

## **IV Accordo di Programma MSE/CNR**

---

### **CONSUNTIVO PAR 2015**

### **“D4 Impianti di conversione di energia di piccola taglia”**

#### ***Relazione Tecnica***

Dipartimento di Ingegneria,  
ICT e Tecnologie per  
l'Energia e i Trasporti

1 gennaio 2017  
31 dicembre 2017

## **Premessa**

Il Progetto Micro Cogenerazione Flessibile ha inteso affrontare gli aspetti specifici della cogenerazione, sulla scala tipica delle applicazioni residenziali, basata sull'utilizzo di combustibili rinnovabili. A questo scopo è focalizzato sullo sviluppo di soluzioni innovative per l'utilizzo ottimale di biomasse e biocombustibili in impianti di conversione di energia di piccola taglia, così come del cascame termico disponibile

Le attività hanno riguardato lo sviluppo di sistemi basati su motori a combustione esterna (motore Stirling) ed interna (motore alternativo innovativo a rapporto di compressione variabile) ed impianti basati su cicli ORC. Sono state inoltre studiate concezioni innovative di cogenerazione, basate sull'utilizzo combinato di combustione ed irraggiamento solare.

Uno degli aspetti più critici nella generazione di energia elettrica da fonti rinnovabili è la necessità di disporre di un sistema in grado di rispondere e di adeguarsi flessibilmente ai flussi energetici richiesti. I due motori primi, rispettivamente a combustione esterna ed interna, servono a realizzare un sistema di produzione di energia elettrica 100% basato su bioenergia in grado di soddisfare le richieste energetiche in termini di potenza media e di picco. Il motore Stirling, grazie alla configurazione con combustore esterno, risulta ottimale per lo sfruttamento energetico di biomasse/biocombustibili di diversa natura. Ma proprio per la sua intrinseca configurazione (combustore esterno, scambiatore, generatore), le costanti di tempo caratteristiche della conversione energetica complessiva sono difficilmente compatibili con le tempistiche tipiche della richiesta energetica dell'utenza. Per tale motivo, in parallelo allo Stirling, si è sviluppato un prototipo di motore a c.i. non convenzionale. Tale unità è stata realizzata adottando soluzioni innovative (pistoncini opposti con correnti unidirezionali ed un'unica camera di combustione) in grado di consentire un rapido adeguamento del carico elettrico. Tale schema, oltre a mirare alla decisiva riduzione degli ingombri complessivi e al quasi totale annullamento delle vibrazioni (aspetti decisivi per applicazioni residenziali), consente la rapida variazione del rapporto di compressione e della durata della fase di scarico. Il controllo di questi due fattori permette di contenere il fenomeno della detonazione al variare della composizione del gas combustibile aspirato (aspetto di fondamentale importanza nel caso di alimentazione con biogas o syngas) con benefici su rendimento globale ed emissioni.

Nell'ottica di uno sfruttamento quanto più razionale possibile della risorsa energetica da biomassa, sono stati, infine, effettuati confronti fra l'utilizzo di motori Stirling ed impianti basati su cicli ORC, nonché l'integrazione degli stessi in diverse configurazioni. L'attività è stata focalizzata su taglie e dimensioni adatte ad un utilizzo in ambito residenziale. Nel PAR 2015 è stato identificato ed acquisito un micro cogeneratore basato su motore Stirling. Il sistema è stato modificato così da consentire il pieno controllo del combustore da un punto di vista meccanico e in termini di gestione dei parametri mediante plc. Il sistema è stato messo al banco e sono state condotte le prime campagne di misura sperimentali. Nel PAR 2016-2017, si completerà la caratterizzazione funzionale e la valutazione delle prestazioni energetiche ed ambientali del sistema. Per quanto riguarda i cicli ORC, nel PAR 2015 è stata proposta e progettata un'infrastruttura di un modello CFD 3D dell'intera macchina ORC (denominato Whole ORC Model – WOM) e sono stati messi a punto i passaggi fondamentali per la sua implementazione. Nel PAR 2016-2017 il modello WOM verrà ulteriormente sviluppato e verranno effettuati i passaggi necessari per arrivare alla implementazione completa del modello. In particolare, verranno prima sviluppati sottomodelli parziali attraverso l'accoppiamento di due o più componenti e

successivamente verrà implementato il modello WOM completo. Infine, verranno analizzate le prospettive e le limitazioni nell'utilizzo del banco prova virtuale WOM sviluppato per l'analisi di cicli energetici ORC innovativi quali ad esempio gli Organic Flashing Cycles (OFC) e i Trilateral Organic Cycle (TOC).

La realizzazione di impianti di cogenerazione basati su motore Stirling (motore a combustione esterna) efficienti e flessibili, in grado cioè di ottimizzare l'uso di syngas e biomasse di varia tipologia e qualità, richiede lo sviluppo di combustori specificamente progettati. Le attività relative al sistema di cogenerazione basato su motore Stirling sono, pertanto, completate con lo studio di un bruciatore ciclonico funzionante in modalità MILD. Tale bruciatore consente di realizzare emissioni di ossidi di azoto inferiori a 10 ppm con un elevatissimo grado di conversione e sostanziale assenza di particolati submicronici, grazie all'assenza delle zone di reazione ad altissima temperatura tipiche dei sistemi tradizionali. Le potenzialità di tale bruciatore è stata ampliata estendendo il campo di applicazione a syngas di composizione varia e valutando la possibilità di utilizzare biocombustibili liquidi. Lo studio di un impianto di cogenerazione basato su motore Stirling in grado di utilizzare efficientemente biomassa è completato nel PAR2016-2017 con lo studio degli spray di bioslurry e del loro utilizzo in combustori MILD.

Come sopra anticipato, la necessità di sviluppare un sistema di cogenerazione in grado di rispondere e di adeguarsi flessibilmente ai flussi energetici dell'utenza, richiede, in parallelo al motore Stirling, un'unità a rapido adeguamento del carico elettrico che, nel presente progetto, è realizzata mediante un motore a combustione interna innovativo. La peculiare caratteristica del motore proposto è la capacità di adeguare velocemente il carico e, in particolare, di essere in grado di utilizzare efficientemente biogas/syngas di composizione variabile. Le attività del PAR 2015 hanno riguardato la realizzazione del progetto di massima dei componenti e dell'impianto completo. Ciò ha richiesto anche lo studio e definizione delle condizioni operative di utilizzo e delle caratteristiche tecniche del sistema. L'attività è stata completata nel PAR 2016-2017 con la realizzazione esecutiva e test dell'unità. Naturalmente, la reale efficienza di un sistema energetico, ed in particolare la durabilità dello stesso, si basa sull'ottimizzazione dell'intera filiera. Allo scopo, le attività sono completate nel PAR 2016-2017 con lo studio di strategie combinate in processi di gassificazione di biomasse a letto fluido per la produzione di un syngas ottimizzato per l'utilizzo in motori a c.i. e lo sviluppo di sistemi di cleaning per l'abbattimento di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.

Nell'ambito dei sistemi di micro-cogenerazione che utilizzano energie rinnovabili è stato, inoltre, condotto uno studio per la realizzazione di un innovativo sistema ibrido combustione/solare. Tale sistema utilizza la radiazione solare concentrata per aumentare l'entalpia del sistema, mantenendo i livelli di emissione di inquinanti al di sotto dei limiti di legge. Nel Par 2015 sono state condotte le attività per individuare le condizioni operative ottimali del combustore ibrido. I risultati conseguiti hanno consentito lo sviluppo nel PAR 2016-2017 di un modulo del sistema ibrido.

