

Convegno nazionale AGROENER
"Energia dall'agricoltura: innovazioni sostenibili per la bioeconomia"

Produzione di Idrogeno Verde attraverso processi di gassificazione delle biomasse con la tecnologia Sorption Enhanced Water Gas Shift

Prof. Domenico Borello

Prof. Benedetta De Caprariis, Dr. Orlando Palone, Dr. Enrico Paris, Dr. Beatrice Vincenti

Omnia ab uno et in unum omnia



DIMA, CREA e... AGROENER; una lunga storia

- 📌 Le due istituzioni di ricerca hanno un rapporto di collaborazione che dura da tempo
- 📌 Il primo accordo di collaborazione scientifica risale al 2017, un ulteriore rinnovo è in approvazione
- 📌 Da allora sono state svolte attività congiunte sulla gassificazione di
 - 📎 Biomasse provenienti da interventi di fitorimedio bioassistito
 - 📌 Pioppo
 - 📌 Arundo Donax
 - 📎 Residui agroforestali
 - 📌 Mandorle, Nocciole
- 📌 Due percorsi di dottorato sono stati attivati
 - 📎 Produzione di syngas da biomasse contaminate
 - 📎 Upgrading syngas tramite SEWGS
- 📌 Diverse tesi di laurea sperimentali triennali e magistrali sono state svolte
- 📌 Il CREA sta formalizzando il patrocinio alle attività del Master EFER





Research questions

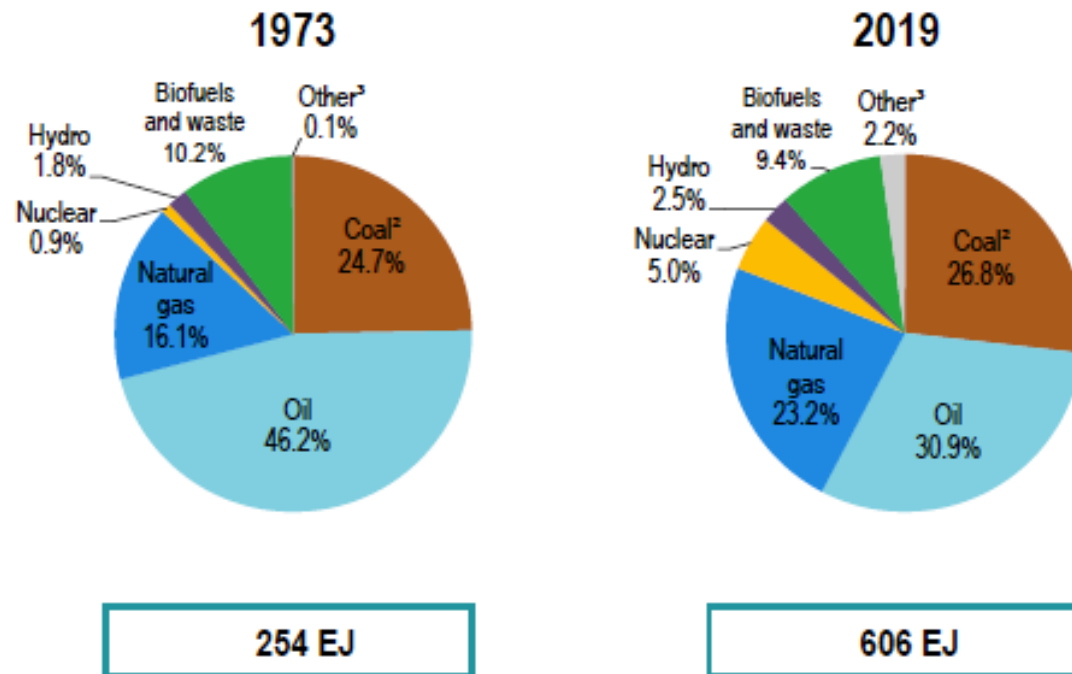
- 📌 L'impiego della biomassa ai fini energetici rappresenta una questione aperta a causa del conflitto con l'utilizzo dei suoli ai fini agricoli (RFNBO, ILUC-risks, REDII e REDIII)
 - 📎 La Direttiva REDII prevede una incidenza del 14% di biocombustibili nei trasporti al 2030 (di cui il 3.5% avanzati). La REDIII rimodula questi obiettivi interpretando la cascata nell'uso della biomassa legnosa in base al suo massimo valore aggiunto economico e ambientale nel seguente ordine di priorità: 1) prodotti a base di legno, 2) prolungamento del loro ciclo di vita, 3) riutilizzo, 4) riciclaggio, 5) bioenergia e 6) smaltimento
- 📌 Lo smaltimento della biomassa residuale rappresenta una questione cruciale in termini di impatto ambientale. In Italia, solo gli ulivi, gli agrumi e la vite producono insieme più di 4×10^6 tonnellate/anno di biomassa residua
 - 📎 Lo smaltimento inadeguato, rappresentato ad esempio da pratiche di *open burning*, provoca importanti fenomeni di inquinamento atmosferico
- 📌 L'uso di sistemi di conversione termochimica della biomassa permette di ottenere energia rinnovabile dal suo smaltimento
 - 📎 Risulta particolarmente interessante la produzione di combustibili ad alto tenore di idrogeno
 - 📎 Sebbene l'idrogeno prodotto a partire da trattamenti termochimici non sia generalmente considerato nelle statistiche dedicate alla produzione di *green hydrogen* a causa dei bassi volumi, tuttavia può localmente costituire una importante fonte di decarbonizzazione (soprattutto se non sono necessarie purezze spinte)



Ruolo delle biomasse nel settore energetico

Share of world total energy supply by source, 1973 and 2019

La biomassa rappresenta oggi una delle fonti primarie maggiormente utilizzate, soprattutto per la produzione di energia termica (circa 10% della produzione mondiale) – più largamente nei PVS



1. World includes international aviation and international marine bunkers.

2. In these graphs, peat and oil shale are aggregated with coal.

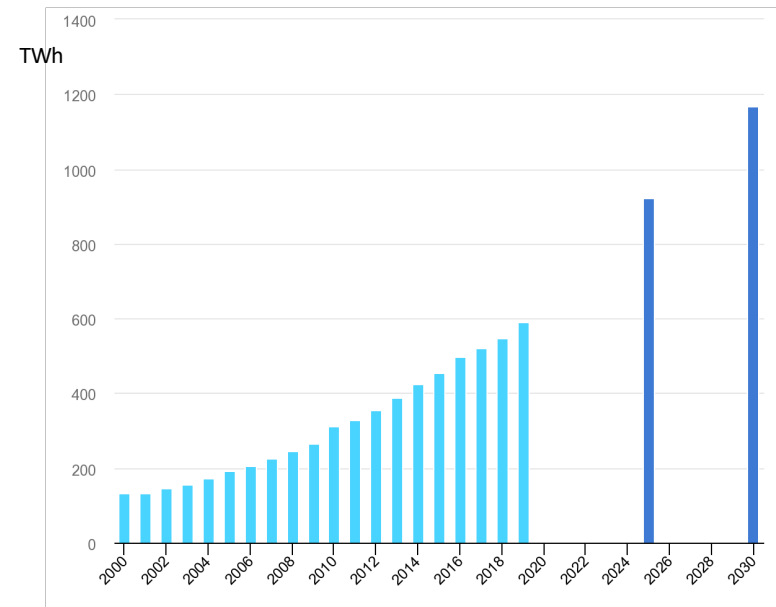
3. Includes geothermal, solar, wind, tide/wave/ocean, heat and other sources.

