condizioni subcritiche** con biomasse lignocellulosiche e glucosio quale model compound, che hanno permesso di verificare le ripartizioni relative tra le fasi ottenute dall'upgrading idrotermico di tali matrici, la qualità e la composizione del syngas, nonché la qualificazione della matrice liquida ottenuta
- Studio della migliore soluzione operativa per la produzione di **catalizzatori bimetallici** (cobalto/molibdeno e nichel/molibdeno su supporto di allumina) per la gassificazione di biomasse in SCW
- Utilizzo di un modello matematico, sviluppato nel corso della precedente annualità dell'Adp per l'analisi di equilibrio delle reazioni di conversione del glucosio in condizioni supercritiche, per valutare gli effetti della gassificazione SCW di gusci di mandorle e di fanghi di depurazione



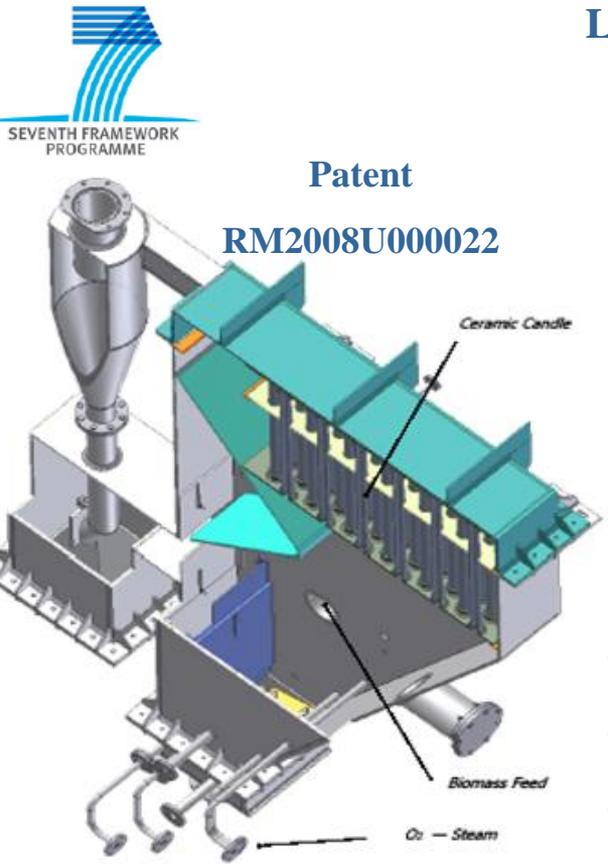
## D.1 Attività future

- Implementazione dell'apparato sperimentale con sostituzione del riscaldatore, **in modo da poter effettuare test fino a 500 ° C**
- Verifica sperimentale del modello mediante prove su miscele acqua/glucosio e successivo passaggio alla sperimentazioni su matrici reali (fanghi di depurazione, alghe ecc.) in condizioni operative più spinte
- Verifiche sperimentali per valutare le prestazioni e la stabilità dei catalizzatori bimetallici (cobalto/molibdeno e nichel/molibdeno su supporto di allumina) per la gassificazione SCW

**Principali collaborazioni: Università della Calabria**

**Obiettivo D.2: “Produzione di gas naturale sintetico SNG mediante processo di gassificazione di biomasse con tecnologia a doppio letto fluido ricircolante”**

**Letto fluido ricircolo interno da 1MWth  
Aria Arricchita/Vapore**



Patent  
RM2008U000022



**USI FINALI**

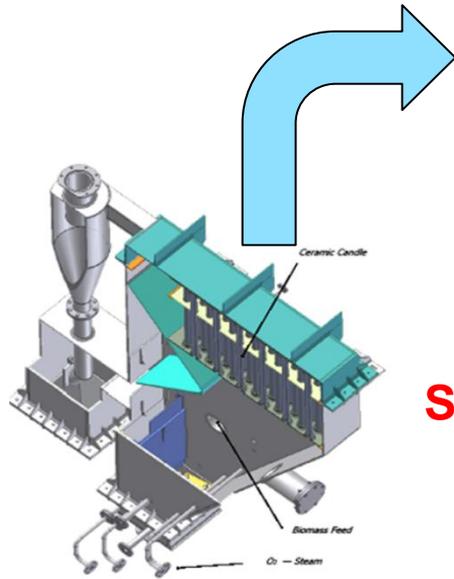
- Più elevata pulizia syngas
- Maggiore compattezza impiantistica;
- Riduzione dei costi di investimento che di esercizio;
- Possibilità di produrre SNG attraverso lo sviluppo di catalizzatori low pressure;
- Possibilità di produrre metanolo, dimetil etere e chemicals via trattamenti termici.