Le attività della Linea Progettuale "MICRO COGENERAZIONE FLESSIBILE", sopra sintetizzate per il PAR 2015, si svolgono nell'intero triennio 2015-2017. Il 2015 è essenzialmente l'anno di inizio attività, ciò anche in considerazione dell'impegno economico pari a 0.5 M€ rispetto ai 2,0 M€ del biennio successivo 2016-2017. Lo scenario atteso a fine PAR 2015 è, quindi, quello tipico di inizio attività con risultati significativi su ciascuna linea, sebbene sostanzialmente parziali e propedeutici allo sviluppo completo delle attività che avverrà nel biennio successivo.

### Quadro generale di riferimento programmatico del progetto

Il conseguimento degli obiettivi di Horizon 2020, di una produzione in Europa di energia sicura, pulita ed efficiente, richiede che ciascun Paese, sulla base delle proprie peculiarità e le specifiche condizioni economiche e strutturali, attivi gli appropriati strumenti politici e tecnologici. Esempi in tale direzione sono la realizzazione di centrali eoliche off-shore di grande potenza (Germania, Danimarca, Olanda); lo sviluppo di tecnologie avanzate per lo sfruttamento dell'energia del mare basate su correnti marine e moto ondosa (Regno Unito, Francia); lo sviluppo di sistemi innovativi per lo sfruttamento dell'energia solare per la produzione di energia elettrica, attraverso celle fotovoltaiche di 2° e 3° generazione (Germania, Italia) più efficienti e che richiedono materie prime meno pregiate e di disponibilità meno critica, o attraverso l'uso di tecnologie per lo sfruttamento dell'energia solare in processi di conversione innovativi come il termodinamico solare, processi fotochimici, ecc. (Spagna, Italia); l'utilizzo di energia da biomasse e materia organica da rifiuti municipali ed industriali o da coltivazioni ad hoc come quelle algali (Finlandia, Svezia, Germania, Olanda, Spagna, Italia).

L'analisi d'insieme delle tecnologie di conversione energetica mostra, con evidenza, come la produzione di energia rinnovabile su larga scala debba affidarsi alle tecnologie emergenti per il fotovoltaico, l'eolico, l'energia marina ed il geotermico. L'utilizzo efficiente di energia rinnovabile da biomasse e rifiuti organici municipali ed industriali è, invece, più specifico di impianti per usi locali dalla micro alla media potenza. La generazione distribuita di energia elettrica su base rinnovabile è, tra l'altro, uno degli assi portanti della politica energetica dell'UE. In tale quadro, è di particolare interesse lo sviluppo di tecnologie che ottimizzino l'uso di bioenergia in sistemi di conversione di piccola taglia che, in sintesi, rappresenta l'obiettivo del Progetto. Ciò allinea le attività qui proposte alle tematiche e agli scenari individuati dall'Unione Europea che prevedono un incremento significativo dell'utilizzo di energia rinnovabile in connessione a sistemi H&C e CHP ("Reference Scenario 2016, Energy, transport and GHG emissions Trends to 2050, Main results" Commissione Europea, 2016).

### Obiettivo generale del Progetto

Lo sviluppo di tecnologie che ottimizzino l'uso di bioenergia in sistemi di conversione di piccola taglia è l'obiettivo del Progetto. In particolare, verranno sviluppati sistemi basati su motori a combustione esterna (motore Stirling) ed interna (motore alternativo innovativo a rapporto di compressione variabile) della potenza di 3-6 kWe. Saranno inoltre valutate concezioni innovative di cogenerazione basate sull'utilizzo combinato di combustione ed irraggiamento solare.

### Elenco dei Partecipanti al Progetto

Istituto Motori – CNR	WP1 - Task1 WP2 - Task1, 2.1 WP1 - Task3
Istituto Ricerche sulla Combustione – CNR	WP2 - Task2.2 WP3
Università di Ferrara – Dipartimento di Ingegneria (DE – UniFe)	WP1 - Task2

Università di Napoli Federico II – Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale (DICMAPI – UniNa) WP3

Università di Napoli Federico II – Dipartimento Scienze Chimiche (DSC- UniNa) WP2 - Task2.3

### Partecipazione a progetti su tematiche affini

Nessuna, come di seguito dettagliata

D.4 Impianti di conversione di energia di piccola taglia	Linea Progettuale 1: Micro Cogenerazione Flessibile	Descrizione del finanziamento	Dettaglio delle attività
D.4 Impianti di conversione di energia di piccola taglia	WP 1 Microcogenerazione efficiente di energia basata sull'integrazione di motori Stirling e ORC (IM-CNR, DE-UniFe, IRC-CNR)	Nessuno	N.A.
D.4 Impianti di conversione di energia di piccola taglia	WP 2 Sistema di Microgeneratore da 3 kW elettrici innovativo (IM-CNR, IRC-CNR, DSC- UniNa)	Nessuno	N.A.
D.4 Impianti di conversione di energia di piccola taglia	WP 3 Sviluppo e prova di un sistema combinato combustione / irraggiamento solare per la produzione di energia elettrica e termica da sistemi di mini e micro-cogenerazione (IRC-CNR, DICMAPI- UniNa)	Nessuno	N.A.

### Benefici per gli utenti finali

Il Progetto affronta gli aspetti specifici della cogenerazione, sulla scala tipica delle applicazioni residenziali, basata sull'utilizzo di combustibili rinnovabili. A questo scopo è focalizzato sullo sviluppo di soluzioni innovative per l'utilizzo ottimale di biomasse e biocombustibili in impianti di conversione di energia di piccola taglia, così come del cascame termico disponibile.

Le ricadute del progetto sono riconducibili ai benefici che derivano dallo sviluppo di sistemi di conversione più efficienti e, pertanto, che richiedono meno combustibile a parità di energia prodotta. Questo implica una riduzione dei costi di produzione dell'energia elettrica con immediato riscontro in bolletta elettrica. Inoltre, il minor consumo di combustibile è riconducibile ad un minor impatto ambientale, con benefici per gli utenti in termini di salute pubblica ed ambientali.

La taglia scelta per il sistema energetico è relativo alla mini/micro generazione. In particolare, alcune attività sono rivolte allo sviluppo di sistemi da 3-6kWe, la taglia tipica per applicazioni mono/bi-familiari. Questo per rispondere alle necessità di una produzione di energia integrata ma sostanzialmente delocalizzata, dove i siti di produzione ed utilizzo corrispondono quasi puntualmente. Tale azione riduce la richiesta di ampliamento delle linee elettriche preesistenti o la realizzazione di nuove con benefici economici per l'utente finale in termini di costo della bolletta elettrica nella componente relativa alla distribuzione.

Inoltre, è da sottolineare il beneficio indiretto, in termini di occupazione, che deriva dallo sviluppo di tecnologie innovative o migliorative di quelle attuali. La taglia dei sistemi è quella tipica di potenziale interesse per le PMI che segnano significativamente il tessuto industriale del nostro Paese. Sebbene non di diretto interesse degli utenti del sistema elettrico come tali, questa ricaduta riguarda lo sviluppo economico dell'intero Paese e, pertanto, degli utenti finali del sistema elettrico come aziende e come cittadini.

**Costi**

Costo totale del progetto € 500.000

Il dettaglio dei costi è riportato nelle tabelle di rendicontazione.

---

## WP 1: MICROCOGENERAZIONE EFFICIENTE DI ENERGIA BASATA SULLA INTEGRAZIONE DI MOTORI STIRLING E ORC

---

### Elenco dei Partecipanti alle attività

Unità di Ricerca	Task
CNR - Istituto Motori	1.1
Università di Ferrara – Dipartimento di Ingegneria (DE – UniFe)	1.2
CNR - Istituto Ricerche sulla Combustione	1.3

### Stato dell'arte

E' trattato in corrispondenza dei vari Task

### Obiettivi della linea

L'obiettivo complessivo è lo sviluppo di sistemi di cogenerazione/trigenerazione di piccola taglia nell'ottica di uno sfruttamento quanto più razionale possibile della risorsa energetica da biomassa.