Source: [IEA, World Energy Balances, 2021](#).



Ruolo delle biomasse nel settore energetico

- 📌 La biomassa rappresenta oggi una delle fonti primarie maggiormente utilizzate, soprattutto per la produzione di energia termica (circa 10% della produzione mondiale) – più largamente nei PVS
- 📌 E' una fonte energetica rinnovabile e *carbon neutral* (anche se non necessariamente sostenibile)
- 📌 Il suo utilizzo è come fonte di energia termica ed elettrica (il suo contributo agli usi energetici finali è pari a 5 volte quello di fotovoltaico ed eolico)
- 📌 È una fonte facile da stoccare
- 📌 Tasso di crescita del 5% annuo in EU

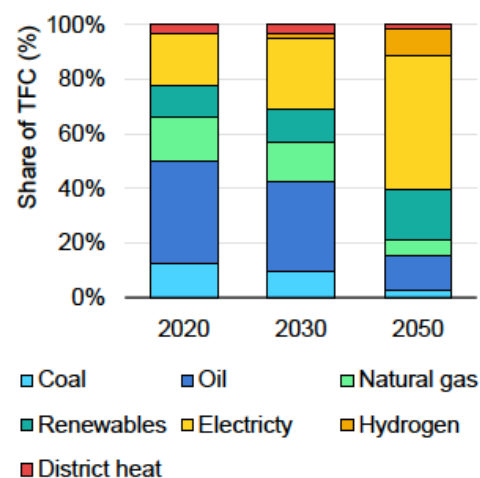




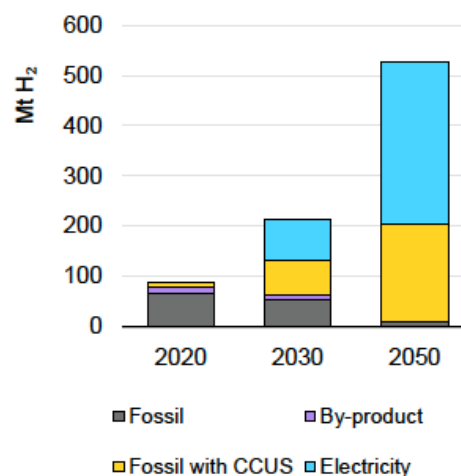
Ruolo dell'idrogeno nello scenario energetico

Hydrogen is an important part of the Net zero Emissions Scenario, but is only one piece of the puzzle

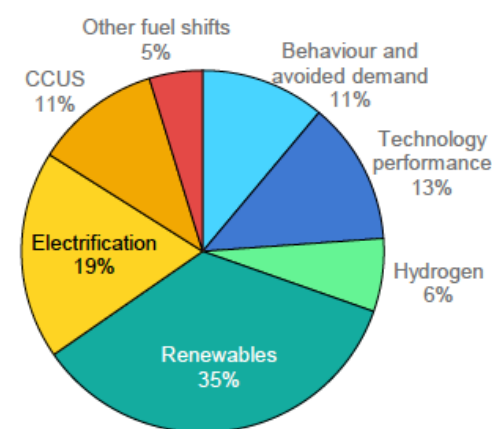
Share of total final energy consumption by fuel in the NZE, 2020-2050



Sources of hydrogen production in the NZE, 2020-2050



Cumulative emissions reduction by mitigation measure in the NZE, 2021-2050



IEA. All rights reserved.

Notes: NZE = Net zero Emissions Scenario. TFC = total final energy consumption. CCUS = carbon capture, utilisation and storage. "Behaviour" refers to energy service demand changes linked to user decisions (e.g. heating temperature changes). "Avoided demand" refers to energy service demand changes from technology developments (e.g. digitalisation). "Other fuel shifts" refers to switching from coal and oil to natural gas, nuclear, hydropower, geothermal, concentrating solar power or marine energy. "Hydrogen" includes hydrogen and hydrogen-based fuels.

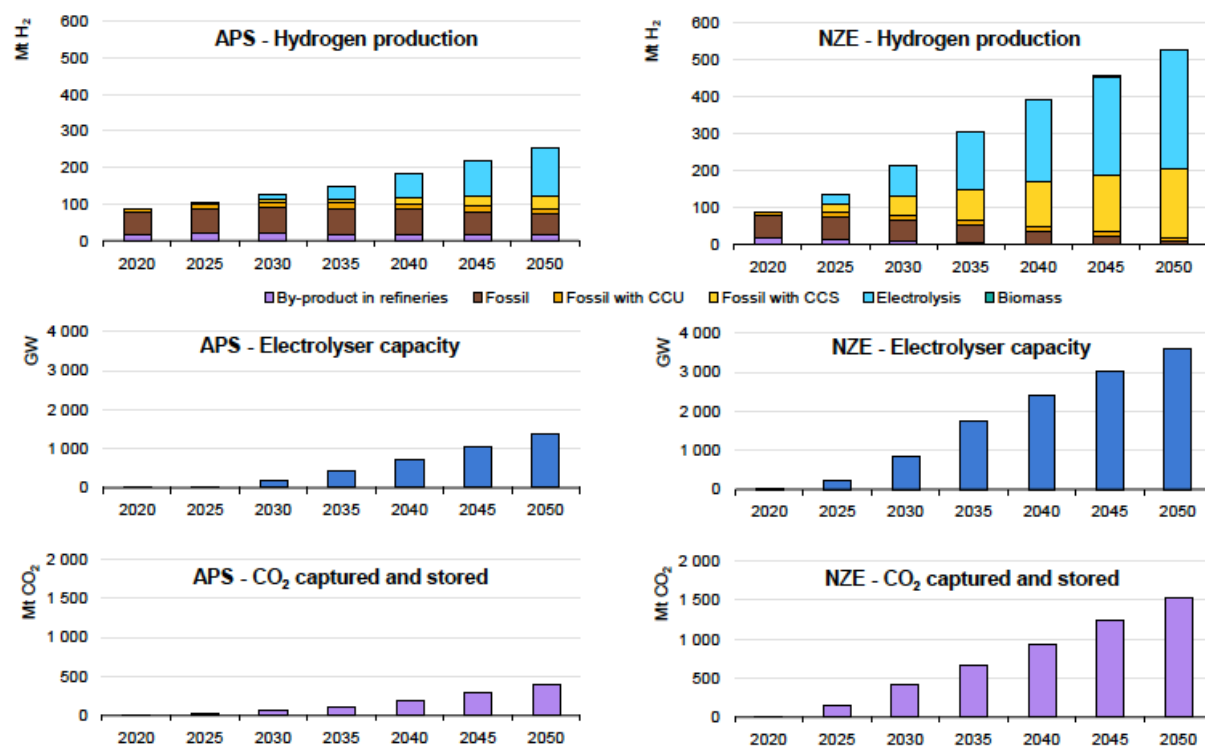
Source: IEA (2021), [Net zero by 2050](#).