Partners :

	UNIVAQ		PALL		ULP
	TUV		UPT		CSIC
	IEN		ENEA		FZJ
	BKG				

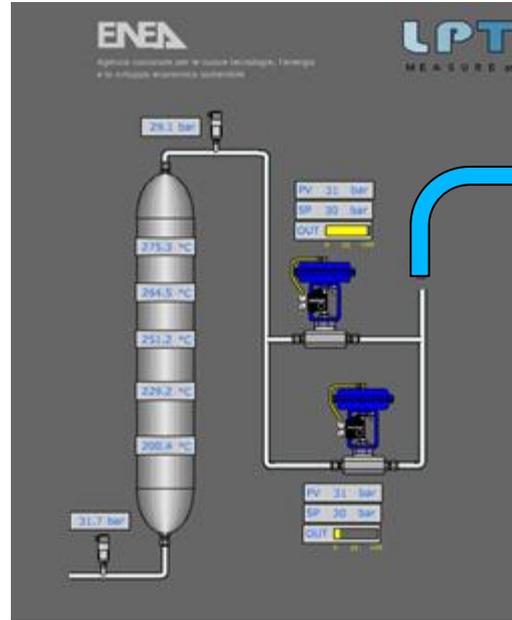
# Mappa concettuale attività PAR 2011 Obiettivo D

(Sviluppo di processi di gassificazione innovativi)



syngas

Scala pilota



SNG



Upgraded SNG

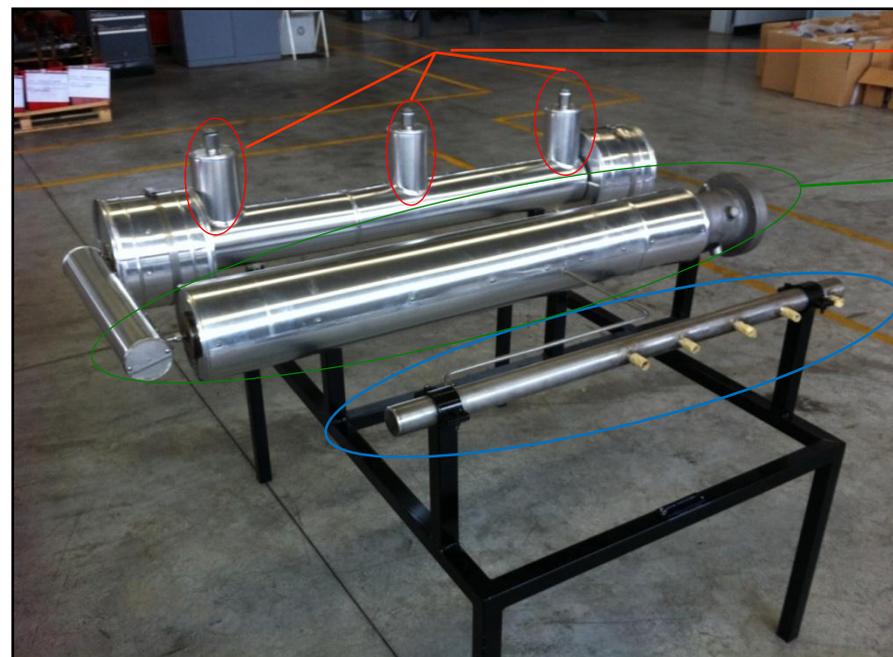
- Partners :
- UNIVAQ
  - PALL
  - ULP
  - TUV
  - UPT
  - CSIC
  - IEN
  - ENEA
  - JÜLICH
  - FZJ
  - BKG

# Attività 2.1.2 – Obiettivo D:

## “Sviluppo di processi di gassificazione innovativi”



### Obiettivo D.2: “Produzione di gas naturale sintetico SNG mediante processo di gassificazione di biomasse con tecnologia a doppio letto fluido ricircolante”