In riferimento ai vari Task, gli obiettivi del PAR 2015 sono:

- Studio di fattibilità e progettazione di un impianto per la conversione di energia da biomassa basato su motore Stirling di piccola taglia.
- Progettazione di un'infrastruttura di modello CFD 3D dell'intera macchina ORC (Whole ORC Model – WOM) e messa a punto dei passaggi fondamentali per la sua implementazione.
- Realizzazione di camere di combustione MILD in materiali diversi; studio delle cinetiche di combustione di syngas di varia composizione e delle caratteristiche di combustione al variare dei parametri operativi del combustore MILD.

Il WP 1 è organizzato nelle seguenti attività:

#### Task 1.1 – Microgenerazione cogenerativa/trigenerativa basata su motore Stirling

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR - IM

#### Task 1.2 – Sfruttamento dell'energia termica proveniente dalla combustione di biomasse con cicli ORC di piccola taglia

Unità di ricerca coinvolte:

- DE - UNIFE

**Task 1.3 – Cyclonic Burner**

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR – IRC

Nel seguito è riportata la sintesi delle attività svolte. I report di dettaglio dei Task sono riportati in specifici Allegati come indicato in tabella:

CNR - IM	Task 1.1	Allegato 1
DE - UNIFE	Task 1.2	Allegato 2
CNR - IRC	Task 1.3	Allegato 3

**Task 1.1 Microgenerazione cogenerativa/trigenerativa basata su motore Stirling**

**Unità di ricerca coinvolte:**

CNR – IM

**1.1.1 Stato dell'arte**

Sull'impulso delle legislazioni di vari Paesi, sempre più attente ad incentivare l'utilizzo efficiente di fonti energetiche rinnovabili, della finalizzazione di studi condotti negli ultimi decenni, e dello sviluppo di nuove tecnologie, come ad esempio il solare concentrato, le attività di ricerca e sviluppo sui motori Stirling hanno recentemente registrato una notevole ripresa.

Il rinnovato interesse è principalmente rivolto allo sviluppo commerciale di unità domestiche per la micro-cogenerazione e la cogenerazione su piccola scala. Esempi sono i sistemi sviluppati da Microgen [1] e ITS-Energy [2]. Microgen produce un prodotto alimentato a gas naturale e in grado di soddisfare i fabbisogni di acqua calda e di riscaldamento di un nucleo familiare mentre produce elettricità (1 kW). ITS-Energy commercializza due prodotti da 1,15 kW<sub>el</sub> e 7,5 kW<sub>el</sub>, per la realizzazione di unità di produzione di energia elettrica e termica, in abbinamento a stufe o caldaie (preferibilmente a pellet o legna) ma, anche, a soluzioni innovative basate su sistemi con concentratore solare ad inseguimento integrati col motore Stirling.

Come già accennato, infatti, il risveglio dell'interesse sui motori Stirling è anche dovuto ai progressi nella tecnologia del solare concentrato, che ha consentito lo sviluppo di sistemi piccoli, modulari e affidabili. Ad esempio, nel progetto EU DiGeSPo [3], l'obiettivo consisteva nello sviluppo di un sistema di cogenerazione 1-3 kW<sub>e</sub>, 3-9 kW<sub>th</sub> basato su tecnologia a energia solare concentrata e motore Stirling.

I motori Stirling non richiamano interesse solo in relazione a sistemi energetici residenziali/fissi. La Mahle Power Train [4] e Ripasso Energy [5], aziende che operano rispettivamente nel campo dell'industria automobilistica e dei sistemi per la fornitura di elettricità nei sottomarini nucleari, hanno sviluppato prototipi di motore da 25kW e 30kW.

Più recentemente, le politiche orientate verso l'efficienza e l'aumento delle energie rinnovabili su scala globale hanno fornito nuovi stimoli per l'applicazione di motori Stirling. Le aree di maggior sviluppo riguardano affidabilità, riduzione dei costi di produzione e ibridazione con altre fonti di energia [6]. Questo ultimo aspetto apre ad applicazioni che non sono state completamente sviluppate e, per le quali, i motori Stirling offrono il vantaggio di utilizzare una combustione esterna controllata senza produrre effetti dannosi sul motore. Esempi di queste applicazioni includono motori che sfruttano l'energia dei gas di scarica, di biodigestori, di sintesi, ecc., come anche di biocombustibili liquidi di seconda e terza generazione. In questo contesto, la tecnologia Stirling si propone con un interessante potenziale scientifico, sviluppo tecnologico e sfruttamento industriale.

[1] <http://www.microgen-engine.com/>

[2] <https://www.its-energy.net/it>

[3] <https://ares.fbk.eu/projects/digespo>

[4] <https://www.mahle-powertrain.com/en/company/company-history/>

[5] <http://www.ripassoenergy.com/>

[6] I. Mesonero et al., "In search of the Stirling engine of the twenty-first century", Dyna (Bilbao), 88(2):143-147, 2013.

### 1.1.2 Obiettivi

Nel PAR 2015, l'obiettivo consiste nello studio di fattibilità e progettazione di un impianto per la conversione di energia da biomassa basato su motore Stirling di piccola taglia.

### 1.1.3 Risultati conseguiti

I risultati conseguiti

- Definizione della configurazione della macchina di Stirling.
- Indagine di mercato ed acquisizione di un micro cogeneratore basato su motore Stirling.
- Progettazione e allestimento di un banco prova per l'installazione del micro cogeneratore
- Collaudo e prime prove sperimentali del micro cogeneratore

### 1.1.4 Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Non sussistono scostamenti rispetto alle previsioni. I risultati attesi per il 2015 consistevano in:

- Studio di fattibilità e progettazione di un impianto per la conversione di energia da biomassa basato su motore Stirling di piccola taglia

Le attività svolte sono:

- Studio di fattibilità e progettazione di un impianto per la conversione di energia da biomassa basato su motore Stirling di piccola taglia

- Individuazione commerciale del motore e delle componenti principali
- Acquisto della macchina
- Messa al banco e test preliminari del micro cogeneratore

### 1.1.5 Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
IM-CNR	Report delle attività (Allegato 1)	Acquisto e messa al banco di un micro cogeneratore basato su motore Stirling

### 1.1.6 Apparecchiature disponibili e acquisite

#### Apparecchiature disponibili

- Analizzatori di gas combusti
- Analizzatori particolato carbonioso nanometrico
- Workstation per simulazioni numeriche

#### Apparecchiature acquisite

- Micro cogeneratore con motore Stirling

## Task 1.2 Sfruttamento dell'energia termica proveniente dalla combustione di biomasse con cicli ORC di piccola taglia

---

### Unità di ricerca coinvolte:

Università di Ferrara - Dipartimento di Ingegneria (DE-UniFe)

#### 1.2.1. Obiettivo dell'attività

L'obiettivo di questa annualità è lo sviluppo di un metodo di simulazione (a oggi non ancora applicato in letteratura ai cicli ORC) che amplia le potenzialità dei metodi accoppiati 0D/3D (le cui basi erano state gettate durante il precedente triennio). Nello specifico le attività riguarderanno la progettazione di un'infrastruttura di modello CFD 3D dell'intera macchina ORC (denominato Whole ORC Model – WOM) e la messa a punto dei passaggi fondamentali per la sua implementazione.