Obiettivi di produzione idrogeno e ruolo biomasse

Decarbonising hydrogen production will require rapid electrolysis and CCUS roll-out

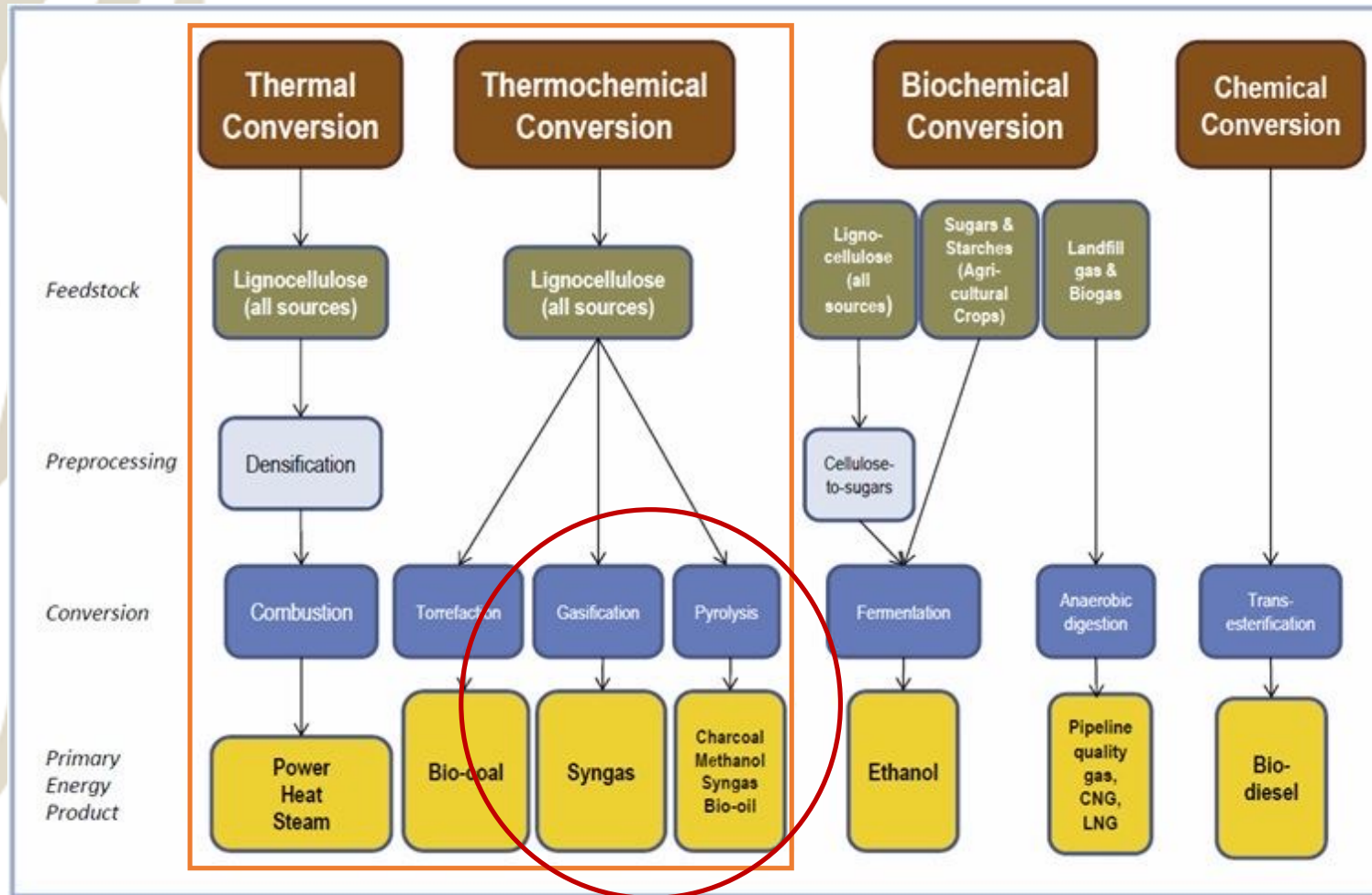
Global hydrogen production, installed electrolysis capacity and CO₂ captured and stored in the Announced Pledges and Net zero Emissions scenarios



IEA. All rights reserved.