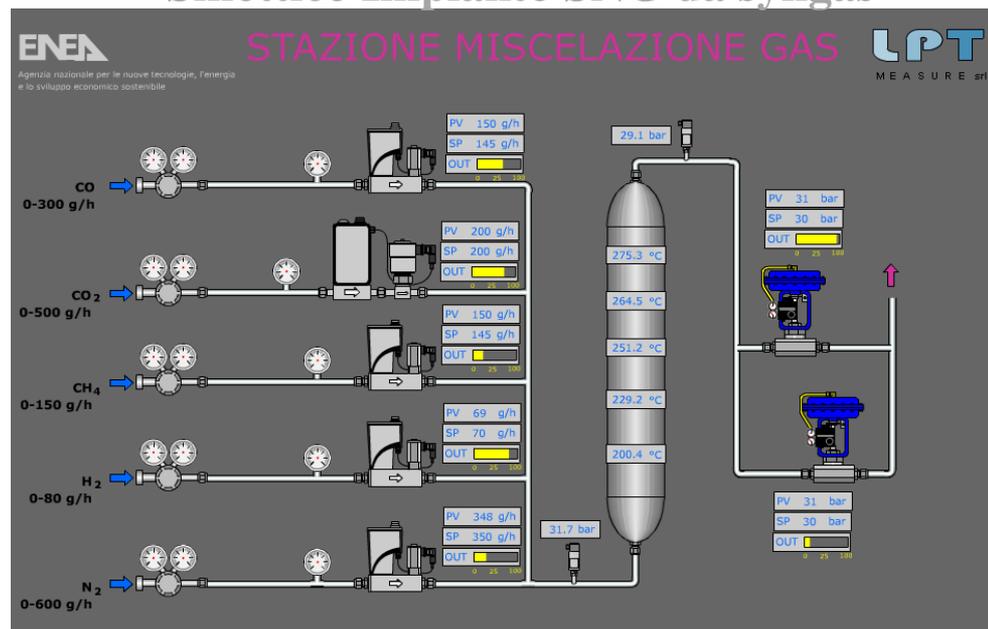
Termocoppie e prese campionamento gas

Impianto completo

Camera di reazione

Impianto: portata 0,25 Nm<sup>3</sup>/h

### Sinottico Impianto SNG da syngas



The Chemical Company

Typical Properties	
<b>Chemical</b>	
Ni, wt%	Approx. 54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , wt %	Approx. 20
<b>Physical</b>	
Geometry	5x5 mm tablets
Color	Grey-black
Crush Strength, N	> 80 (side wall)
Attrition wt%	Max. 2
Bulk Density, g cm <sup>3</sup>	1.05



# Upgrading del SNG: Prove sperimentali di cattura della CO<sub>2</sub> con sorbenti

Test sperimentali di adsorbimento/desorbimento della CO<sub>2</sub> con micro-reattore a letto fisso nel range di 300-400 ° C e 5-30 bar

## 1. Sintesi sorbenti idrotalcite

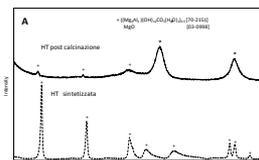


NOME CAMPIONE	DESCRIZIONE
ComHT20k	Idrotalcite commerciale +20% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
ComHT50k	Idrotalcite commerciale + 50% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
SynHT	Idrotalcite sintetizzata
SynHT20k	Idrotalcite sintetizzata + 20% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Mg30k	MgO/Mg(OH) <sub>2</sub> + 30% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
MgOCaCO <sub>3</sub>	Dolomite parzialmente calcinata

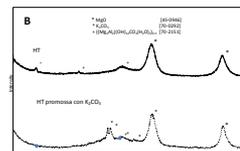


Reattore di sintesi dei sorbenti CSTR

## 2. Caratterizzazione dei sorbenti con diverse tecniche (XRD, SEM, BET, BJH, t-JURA)

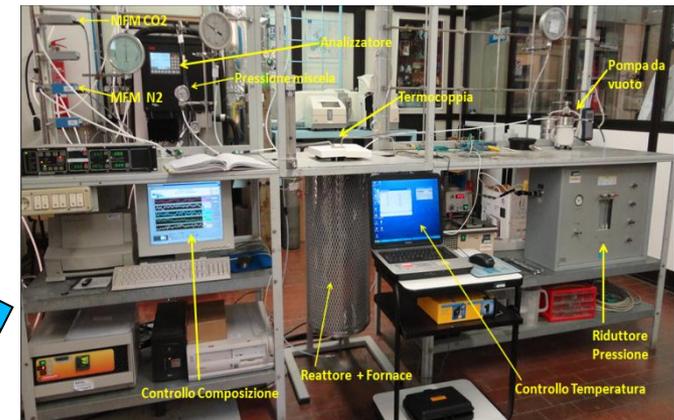
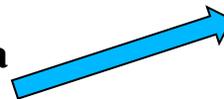