#### 1.2.2. Risultati conseguiti

L'attività svolta ha condotto ai seguenti risultati:

- progettazione del modello WOM, valutazione delle sue potenzialità e delle possibilità raggiungibili con codici sia Open Source che commerciali;

- sviluppo di modelli numerici dei principali componenti di cicli ORC (espansore, pompa, condensatore, evaporatore) e analisi con condizioni al contorno provenienti da impianti reali o da cicli simulati con programmi a parametri concentrati;
- analisi, valutazione delle potenzialità e sensibilità alle variazioni delle grandezze di input della libreria CoolProp per il calcolo delle proprietà reali dei gas;

### 1.2.3. Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Non sussistono scostamenti rispetto alle previsioni.

### 1.2.4. Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
DE-UniFe	Report tecnico contenente l'illustrazione delle attività e i risultati attesi da queste ultime (in Allegato 2) Librerie Open Source per l'accoppiamento di CoolProp con codici numerici CFD (in Allegato 2)	Progetto di un'infrastruttura di un modello WOM (Whole ORC Model ) CFD 3D dell'intera macchina ORC

### 1.2.5. Apparecchiature disponibili e acquisite

#### Apparecchiature disponibili

- cluster di calcolo
  - a. 48 core Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2667 0 @ 2.90GHz
  - b. 16 core Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2620 v4 @ 2.10GHz
- software di calcolo STAR CCM+
- software di calcolo OpenFoam

#### Apparecchiature acquisite

- licenza annuale del software STAR CCM+;
- estensione ed adeguamento del cluster per simulazioni in transitorio

## Task 1.3 Cyclonic Burner

---

### Unità di ricerca coinvolte:

CNR – IRC

#### 1.3.1. Stato dell'arte

Le fonti energetiche alternative e lo sforzo di accrescere l'efficienza del sistema energetico, sia in termini di reti distributive che per quanto riguarda gli usi finali, stanno mutando finalità, modalità e scala di intervento degli impianti basati su processi di combustione.

La disponibilità di ampie quantità di energie rinnovabili (prevalentemente solare ed eolico) caratterizzate da intermittenze su scale temporali brevi (giornaliere) e lunghe (stagionali) richiede la disponibilità di un sistema di back-up capace di intervenire su scale temporali che spaziano da poche ore a pochi mesi con intensità di picco e tempi di intervento utili ad evitare interruzioni della fornitura, in particolare al sistema produttivo e di sicurezza.

Mentre il back-up su scala breve e brevissima può essere, almeno in parte, affrontato con le tecniche di accumulo esistenti lo stesso non può dirsi per accumuli su tempi medio-lunghi. Su tali scale temporali l'accumulo chimico rende necessario l'utilizzo di vettori energetici derivati dalla disponibilità in surplus (comunque da realizzare) di energia rinnovabile eventualmente integrata da altri vettori energetici provenienti da processi di recupero e sottoprodotti di filiere produttive come prescritto dalla necessità di circolarizzare le catene produttive spingendo sul recupero ed il riciclo dei flussi di nutrienti (economie circolari).

La produzione di energia termica, come anche quella di energia elettrica, da questi vettori energetici richiede la disponibilità di sistemi di combustione che siano dotati di un'amplessissima flessibilità alla composizione dei vettori energetici usati che gli consenta di mantenere alte efficienze e limitare le emissioni inquinanti al di sotto dei limiti di legge senza dover ricorrere a costosi sistemi di abbattimento ausiliari che comprometterebbero la sostenibilità economica dell'intero sistema. Tale aspetto è anche più rilevante se si considera la tendenza a ridurre le dimensioni dei sistemi di generazione per accomodare la dislocazione geografica delle sorgenti e ridurre le distanze di interconnessione secondo la logica della generazione distribuita.

In questo contesto le tecnologie di trasformazione termochimica di vettori energetici (generalmente indicate come combustione MILD) possono soddisfare tutti i requisiti citati in precedenza. Infatti i processi MILD riconfigurano le unità di combustione come reattori chimici a temperatura controllata che permettono la realizzazione di strategie di "load following" tipiche dei sistemi di combustione, flessibilità rispetto ai combustibili (in particolare rispetto al loro pregio inteso come potere calorifico specifico), altissime efficienze di combustione con produzione di fluidi termici a temperature uniformi e controllabili che possono migliorare le efficienze di scambio, ridottissime emissioni di ossidi di azoto, particolati carboniosi ed altri inquinanti.

Lo sviluppo di tali tecnologie richiede la messa a punto di configurazioni fluido-dinamiche capaci di stabilizzare flussi di ricircolo con altissime efficienze e tempi di residenza compatibili con i tempi cinetici di ossidazione di vettori energetici anche di poco pregio.

In questo framework le configurazioni basate su flussi ciclonici sono particolarmente interessanti perché realizzano, per mezzo di una semplice geometria di iniezione dei reagenti altissimi livelli di confinamento e di ricircolo che produce una elevata omogeneizzazione del processo che realizza una stabilità intrinseca del sistema reattivo limitata solo dalla cinetica chimica del processo ossidativo. In tali condizioni la modulazione della temperatura del reattore può avvenire facilmente attraverso la modulazione della stechiometria realizzando un controllo cinetico del processo ed aprendo la strada ad una nuova concezione dei sistemi di combustione che diventano sistemi di trasformazione termochimica di vettori energetici avanzati.

### 1.3.2. Obiettivo dell'attività

L'obiettivo del PAR 2015 consiste nella realizzazione di camere di combustione in materiali diversi e nello studio delle cinetiche di combustione di syngas di varia composizione e delle caratteristiche di combustione al variare dei parametri operativi del combustore .

### 1.3.3. Risultati conseguiti

I risultati più significativi ottenuti possono essere riassunti come segue:

- Selezione dei materiali per la realizzazione di un reattore di combustione MILD ottimizzato
- Caratterizzazione dell'ossidazione del Syngas in condizioni di combustione MILD al variare della composizione della miscela
- Caratterizzazione della combustione di bio-combustibili nel burner MILD ciclonico
- Realizzazione di un sistema di alimentazione di liquidi pre-vaporizzati al burner
- Analisi modalità ottimali di combustione di bio-combustibili in bruciatori MILD

### 1.3.4. Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Non sussistono scostamenti rispetto alle previsioni.

### 1.3.5. Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
IRC-CNR	Report sulla caratterizzazione della cinetica di combustione in condizioni MILD di biocombustibili gassosi: Combustione MILD di syngas – effetto della composizione (Allegato 3) Report preliminare sulle prove di combustione di biocombustibili nel bruciatore ciclonico (Allegato 3)	Realizzazione di prototipi della camera di combustione MILD in materiali refrattari e/o ceramici Cinetiche di combustione di Syngas a varia composizione. Limiti di stabilità di combustione per variazioni di stechiometria, temperature di funzionamento e natura del diluente

**1.3.6. Apparecchiature disponibili e acquisite**Apparecchiature disponibili

- Reattore JSFR.
- Facility di prova basata su bruciatore ciclonico.
- Analizzatori online di prodotti gassosi.
- Sistema di diagnostica ottica per immagini (PIV-Mie scattering).
- Gas-cromatografi online ed offline.
- Sistemi di misura e controllo di sistemi sperimentali.
- Sistema di campionamento in-situ di reagenti e prodotti parziali della combustione.

Apparecchiature acquisite

- Nessuna

**WP 2:SISTEMA DI MICROCOGENERATORE DA 3 KW ELETTRICI INNOVATIVO****Elenco dei Partecipanti alle attività**

Unità di Ricerca	Task
CNR - Istituto Motori	2.1-2.2
CNR - Istituto Ricerche sulla Combustione	2.2
Università di Napoli Federico II – Dipartimento Scienze Chimiche (DSC- UniNa)	2.2

**Stato dell'arte**

E' trattato in corrispondenza delle varie attività

**Obiettivi della linea**

L'obiettivo complessivo del WP2 consiste nella realizzazione di un'unità da 3 kWe a rapido adeguamento del carico elettrico richiesto dall'utenza e basato su di un motore a combustione interna innovativo che intende affrontare e risolvere le problematiche tipiche di tali unità (ridotto rendimento elettrico, elevato tasso di rumorosità e di vibrazioni, elevato costo di acquisto). Ulteriore caratteristica dell'unità è la capacità di utilizzare efficientemente biogas/syngas in un ampio intervallo di composizioni.