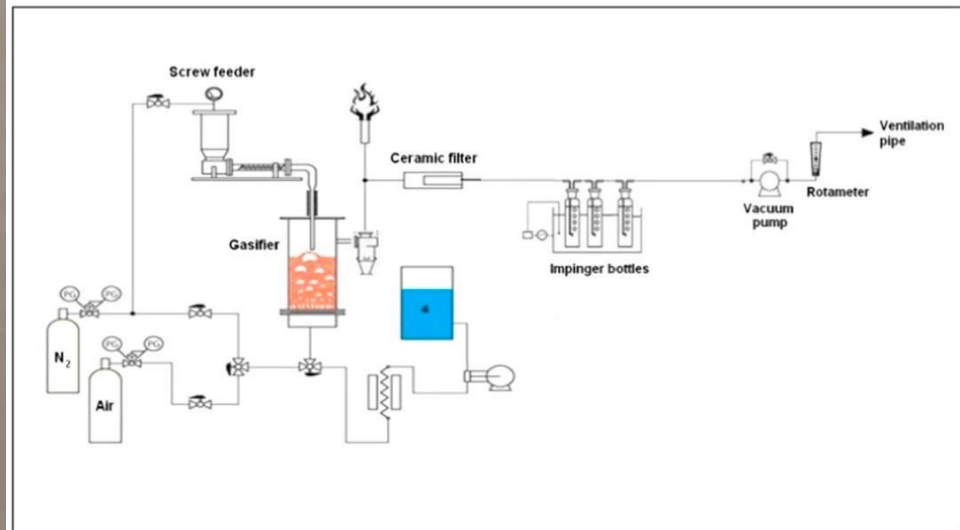
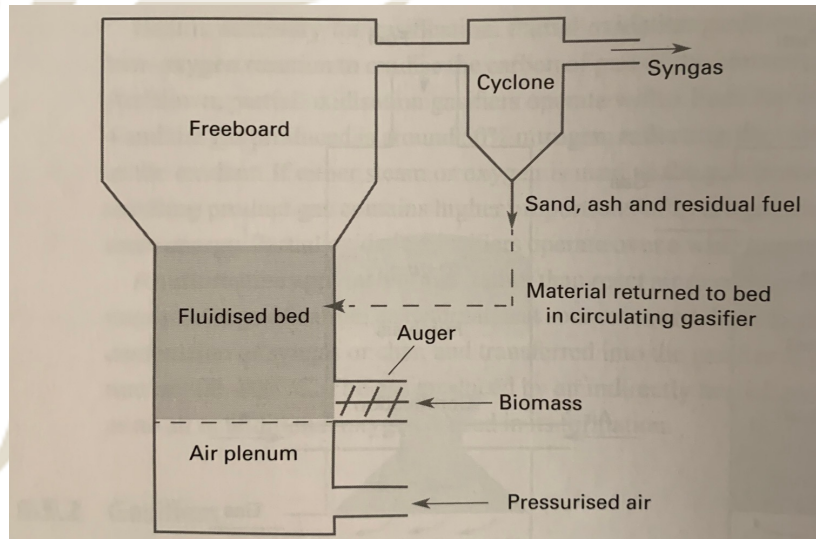
Notes: APS = Announced Pledges Scenario. NZE = Net zero Emissions Scenario. CCS = carbon capture and storage; CCU = carbon capture and use. Hydrogen production from fossil fuels with CCU refers to ammonia production in which captured CO₂ is used to produce urea fertiliser. When urea fertiliser is applied to soil, it breaks down again into ammonia and CO₂, with the latter released into the atmosphere.

Processi di valorizzazione energetica delle biomasse



Il processo di gassificazione

- ✚ La gassificazione è un processo termochimico che, per reazione con un agente ossidante (aria, ossigeno o vapore) in condizioni sub-stechiometriche, consente la conversione della biomassa solida in un gas combustibile (Syngas).
- ✚ Il syngas è costituito principalmente da idrogeno, metano, biossido e monossido di carbonio.
- ✚ Altri prodotti della gassificazione sono char, ceneri, PM, ed altri numerosi composti inquinanti (tar, metalli pesanti, VOC, etc.).





Il processo di gassificazione - ii

📌 Non ancora perfettamente commerciale

📌 Esistono diversi prototipi

📌 Uno nel nostro laboratorio congiunto

📌 Il processo ha una efficienza di conversione del 60-80% temperature attorno agli 800-900°

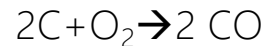
📌 Problema della produzione di tar e nell'uso di aria come agente ossidante (alto contenuto di N₂)

📌 Possono essere caratterizzati diversi step

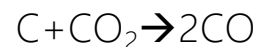
📌 Riscaldamento ed essiccazione

📌 **Pirolisi** inizia a 225° ed è particolarmente attiva fino ai 500° - converte fino all'80%

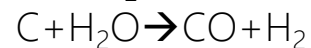
📌 **Gassificazione** del char (di solito rimane un residuo del 10%)



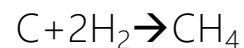
Ossidazione Parziale - esotermica



Riduzione - endotermica

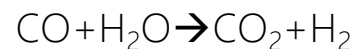


Reforming Carbone - endotermica

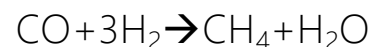


Metanazione - debolmente esotermica

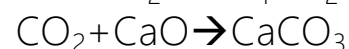
📌 **Reazione** dei gas



WGS (riduzione...)



Metanazione



Carbonatazione



Il gassificatore a letto fluidizzato

Letto fluidizzato

 Il letto di sabbia o altro materiale è tenuto in sospensione da una corrente di gas insufflata dal basso

 La biomassa precipita generalmente dall'alto e si mescola con la sabbia

 La temperatura non supera i 900°

Il Gassificatore ha proprietà simili a quelle di quello impiegato negli impianti a combustione

 Disegno compatto con elevati tassi di reazione e scambio termico

 È possibile utilizzare diversi tipi di biomasse con contenuti di vapore variabile e con alto contenuto di ceneri

MA

 È necessario avere pezzature ridotte

 Richieste di potenza non trascurabili

 Il syngas può contenere ceneri e tar

Il processo SEWGS – Sorption Enhanced Water Gas Shift



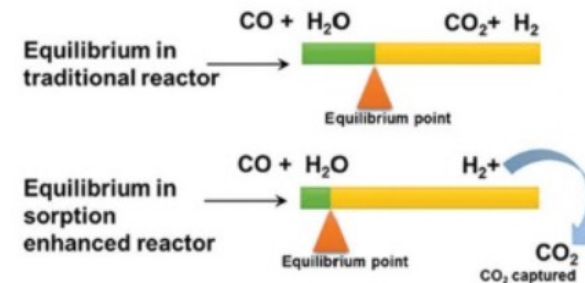
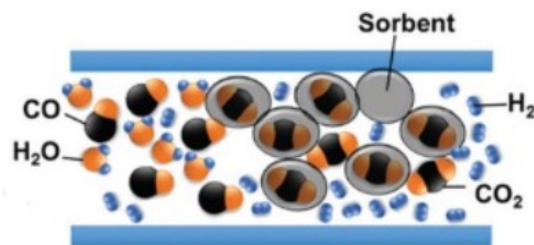
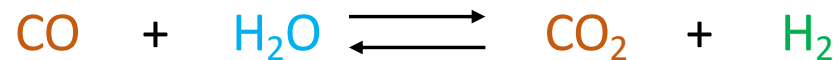
SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

La tecnologia SEWGS rappresenta un vantaggioso processo per una produzione più efficiente di **idrogeno** riducendo le emissioni di anidride carbonica attraverso l'**adsorbimento selettivo** di tale composto.

La rimozione della CO₂ ad opera di un adsorbente promuove lo spostamento della reazione verso la produzione di H₂ e l'ulteriore conversione di CO e H₂O.

Per catturare una ragionevole quantità di CO₂ può essere necessario disporre di quantitativi elevati di materiali adsorbenti, a seconda delle loro capacità di adsorbimento.