XRD dell'idrotalcite sintetizzata prima e dopo la calcinazione



XRD idrotalcite impregnata e non con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

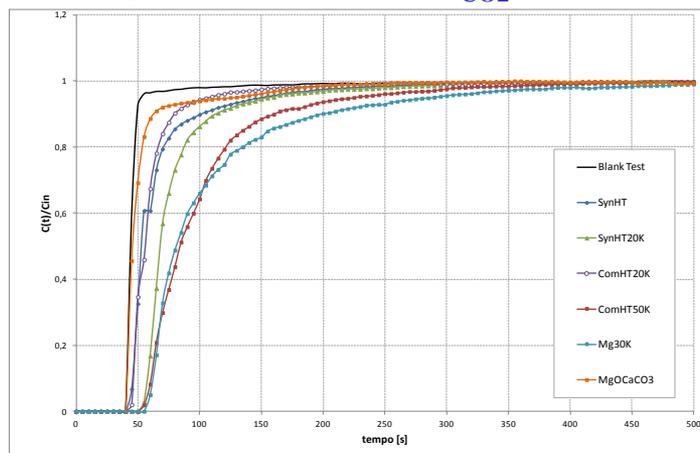
## 3. Test di adsorbimento in impianto in scala di laboratorio per la cattura della CO<sub>2</sub>



Impianto per la cattura della CO<sub>2</sub>

# Risultati sperimentali di upgrading SNG

## Curve di risposta test d'adsorbimento a gradino positivo $T=350^{\circ}\text{C}$ $P_{\text{CO}_2}=0,1\text{ bar}$

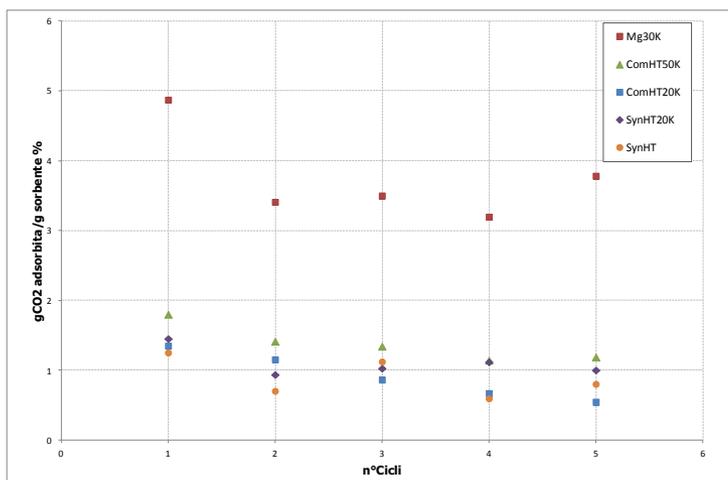


## Risultati Cobeneficiario



SORBENTE	Capacità sorbente $\text{CO}_2$ [mmol/g]	$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]	Peso campione caricato [g]
ComHT20K	0,306	300-500	1,9
ComHT50 K	0,409	300-500	2,3
SynHT	0,284	300-500	1,9
SynHT20K	0,331	300-500	2,6
Mg30K	1,107	300-500	1,6
MgOCaCO3	0,0190	300-500	6,2

## Cicli adsorbimento/desorbimento $P=5\text{ bar}$ $T=350^{\circ}\text{C}$

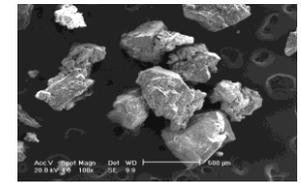
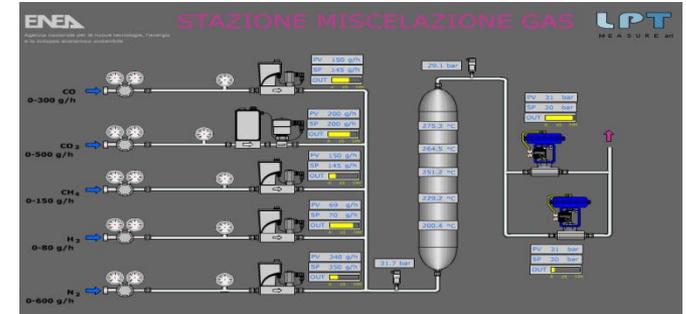


La più alta capacità sorbente è stata osservata per:

- **Mg30K ( $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2 + 30\% \text{K}_2\text{CO}_3$ )**
- **Com HT50 K (Idrotalcite commerciale +  $50\% \text{K}_2\text{CO}_3$ )**
- **i sorbenti dopo il primo ciclo vedono diminuire la loro capacità d'adsorbimento, che poi oscilla lungo un valore medio stabile nei cicli successivi.**

## D.2 Risultati

- **Progettazione di una unità prototipale per la produzione di SNG** mediante la reazione in fase eterogenea tra miscele di gas e di un catalizzatore commerciale a base di nichel all'interno di un'apposita camera di reazione
- **Studio di catalizzatore che oltre all'elemento tradizionale Ni**, che tipicamente contengono i catalizzatori attualmente in uso ed in commercio, contenga anche del Fe, con valutazione delle cinetiche ottenute nei diversi laboratori che attualmente lavorano nell'ambito della catalisi eterogena per la reazione di metanazione
- Progettazione e realizzazione di un micro-reattore a letto fisso per effettuare prove di **adsorbimento/desorbimento di CO<sub>2</sub>** a media pressione e temperatura intorno ai 400 ° C, utilizzando diversi tipi di sorbenti solidi (ossidi basici, carbonati e idrotalciti), sia commerciali che sintetizzati in laboratorio



## D.2 Attività future

- Realizzazione ed installazione del reattore di metanazione connesso ad un impianto di gassificazione pilota bench-scale al fine di verificare il comportamento e la durabilità (shelf life) dei catalizzatori in presenza delle impurezze ancora contenute nel syngas a valle del sistema di clean up

**Principali collaborazioni: Università de L'Aquila**

## Principali Risultati ottenuti:

- Ottimizzazione impiantistica del processo di upgrading del biogas;
- Test sperimentali di caratterizzazione del modulo polimerico in PEEK con biogas(CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>);
- Simulazioni numeriche per l'ottimizzazione del processo al variare delle condizioni operative;
- Sviluppo di una unità prototipale, per la produzione di SNG da syngas;
- Test sperimentali con impianto scale laboratorio esplorativa delle potenzialità dei progressi idrotermici su biomasse umide;

## Principali Sviluppi futuri prossima annualità:

- Test sperimentali con biogas simulato contenente tracce di inquinanti, tipo H<sub>2</sub>S;
- Integrazione degli impianti di upgrading e DA con una unità di compressione;
- Test su altre membrane commerciali per valutarne il comportamento in presenza di umidità e gli effetti di invecchiamento;
- Test di metanazione da gassificazione con catalizzatori Ni-based e validazione modello predittivo e verifica di durabilità (shelf life) dei catalizzatori in presenza di impurezza contenute nel syngas;
- Test in condizioni Super critiche e sub critiche su matrici reali quali, biomasse lignocellulosiche e fanghi di depurazione e substrati algali

### Linea di Attività 2.1.2 - Obiettivo Realizzativo B

***“Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste”***, A. Molino, F. Nanna, Y. Ding, B. Bikson, G. Braccio. Fuel Elsevier. In Press Proof, Available online 23 August 2012;

***“Experimental test and simulation results for biomethane production by biogas”***, A. Molino, F. Nanna, M. Migliori, P. Iovane, Y. Ding; B. Bikson, G. Giordano. JFUE-D-12-01300 - Fuel Elsevier. Proof;

***“Biogas upgrading via membrane process: modelling of pilot plant scale and the end uses for the grid injection”***, A. Molino, M. Migliori, Y. Ding, B. Bikson, G. Braccio. JFUE-D-12-01399 Fuel Elsevier. Proof.

### Linea di Attività 2.1.2 - Obiettivo Realizzativo D

***“Classification procedure of the explosion risk areas in presence of hydrogen-rich syngas: Biomass gasifier and molten carbonate fuel cell integrated plant”***, A. Molino, G. Braccio, G. Fiorenza, F.A. Marraffa, S. Lamonaca, G. Giordano, G. Rotondo, U. Stecchi, M. La Scala. Fuel Elsevier Volume 99, September 2012, Pages 245–253;

***“Electricity production by biomass steam gasification using a high efficiency technology and low environmental impact”***, A. Molino, G. Giordano, V. Motola, G. Fiorenza, F. Nanna, G. Braccio. Fuel Elsevier Original Research Article In Press Proof, Available online 27 July 2012;

***“Glucose gasification in near critical water conditions for both syngas production and green chemicals with a continuous process”***. A. Molino, M. Migliori, F. Nanna, G. Giordano, G. Braccio. The Journal of Supercritical Fluids, Elsevier. Under Review, SUPFLU-D-12-00375R1.