L'obiettivo per il PAR 2015 è la realizzazione del progetto di massima dei componenti e dell'impianto completo da 3 kWe per usi domestici (mono e bi-familiari) a rapido adeguamento del carico elettrico richiesto dall'utenza e basato su di un motore a combustione interna innovativo. Nell'ambito della

purificazione del syngas/biogas, verrà realizzata la messa a punto dei sistemi sperimentali, la definizione delle procedure di sintesi dei sorbenti e la loro caratterizzazione.

Il WP 2 è organizzato nelle seguenti attività:

### Task 2.1 – Microgeneratore da 3 kW elettrici innovativo per usi domestici

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR - IM

### Task 2.2 – Purificazione Combustibili Gassosi da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S

Unità di ricerca coinvolte:

- CNR - IM
- CNR – IRC
- DSC – UNINA

Nel seguito è riportata la sintesi delle attività svolte. I report di dettaglio dei Task sono riportati in specifici Allegati come indicato in tabella:

CNR - IM	Task 2.1	Allegato 4
CNR - IM	Task 2.2	Allegato 5
CNR - IRC	Task 2.2	Allegato 6
DSC- UniNa	Task 2.2	Allegato 7

## Task 2.1 Microgeneratore da 3 kW elettrici innovativo per usi domestici

---

### Elenco dei Partecipanti alle attività

CNR – IM

#### 2.1.1 Stato dell'arte

La microgenerazione basata su un motore a c.i. appare una delle soluzioni più razionali per conseguire il massimo sfruttamento energetico da un combustibile sia esso fossile che rinnovabile, in quanto consente di utilizzare il calore di scarto derivante dal ciclo termodinamico e di metterlo a disposizione di un'utenza locale per numerose finalità, con notevole risparmio energetico. Gli svantaggi maggiori sono rappresentati dal modesto rendimento elettrico e dalla scarsa flessibilità di utilizzo, che premia fondamentalmente le utenze caratterizzate da una contemporanea richiesta di energia elettrica e termica. Inoltre esso lamenta una difficile integrazione con la maggioranza dei tessuti residenziali a causa di rumorosità, vibrazioni e potenziale produzione di inquinanti allo scarico; tali inconvenienti sono ancora più evidenti e limitanti nel caso di impianti di piccola taglia per applicazioni domestiche singole, specialmente se monocilindrici.

#### 2.1.2 Obiettivi

L'obiettivo complessivo del Task consiste nel realizzare un'unità da 3 kWe per usi domestici (mono e bi-familiari) a rapido adeguamento del carico elettrico richiesto dall'utenza e basato su di un motore a combustione interna innovativo che intende affrontare e risolvere le problematiche fondamentali di tali unità:

- Ridotto rendimento elettrico, con elevato rapporto di termico/elettrico di conversione che non lo rende compatibile con l'analogo valore proprio delle moderne abitazioni ad alta efficienza energetica, con conseguente ridotto numero di ore massimo di funzionamento.
- Elevato tasso di rumorosità e di vibrazioni, tipico dei motori a c.i. con la frequente impossibilità di inserimento nel tessuto urbano
- Elevato costo di acquisto, con la difficoltà di raggiungere il punto di pareggio dell'investimento.

L'obiettivo per il PAR 2015 è la realizzazione del progetto di massima dei componenti e dell'impianto completo. Ciò richiede lo studio e definizione delle condizioni operative di utilizzo e delle caratteristiche tecniche del sistema.

### 2.1.3 Risultati conseguiti

I risultati conseguiti sono descritti in dettaglio nell'Allegato 4. Sinteticamente, consistono in:

- Definizione delle condizioni operative di utilizzo e la scelta della potenza elettrica del sistema;
- Progettazione esecutiva del motore a pistoni opposti a rapporto di compressione variabile
- Progettazione o selezione commerciale degli elementi ausiliari per la realizzazione finale di un microgeneratore da 3 kWe per applicazioni domestiche singole

### 2.1.4 Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Non sussistono significativi scostamenti rispetto alle previsioni.

### 2.1.5 Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
IM - CNR	Report relativo alla progettazione esecutiva di un motore a pistoni opposti e scelta (o progettazione) degli elementi ausiliari per la realizzazione di un microgeneratore da 3 kWe (All. 4)	progetto di massima di un impianto completo di micro cogenerazione basato su di un motore a c.i. non convenzionale

### 2.1.6 Diffusione dei risultati

E' in preparazione una pubblicazione scientifica su rivista relativa alle "possibilità di applicazione di un impianto di microcogenerazione da 3 kWe alimentato da un reattore anaerobico termofilo di piccola taglia".

### 2.1.7 Apparecchiature disponibili e acquisite

Apparecchiature disponibili

- Due work station portatili per la progettazione 3D e la simulazione 1D e 3D del motore a c.i.
- Tools di progettazione del motore a combustione interna e di tutti i suoi elementi principali

#### Apparecchiature Acquisite

- Nessuna

## **Task 2.2 Purificazione Combustibili Gassosi da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S**

---

### **2.2.1 Elenco dei Partecipanti alle attività**

Istituto Motori – CNR

Istituto Ricerche sulla Combustione – CNR

Università di Napoli Federico II – Dipartimento Scienze Chimiche (DSC- UniNa)

### **2.2.2 Stato dell'arte**

Nel corso dell'ultimo decennio è stato effettuato un notevole sforzo per sviluppare una serie di metodi chimici e fisici per una efficiente purificazione del biogas e del syngas. La rimozione della CO<sub>2</sub>, ovvero l'upgrading del biogas, ne aumenta il potere calorifico e porta ad una qualità del biogas simile a quella del gas naturale. La rimozione del solfuro di idrogeno (H<sub>2</sub>S) è di cruciale importanza per la fattibilità tecnologica ed economica di un impianto che utilizzi biogas. Il solfuro di idrogeno, infatti, è un gas pericoloso e corrosivo che deve essere rimosso dal biometano prima del suo utilizzo, che si tratti di immissione in rete o di produzione di metano-combustibile. La rimozione dell'anidride carbonica e del solfuro di idrogeno dal biogas è spesso simultanea. Entrambi i gas possiedono infatti caratteristiche di acidità simili, che, qualora vengano sfruttate, ne consentono la contestuale rimozione dal biogas.

#### Chemisorbimento su solidi funzionalizzati con gruppi amminici

Attualmente, la separazione su larga scala di CO<sub>2</sub> mediante il processo di assorbimento a base di ammine in fase liquida è in commercio in tutto il mondo [1]. Tuttavia, questo processo presenta anche una serie di inconvenienti, come ad esempio una grande quantità di energia necessaria per la rigenerazione del solvente, la corrosione delle apparecchiature e il degrado del solvente in presenza di ossigeno. Rispetto alle tecnologie di assorbimento basate su solventi liquidi, l'adsorbimento è più efficiente dal punto di vista energetico nella cattura di CO<sub>2</sub>. Sono stati studiati processi di adsorbimento di CO<sub>2</sub> basati su adsorbenti solidi, quali zeoliti [2], carbone attivo [3] e MOFs (metal organic frameworks) [4]. Questi materiali, tuttavia, presentano selettività relativamente.

La prestazione di cattura della CO<sub>2</sub> può essere migliorata introducendo un gruppo funzionale con elevata affinità (ad esempio, un gruppo amminico) nella struttura di materiale poroso. Il materiale composito combina i vantaggi di un supporto nano o mesoporoso (elevata area superficiale e volume dei pori) e dei gruppi amminici (alta affinità per la CO<sub>2</sub>) [4].

Negli ultimi anni, sono stati preparati diversi materiali nano e mesoporosi funzionalizzati con ammine per la cattura della CO<sub>2</sub>. Tra di essi, materiali silicei mesoporosi ordinati (OMS, ordered mesoporous silica) [2, 3], allumine mesoporose [5], zeoliti e carboni [6], polimeri porosi [7] e MOFs [8]. Tra tutti questi materiali, gli OMS presentano una serie di caratteristiche che li rendono il candidato primario:

elevata area superficiale e volume dei pori, sintesi semplice ed economica, elevata resistenza meccanica e chimica.