Di conseguenza, si preferiscono adsorbenti solidi e a basso costo con elevate capacità di trasporto della CO₂. Gli adsorbenti devono possedere un'eccellente stabilità chimica e termica per resistere alle alte temperature di esercizio e ai gas reattivi.



Il processo SEWGS – Sorption Enhanced Water Gas Shift



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

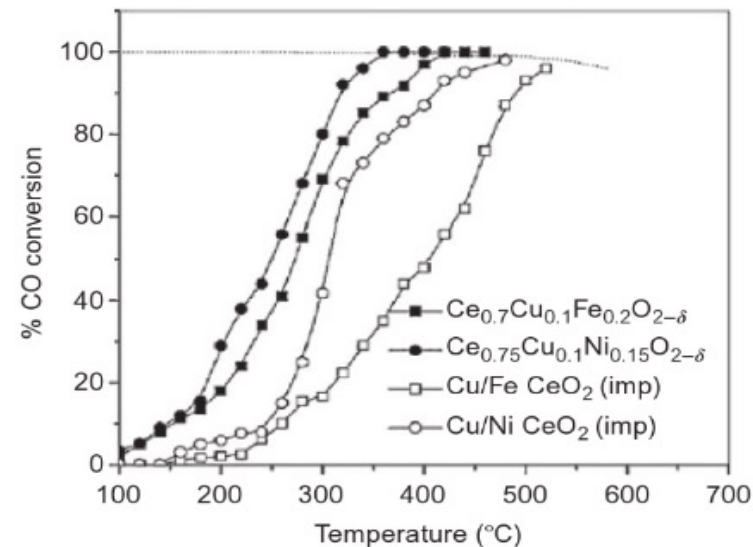
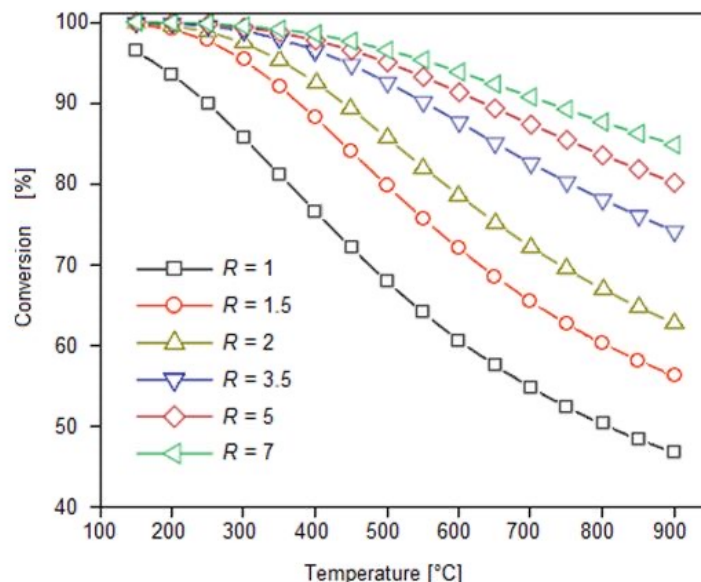
Il processo è influenzato da:

Temperatura

Rapporto $\text{H}_2\text{O}_v/\text{CO}$ (R)

Catalizzatore o Materiale adsorbente

Un valore di R troppo basso può avere effetti negativi sul processo, poiché in sostituzione della SEWGS possono verificarsi reazioni collaterali che portano alla generazione di prodotti indesiderati. Le condizioni ottimali sono comprese tra 3 e 4 R.



W.H. Chen, J.G. Jheng, Characterization of water gas shift reaction in association with carbon dioxide sequestration, J Power Sources. 172 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.022>.

Domenico Borello



Caratteristiche dei materiali adsorbenti

✂ Per un'applicazione pratica nei processi SEWGS, gli adsorbenti di CO₂ adatti devono possedere un'elevata selettività di CO₂ e prestazioni di cattura a 200-400 °C, un basso costo, una resistenza meccanica e un'adeguata cinetica di adsorbimento-rigenerazione.

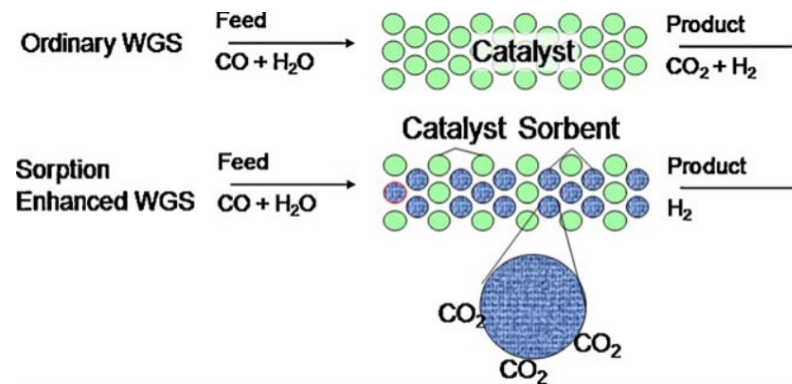
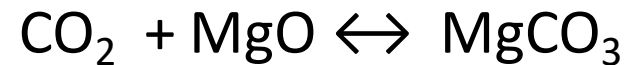
📎 I più comuni adsorbenti fisici come le zeoliti o il carbone attivo non possono essere impiegati nei sistemi SEWGS poiché il loro adsorbimento di CO₂ diminuisce rapidamente all'aumentare della temperatura di adsorbimento.

Operating conditions and performance of sorption-enhanced CO₂ adsorbents.

Feedstock	Material	Pressure (kPa)	Reaction conditions (°C)		CO ₂ uptake (wt%)	Feed Rate (cm ³ min ⁻¹)	Cycles	Ref.
			Adsorption	Desorption				
CO ₂ , H ₂ O	MgO	2000	200	400	37	1000	3	[110]
CO ₂ , N ₂	MgO	100	300	450	6.6	40–60	20	[15]
CO ₂ , N ₂ , CO, H ₂ O	MgO	2000	350	450	6.7	100–500	1	[11]
CO ₂ , N ₂	MgO	100	300	450	10.1	40–60	20	[26]
CO ₂ , N ₂	MgO	100	300	450	3.3	40–60	20	[22]
CO ₂ , N ₂ , CO, H ₂ O	LDH	2800	400	400	1.7	–	250	[125]
CO ₂ , N ₂	LDH	100	200	400	21.5	60	22	[115]
CO ₂ , N ₂	LDH	1000	250	250	35.2	–	10	[113]
N ₂ , CO, H ₂ O	CaO	100	600	850	78.3	1100	20	[129]
N ₂ , CO, H ₂ O	CaO	–	600	870	31	–	3	[132]
CO ₂ , N ₂	CaO	100	700	700	26.4	60	20	[128]
CO ₂ , N ₂	Dawsonite	100	280	350	7.1	20–40	10	[133]

MgO come materiale adsorbente

- ✚ L'ossido di magnesio MgO è considerato uno dei candidati più promettenti per i processi di SEWGS per il suo basso costo, l'elevata capacità teorica di adsorbimento della CO₂ e le condizioni operative. La reazione di adsorbimento avviene tipicamente a ~300 °C a pressione atmosferica, mentre la reazione di rigenerazione avviene a ~450 °C.



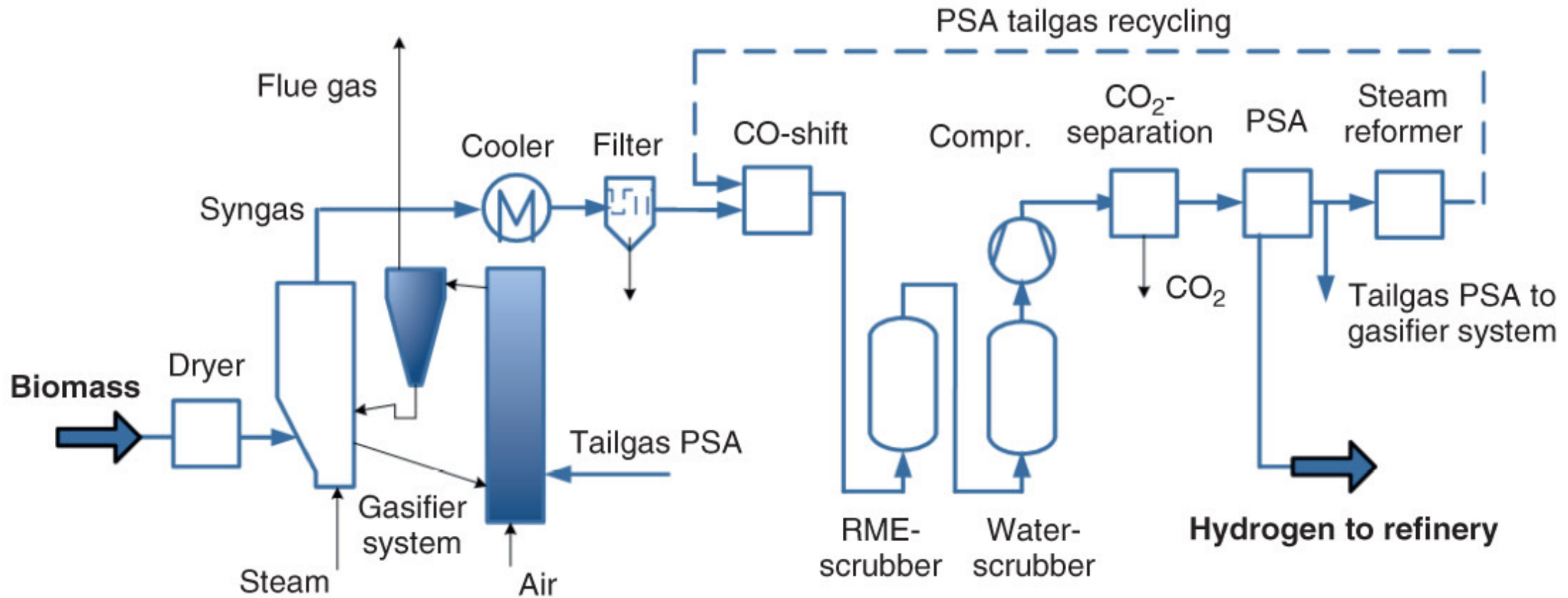


Efficienza del Sistema SEWGS

SEWGS su Syngas prodotto da biomassa PABR in impianto prototipale		
% (v/v)	Syngas - Input	SEWGS 300°C
H ₂	11,7	23,1
O ₂	1,6	1,3
N ₂	66,1	55,6
CH ₄	2,2	1,9
CO ₂	3,3	7,6
CO	15,1	10,6



Purificazione di H_2 tramite PSA





Il biochar per il sequestro di CO₂

Produzione

Biomassa
selezionata

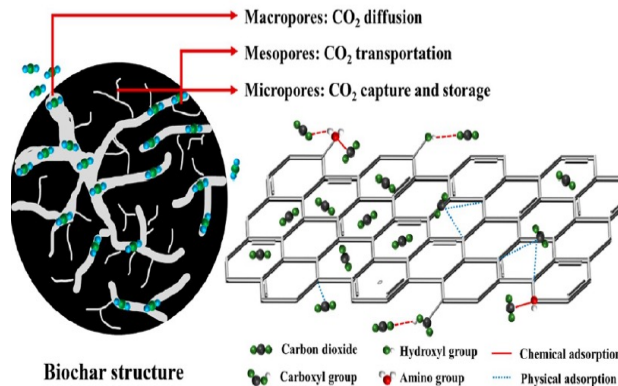


FBG

Conversione
termochimica



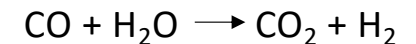
Biochar



Applicazione

Riduzione del tar e produzione di syngas arricchito di H₂ in un contesto di gassificazione di biomasse PABR (*effetto catalitico*)

Sequestro di CO₂ per mezzo della SEWGS (*effetto adsorbente*)



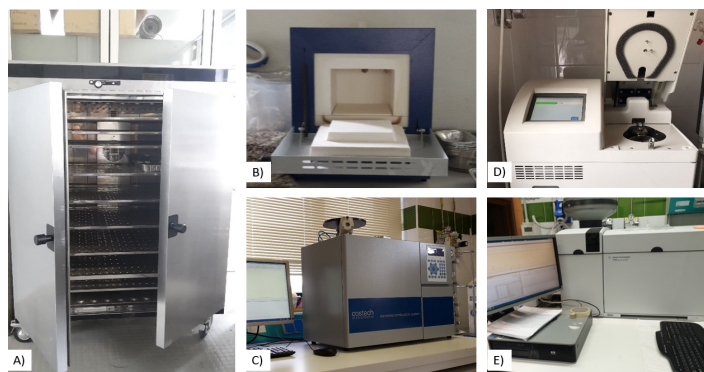
Obiettivo: Riutilizzo di un sottoprodotto della gassificazione per il sequestro del CO₂ e la produzione di syngas ricco di H₂