I materiali di silice mesoporosa vengono normalmente preparati usando diversi tipi di molecole di tensioattivo come templante ed usando un precursore silicalitico in un mezzo acquoso. Tra gli OMS che sono stati finora sintetizzati, particolarmente adatti allo scopo appaiono i materiali di tipo HMS (hexagonal mesoporous silica). Questi infatti vengono sintetizzati a partire da un tensioattivo che è un'ammina. Ciò consente di ottenere un supporto che sia già in grado di adsorbire la CO<sub>2</sub>, e di evitare la fase di rimozione del tensioattivo per calcinazione, contribuendo all'economicità del processo.

Nel corso del presente WP, materiali di tipo HMS sono stati sintetizzati variando il rapporto ammina/TEOS. Lo scopo è di aumentare la quantità di ammina all'interno della struttura silicatica per massimizzare la cattura della CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S da parte del supporto poroso. I test cinetici sono stati effettuati mediante successione di stadi consecutivi di adsorbimento e rilascio di CO<sub>2</sub>. Lo studio sperimentale mette in evidenza le potenzialità di sistemi HMS modificati con ammine in termini di cattura di CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente. Il dato di capacità adsorbente ottenuto corrisponde all'intero contenuto di ammina e suggerisce la possibilità di sfruttare in modo soddisfacente l'ammina incapsulata nella struttura del solido adsorbente.

- [1] E. Ryckebosch, M. Drouillon, H. Vervaeren, *biomass and bioenergy* 35 (2011) 1633-1645.
- [2] J. Merel, M. Clausse, F. Meunier, *Environ. Prog.* 25 (2006) 327.
- [3] R.V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher and J. A. Poston, *Energy Fuels* 15 (2001) 279.
- [4] C. Chen, J. Kim, D. A. Yang and W. S. Ahn, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1134.
- [5] P.D. Jadhav, R.V. Chatti, R.B. Biniwale, N.K. Labhsetwar, S. Devotta, S.S. Rayalu, *Energy Fuels* 21 (2007) 3555.
- [6] L. Zhao, Z. Bacsik, N. Hedin, W. Wei, Y. Sun, M. Antonietti, M.M. Titirici, *Chem Sus Chem* 3 (2010) 840.
- [7] C. Chen, J. Kim, W. S. Ahn, *Fuel* 95 (2012) 360.
- [8] Y. Lin, C. Kong, L. Chen, *RSC Adv.* 2 (2012) 6417.

#### Chemisorbimento su solidi funzionalizzati con ossidi metallici

Un'analisi della letteratura scientifica del settore [1-25] ha rivelato che diversi gruppi di ricerca hanno recentemente proposto la funzionalizzazione di carboni attivi con ossidi e idrossidi metallici, in particolare di Cu [6,11] e Zn [2-8,13,16], principalmente depositati mediante tecnica di impregnazione incipiente [13]. A titolo di esempio, Hernandez et al. [13] utilizzando una percentuale di ZnO di circa 10% registrano un aumento della capacità di cattura di H<sub>2</sub>S di circa il 47%, rispetto al carbone vergine, sfruttando un meccanismo di reazione tra ZnO e H<sub>2</sub>S che porta alla formazione di ZnS [2]. ZnO è largamente impiegato in forma massiva per rimuovere H<sub>2</sub>S a temperature moderate (300-500°C) in relazione alla sua elevata capacità di cattura ed alta costante di equilibrio per la formazione di ZnS in questo intervallo di temperature. Tuttavia a bassa temperatura le reazioni tra le specie solforate e l'ossido metallico sono generalmente confinate solo allo strato più esterno della particella di sorbente, a causa della formazione di uno strato di ZnS che rallenta sensibilmente (fino ad impedire) l'ulteriore reattività, in relazione all'aumento del volume molare del prodotto (ZnS) rispetto al reagente (ZnO). Per questo motivo la capacità di zolfo a bassa temperatura è molto inferiore rispetto a quella nominale [7]. Per ovviare a quest'inconveniente, è stato proposto l'uso di carbonati con maggior volume molare di ZnS (e.g. ZnCO<sub>3</sub>), sebbene il loro utilizzo generi CO<sub>2</sub> per reazione con l'H<sub>2</sub>S [4]. In alternativa, la riduzione delle dimensioni caratteristiche delle particelle attraverso una elevata dispersione dell'ossido su supporti micro-meso porosi ad alta area superficiale può garantire una miglior utilizzazione della fase attiva.

Nel caso si opti per la dispersione su carboni attivi, il carico di ZnO supportato raggiunge tipicamente

valori pari a 10-30 %w [13]. Modificando la porosità, la capacità di adsorbimento cresce con l'aumentare della quantità caricata fino ad un massimo, poi inverte il trend. L'aumento delle dimensioni della fase dispersa (ZnO), conseguenza dell'aumento di carico, determina una diminuzione della superficie esposta e un aumento delle resistenze diffusive. Sebbene l'efficienza risulti decisamente maggiore, il carbone (funzionalizzato) va sostituito frequentemente in quanto risulta solo parzialmente rigenerabile. A tale proposito, la rigenerazione dei carboni attivi utilizzati è spesso condotta utilizzando acqua di lavaggio (calda o fredda) o attraverso un trattamento termico. Tuttavia, la capacità di adsorbimento del carbone dopo la rigenerazione risulta spesso più bassa. Ciò è dovuto al fatto che alcune specie solforate, come ad esempio lo zolfo elementare o l'acido solforico, si legano irreversibilmente ai siti attivi [11]. Questa limitazione è in parte compensata dalla circostanza che la matrice di carbone attivo è in grado di abbattere in maniera significativa anche altri inquinanti presenti nel biogas (tra cui principalmente altre specie solforate diverse da H<sub>2</sub>S, e composti alogenati) [13].

L'utilizzo di ZnO come fase attiva di desolforazione è stato proposto anche attraverso la funzionalizzazione di solidi porosi di natura inorganica, tra cui sono stati principalmente studiati materiali silicatici di tipo amorfo o zeolitico con strutture micro-mesoporose (e.g. fumed SiO<sub>2</sub>, SBA-15, MSU-1) [6, 7, 24]. Il principale vantaggio di questo approccio risiede nella possibilità di rigenerazione del sorbente per trattamento termico a temperature piuttosto elevate (500-600°C), non praticabile con sorbenti supportati su carboni attivi. L'impiego di supporti a base di allumina, particolarmente interessante per l'elevata disponibilità superficiale di gruppi ossidrilici [5], risulta in parte limitato dalla possibile interazione della fase attiva con il supporto (in fase di rigenerazione) che può portare alla formazione di alluminato di zinco, che risulta inattivo per la cattura di zolfo [7].

Al fine di incrementare ulteriormente le prestazioni di cattura di H<sub>2</sub>S a bassa temperatura, sono stati proposti trattamenti di funzionalizzazione superficiale utilizzando ossidi misti. Infatti è ben noto che la presenza di un secondo metallo in una matrice di ossido metallico può migliorare l'attività e le proprietà catalitiche dell'ossido di partenza. L'effetto sinergico può essere il risultato di specifiche interazioni metallo-metallo o metallo-ossigeno-metallo, qualora si individuino una combinazione efficace di elementi. Tra le tante combinazioni di elementi studiate hanno fornito risultati molto promettenti Co e Zn in forma di idrossidi massivi, e Cu e Zn supportati su SiO<sub>2</sub> mesoporosa [7,16] o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5]. A tale riguardo occorre sottolineare come la dipendenza da alcuni parametri (e.g. concentrazione reciproca di metalli in superficie, proprietà di base e natura del solido di supporto, tecniche di preparazione) appaiano ancora largamente non ottimizzati. Inoltre non sono caratterizzati esaurientemente gli effetti di altre specie presenti nella corrente gassosa da purificare, tra cui principalmente H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ed O<sub>2</sub> che possono significativamente agire sul processo di adsorbimento reattivo.

In conclusione, l'analisi della letteratura scientifica ha evidenziato che non esistono studi sistematici sul possibile effetto sinergico derivante dal dopaggio o dalla parziale sostituzione di ZnO con CuO quando queste due specie attive risultino disperse su di un carbone attivo o un'allumina mesoporosa. Inoltre, mentre il meccanismo di solforazione di ossidi metallici misti risulta ancora dibattuto e incerto, l'identificazione delle specie formate durante il processo di adsorbimento reattivo di H<sub>2</sub>S è di fondamentale importanza per poter progettare nuovi sorbenti altamente performanti.

[1] S. Rasi, J. Läntelä, J. Rintala, Trace compounds affecting biogas energy utilisation - A review, *Energy Convers. Manage.* 52(12) (2011) 3369–3375.

[2] I. Rosso, C. Galletti, M. Bizzi, G. Saracco, V. Specchia, Zinc oxide sorbents for the removal of hydrogen sulfide from syngas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42(8) (2003) 1688–1697.

[3] H.F. Garces, H.M. Galindo, L.J. Garces, J. Hunt, A. Morey, S.L. Suib, Low temperature H<sub>2</sub>S dry-desulfurization with zinc-oxide, *Microp. Mesopor. Mater.* 127 (2010) 190–197.

- [4] K. Balichard, C. Nyikeine, I. Bezverkhvy, Nanocrystalline ZnCO<sub>3</sub> – A novel sorbent for low temperature removal of H<sub>2</sub>S, *J. Hazard. Mater.* 264 (2014) 79–83.
- [5] S. Kang, J.W. Bae, S. Kim, K. Jun, Effect of Phosphorus Modification on Cu - ZnO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the removal of H<sub>2</sub>S, *Energy Fuels* 22(6) (2008) 2580–2584.
- [6] D. Montes, E. Tocuyo, E. González, D. Rodríguez, R. Solano, R. Atencio, A. Moronta, Reactive H<sub>2</sub>S chemisorption on mesoporous silica molecular sieve-supported CuO or ZnO, *Micropor. Mesopor. Mater.* 168 (2013) 111–120.
- [7] H. Yang, B. Tatarchuk, Novel-doped zinc oxide sorbents for low temperature regenerable desulfurization applications, *AIChE J.* 56 (2010) 2898–2904.
- [8] B. Elyassi, Y. Al Wahedi, N. Rajabbeigi, P. Kumar, J.S. Jeong, X. Zhang, P. Kumar, V.V. Balasubramanian, M.S. Katsiotis, K.A. Mkhoian, N. Boukos, S. Al Hashimi, M. Tsapatsis, A high-performance adsorbent for hydrogen sulfide removal, *Micropor. Mesopor. Mater.* 190 (2014) 152–155.
- [9] T. Yamamoto, M. Tayakout-Fayolle, C. Geantet, Gas-phase removal of hydrogen sulfide using iron oxyhydroxide at low temperature: measurement of breakthrough curve and modeling of sulfidation mechanism, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 702–709.
- [10] V. Girard, A. Baudot, D. Chiche, D. Bazer-Bachi, C. Bounie, C. Geantet, Rational selection of single oxide sorbents for syngas desulfurization regenerable at reduced temperature: thermochemical calculations and experimental study, *Fuel* 128 (2014) 220–230.
- [11] C. Huang, C. Chen, S. Chu, Effect of moisture on H<sub>2</sub>S adsorption by copper impregnated activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 136(3) (2006) 866–873.
- [12] X. Wang, T. Sun, J. Yang, L. Zhao J., Jia, Low-temperature H<sub>2</sub>S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 142 (2008) 48–55.
- [13] S.P. Hernández, M. Chiappero, N. Russo, D. Fino, A novel ZnO-based adsorbent for biogas purification in H<sub>2</sub> production systems, *Chem. Eng. J.* 176-177 (2011) 272–279.
- [14] J. A. Arcibar-Orozco, R. Wallace, J. K. Mitchell, T. J. Bandosz, Role of surface chemistry and morphology in the reactive adsorption of H<sub>2</sub>S on iron (hydr)oxide/graphite oxide composites, *Langmuir* 31(9) (2015) 2730–2742.
- [15] Y. Feng, J. Dou, A. Tahmasebi, J. Xu, X. Li, J. Yu, R. Yin, Regeneration of Fe–Zn–Cu sorbents supported on activated lignite char for the desulfurization of coke oven gas, *Energy Fuels* 29(11) (2015) 7124–7134.
- [16] P. Dhage, A. Samokhvalov, D. Repala, C.E. Duin, M. Bowman, B.J. Tatarchuk, Copper-promoted ZnO/SiO<sub>2</sub> regenerable sorbents for the room temperature removal of H<sub>2</sub>S from reformat gas streams, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(18) (2010) 8388–8396.
- [17] D. Jiang, L. Su, L. Ma, N. Yao, X. Xu, H. Tang, X. Li, Cu–Zn–Al mixed metal oxides derived from hydroxycarbonate precursors for H<sub>2</sub>S removal at low temperature, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3216–3223.
- [18] R. Yan, D.T. Liang, L. Tsen, J.H. Tay, Kinetics and mechanisms of H<sub>2</sub>S adsorption by alkaline activated carbon, *Environ. Sci. Technol.* 36(20) (2002) 4460–4466.
- [19] R. Yan, T. Chin, Y.L. Ng, H. Duan, D.T. Liang, J.H. Tay, Influence of surface properties on the mechanism of H<sub>2</sub>S removal by alkaline activated carbons, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 316–323.
- [20] E. Sisani, G. Cinti, G. Discepoli, D. PENCHINI, U. Desideri, F. Marmottini, Adsorptive removal of H<sub>2</sub>S in biogas conditions for high temperature fuel cell systems, *Int. J. Hydrogen Energy* 39(36) (2014) 21753–21766.
- [21] A. Bagreev, T.J. Bandosz, On the mechanism of hydrogen sulfide removal from moist air on catalytic carbonaceous adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44(3) (2005) 530–538.

- [22] W. Feng, S. Kwon, E. Borguet, R. Vidic, Adsorption of hydrogen sulfide onto activated carbon fibers: effect of pore structure and surface chemistry, *Environ. Sci. Technol.* 39(24) (2005) 9744–9749.
- [23] B. Małecką, A. Łącz, E. Drożdż, A. Małecką, Thermal decomposition of d-metal nitrates supported on alumina, *J. Therm. Anal. Calorim.* 119 (2) (2015) 1053–1061.
- [24] M. Hussain, N. Abbas, D. Fino, N. Russo, Novel mesoporous silica supported ZnO adsorbents for the desulphurization of biogas at low temperatures, *Chem. Eng. J.* 188 (2012) 222–232.
- [25] A. Bagreev, S. Katikaneni, S. Parab, T. J. Bandoz, Desulfurization of digester gas: prediction of activated carbon bed performance at low concentrations of hydrogen sulfide, *Catal. Today* 99 (3-4) (2005) 329–337.

### 2.2.2 Obiettivi

L'obiettivo complessivo del Task consiste nella realizzazione di sistemi di purificazione di biogas/syngas mediante adsorbimento su solidi funzionalizzati. Più specificatamente:

- Sviluppo di un sistema di purificazione di combustibili gassosi da H<sub>2</sub>S attraverso adsorbimento reattivo con letti impaccati di nuovi sorbenti ad alte prestazioni operanti a temperatura ambiente (solidi funzionalizzati con ossidi metallici misti)
- Sviluppo di sistemi micro e meso-porosi per la cattura di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S per la purificazione di combustibili gassosi (biogas e syngas). Determinazione delle capacità e delle cinetiche di adsorbimento (solidi funzionalizzati con gruppi amminici)

Gli obiettivi del PAR 2015 consistono nella messa a punto dei sistemi sperimentali, nella definizione delle procedure di sintesi dei sorbenti e nella loro caratterizzazione.