Test WGS effettuati

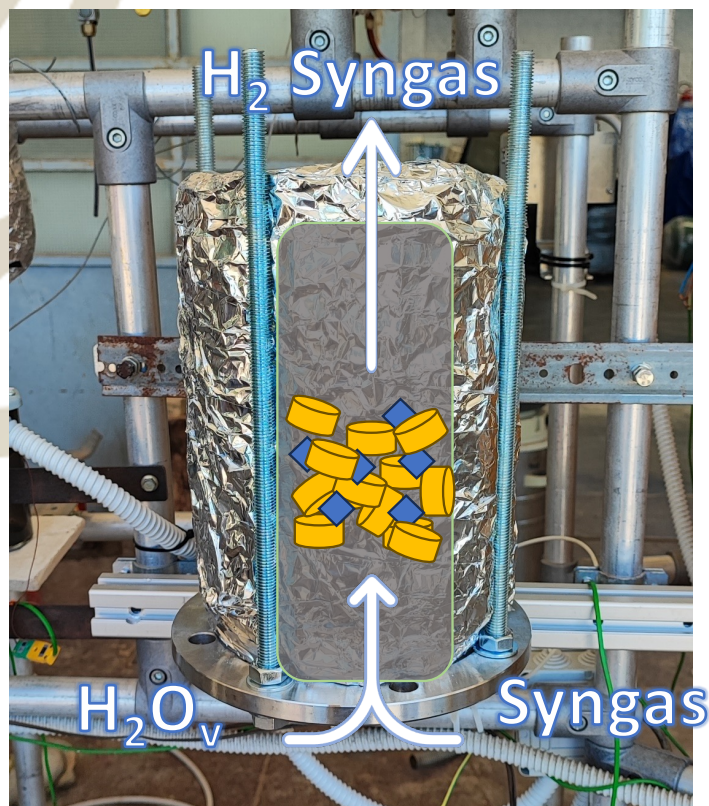
Biomass characterization	
C (%)	45.09
H (%)	9.88
N (%)	0.79
S (%)	<LOQ
HHV (MJ/kg)	20.37
LHV (MJ/kg)	18.34
Moisture (%)	10.36
Ash (%)	4.61

Operative Parameters		
Parameters	Values	Units
Air	4.0	[L/min]
Biomass	816.0	[g/h]
Reactor Temperature	820.0	[°C]
Wind Box Temperature	400.0	[°C]
Post Reactor Temperature	250.0	[°C]
Steam Generator Temperature	120.0	[°C]
Bed Material (K-Feldspar)		
Density	2.77	g/cm ³
Amount	1	kg
Granulometry	100 - 200	μm



I test di gassificazione effettuati su gusci di nocciola hanno confermato le potenzialità del solo processo WGS: la produzione di H₂ è aumentata dal 35.4% al 42.3% rispetto al processo di gassificazione classico. (Valori Normalizzati rispetto a azoto e ossigeno)

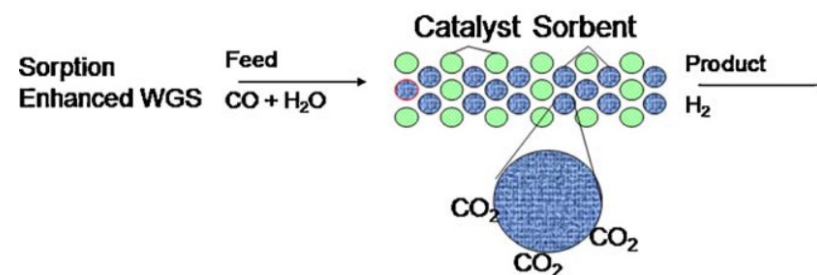
Test SEWGS



MgO



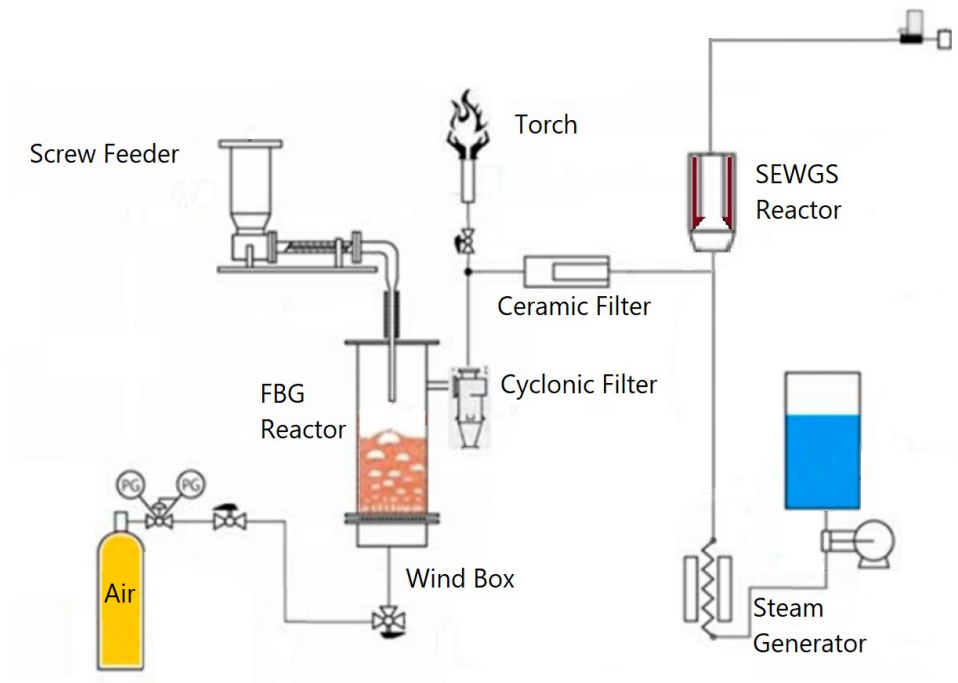
Catalizzatore



Modellazione di un impianto di gassificazione FBG

Ottimizzazione del processo per:

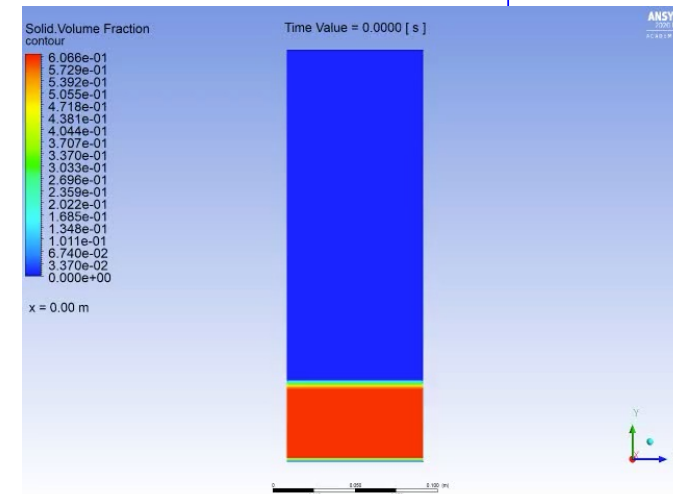
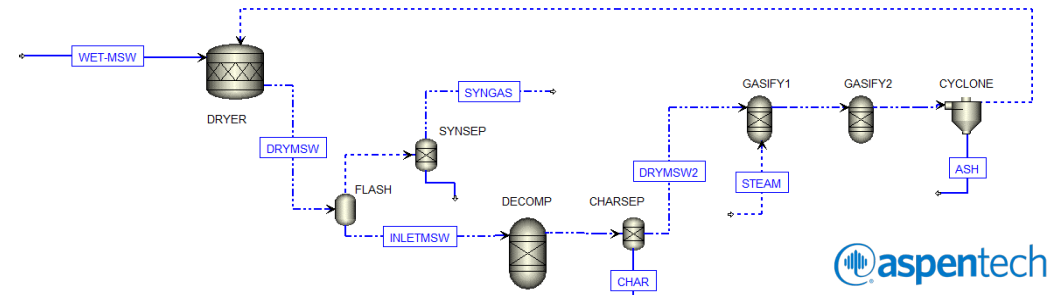
- ✚ Massimizzare la produzione di syngas
- ✚ Produzione di idrogeno
- ✚ Valutare l'effetto dei materiali del letto nei gassificatori a letto fluido
- ✚ Ottenere syngas pulito da biomasse residue e/o contaminate
- ✚ Utilizzare catalizzatori e materiali adsorbenti appropriati per migliorare la concentrazione di idrogeno nel syngas tramite reazioni SEWGS



Design e ottimizzazione del processo

Modellazione processo con software commerciali (Aspen Plus, Ansys Fluent):

- 📌 Validazione dati sperimentali;
- 📌 Inserimento cinetiche di reazione;
- 📌 Analisi di sensibilità su velocità spaziale dei gas e condizioni termodinamiche;
- 📌 Analisi di sistema con produzione di combustibili liquidi da syngas;
- 📌 Integrazione termica del processo;
- 📌 Analisi ambientale ed economica



Hoxha et al, "Development of a novel carbon capture and utilization approach for syngas productionA based on a chemical looping cycle", Fuel



Conclusioni

- ✚ Il processo di valorizzazione energetica di residui di natura legnosa tramite trattamenti termochimici consente di produrre combustibili gassosi di buona qualità per un successivo impiego 'energetico'
- ✚ L'aumento del tenore in idrogeno del syngas (upgrading) può essere ottenuto con sistemi basati su approcci sostenibili, anche economicamente, con contestuale cattura di CO₂ (SEWGS)
- ✚ La qualità del syngas prodotto con SEWGS può essere spinta fino a idrogeno puro utilizzando PSA
- ✚ È possibile progettare e sperimentare metodologie che prevedono l'impiego di tutti i prodotti del processo di gassificazione (gas, char, ...)
- ✚ Le campagne sperimentali e modellistiche programmate basate sull'impiego di biomassa da fitorimediazione (PABR) permetterà di testare sia materiali adsorbenti già utilizzati in letteratura (MgO, CaO) sia innovativi per il sequestro della CO₂
- ✚ Il biochar residuo della biomassa PABR è naturalmente ricco di metalli ed è un sottoprodotto del processo che potrebbe essere destinato ad un utilizzo come catalizzatore/adsorbente per SEWGS
- ✚ L'impiego di biomasse residuali per la produzione di green hydrogen è un processo virtuoso di smaltimento che può fornire, almeno localmente, un notevole supporto ai processi di decarbonizzazione

Convegno nazionale AGROENER
"Energia dall'agricoltura: innovazioni sostenibili per la bioeconomia"

Produzione di Idrogeno Verde attraverso processi di gassificazione delle biomasse con la tecnologia Sorption Enhanced Water Gas Shift

Prof. Domenico Borello

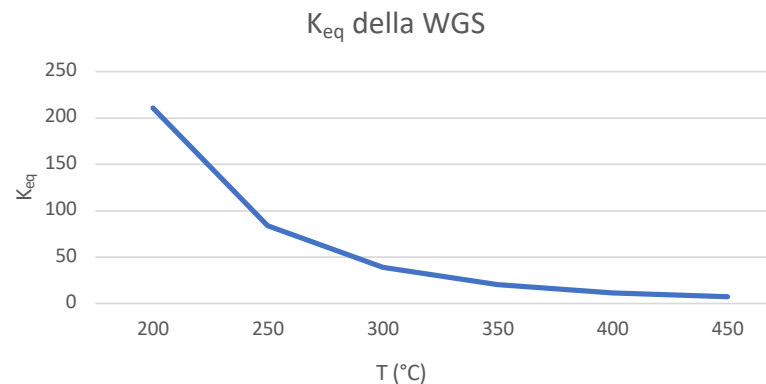
Prof. Benedetta De Caprariis, Dr. Orlando Palone, Dr. Enrico Paris, Dr. Beatrice Vincenti

Omnia ab uno et in unum omnia

Upgrading del syngas per l'aumento della concentrazione di H₂

Basandosi sulla disamina dei dati osservati in letteratura, una simulazione numerica dell'effetto della SEWGS sul syngas prodotto da biomassa PABR sia in scala prototipale che reale, è stata realizzata assumendo che:

- Il materiale catalizzante della WGS una miscela di ossidi di metallo (CuO/ZnO).
- Solo H₂Ov e CO partecipano alla reazione, mentre gli altri gas (N₂, O₂ e CH₄) sono considerati inerti e il loro contributo è stato calcolato solo per ciò che riguarda la diluizione dei reagenti in ingresso.
- È stato considerato un volume di 0,1 Nm³ di syngas in ingresso (10 L/min, 10 minuti).
- Il materiale adsorbente è MgO, che ha un'efficienza di adsorbimento della CO₂ del 37% e che può essere impiegato a pressione atmosferica.
- Le costanti di equilibrio della reazione sono quelle riportate in Figura, in accordo con R.J. Smith et al.
- I valori sono stati ottenuti tenendo in considerazione la variabilità percentuale della resa della reazione, alle temperature considerate, in funzione di R ricavato per il syngas prodotto da impianto prototipale (R=0,7) in accordo con E. Baraj et al.



R.J. Smith Byron, M. Loganathan, S. M. Shekhar, A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics, International Journal of Chemical Reactor Engineering. 8 (2010). <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238>

E. Baraj, K. Ciahotný, T. Hlinčík, The water gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism, Fuel. 288 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119817>.