### 2.2.3 Risultati conseguiti

I risultati conseguiti sono descritti in dettaglio negli Allegati 5-7. Sinteticamente, consistono in:

Sviluppo di sistemi basati su solidi funzionalizzati con gruppi amminici:

- Approfondimento stato dell'arte su solidi micro/mesoporosi per l'adsorbimento della CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, con particolare riferimento alle strutture silicee funzionalizzate con gruppi amminici di diversa tipologia [IM – CNR]

Sviluppo di sistemi basati su solidi funzionalizzati con ossidi metallici misti:

- Messa a punto di un impianto sperimentale in scala da laboratorio e protocolli per misure dinamiche di adsorbimento di H<sub>2</sub>S in ampio intervallo di condizioni operative (temperatura, composizione dei gas, tempo di contatto) [IRC – CNR]
- Preparazione sorbenti compositi attraverso nano-dispersione di fasi attive a base di ossidi metallici misti (Zn, Cu, Fe, Sn) su carboni attivi e allumina mesoporosa commerciali. Caratterizzazione chimica e strutturale (ICP; XRD) – [DSC-UNINA]
- Caratterizzazione morfologica e superficiale dei materiali (SEM-EDX; BET; PSD; DRIFT; TGA-FTIR-MS) [IRC – CNR]
- Caratterizzazione funzionale dei nuovi sorbenti (studio termodinamico e cinetico) nell'adsorbimento di H<sub>2</sub>S a temperatura ambiente [IRC – CNR]
- Messa a punto protocollo di analisi dei prodotti di reazione solforati attraverso test di desorbimento in temperatura programmata (TPD-S) [IRC – CNR]

### 2.2.4 Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Non sussistono scostamenti rispetto alle previsioni.

### 2.2.5 Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
IM-CNR	Report sulle strutture silicee funzionalizzate con gruppi amminici per l'adsorbimento della CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S e metodologie di sintesi	Analisi dei materiali silicei mesoporosi funzionalizzati con ammine più performanti
IRC-CNR	Impianto su scala di laboratorio per test dinamici di cattura di H <sub>2</sub> S su letti fissi di sorbenti e protocollo di analisi delle specie solforate formate durante il processo	Selezione formulazione ottimale (max velocità e capacità di cattura) attraverso screening di sistemi preparati da DSC UNINA. Protocolli di analisi per studio fondamentale sui meccanismi di adsorbimento reattivo di H <sub>2</sub> S e rigenerazione sorbenti esausti
DSC-UNINA	Report tecnico sulla preparazione di sorbenti a base di ossidi metallici	Sorbenti per cattura di H <sub>2</sub> S a base di ossidi metallici misti dispersi su carboni attivi e allumina mesoporosa

### 2.2.6 Apparecchiature disponibili e acquisite

#### Apparecchiature disponibili

- Laboratorio per la preparazione e caratterizzazione di materiali: N<sub>2</sub> physisorption (BET, PSD), ICP-MS, CHNS, XRD, FT-IR DRIFT, TG/IR/MS, SEM-EDAX, TPD/TPO/TPR; CO/H<sub>2</sub> chemisorption; Ionic chromatography.
- Sistemi di analisi on-line e real time per specie gassose solforate attraverso analizzatori multicomponente (H<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub>) e gascromatografia (Sulphur Chemiluminescence Detector).
- Analizzatore CO<sub>2</sub>
- Reattore per misure cinetiche di adsorbimento/desorbimento
- analizzatore IR in linea
- spettrometro Nicolet Thermo Fisher Scientific provvisto di un rilevatore DTGS KBr
- porosimetro Quantachrom Autosorb 1-C
- Diffrattometro XRD Philips
- Microscopio a scansione SEM

#### Apparecchiature Acquisite

- Nessuna

## WP 3: SVILUPPO E PROVA DI UN SISTEMA COMBINATO COMBUSTIONE/IR-RAGGIAMENTO SOLARE PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA E TERMICA DA SISTEMI DI MINI E MICRO-COGENERAZIONE

---

### Elenco dei Partecipanti alle attività

- Istituto Ricerche sulla Combustione – CNR
- Università di Napoli Federico II – Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale (DICMAPI – UniNa)

### 3.1 Stato dell'arte

In un arco temporale di medio termine, lo sfruttamento razionale di fonti di energia rinnovabile può diventare realizzabile solo attraverso la combinazione e l'integrazione di fonti di energia rinnovabili e fossili. In questo scenario, tecnologie basate su sistemi ibridi di energia solare termica concentrata e combustibili fossili stanno ricevendo crescente attenzione. L'accoppiamento solare-combustione può, ad esempio, essere realizzato sfruttando i naturali assorbitori di luce presenti in una fiamma, quali i principali prodotti di combustione (come CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) ed i prodotti intermedi (come radicali, molecole e fuliggine). Tra questi, la fuliggine è un recettore che possiede un elevato coefficiente di assorbimento in un ampio campo spettrale, dall'UV all'infrarosso, ed è pertanto particolarmente promettente, purché la tecnologia del sistema integrato sia tale da realizzare la totale ossidazione di queste specie prima dello scarico in atmosfera.

Nel presente progetto sono state sfruttate proprio le proprietà della fuliggine per realizzare un sistema ibrido combinato combustione/irraggiamento solare per la produzione di energia elettrica e termica da sistemi di mini e micro-cogenerazione.

### 3.2 Obiettivi della linea

L'obiettivo generale del WP3 è la realizzazione di un sistema ibrido in grado di combinare la tecnologia solare termica a concentrazione con la tecnologia di combustione, allo scopo di migliorare le prestazioni in termini di costo di esercizio e di emissioni inquinanti, rispetto ad un sistema di combustione puro a combustibili fossili.

L'obiettivo specifico per il PAR 2015 è l'individuazione delle condizioni operative ottimali del sistema di combustione ibrido che utilizza la radiazione solare concentrata per aumentare l'entalpia del sistema, mantenendo i livelli di emissione di inquinanti al di sotto dei limiti di legge. Tale obiettivo è stato perseguito attraverso una campagna di misure sperimentali e mediante simulazione numerica.

### 3.3 Risultati conseguiti

Le attività svolte sono riportate in dettaglio nei due report redatti dall'IRC-CNR (Allegato 8) e dal DICMAPI-UNINA (Allegato 9). I principali risultati conseguiti possono essere riassunti come di seguito:

È stata effettuata un'estesa campagna di caratterizzazione spettroscopica di particolato prodotto da fiamme di laboratorio con diverse modalità di immissione della miscela reagente, allo scopo di selezionare la configurazione reattoristica da utilizzare nelle fasi successive del progetto. Sono state studiate fiamme premiscelate ("premixed flames") e a diffusione ("diffusion flames") di etilene.

A valle della campagna sperimentale, realizzata dall'unità IRC-CNR, è stato applicato un approccio modellistico per determinare le condizioni operative ottimali di combustione per ottenere il massimo

incremento di potenza termica a seguito di assorbimento del flusso radiativo solare. A tale scopo l'unità IRC-CNR ha utilizzato il codice numerico sviluppato dall'unità UNINA-DICMAPI e descritto in dettaglio nell'allegata Relazione del PAR2015 dell'Unità del DICMAPI-UNINA (Allegato 9). In accordo con quanto valutato sperimentalmente, l'analisi del modello ha mostrato che la configurazione reattoristica più promettente, sia dal punto di vista del recupero dell'energia solare che per quel che riguarda l'emissione di inquinanti, è la fiamma a diffusione a flussi coassiali ("normal").

### 3.4 Confronto con i risultati attesi ed eventuali scostamenti rilevati

Non sussistono scostamenti rispetto alle previsioni.

Così come previsto, nel corso del primo anno di attività (PAR 2015) si è proceduto sperimentalmente (IRC-CNR) alla definizione della tipologia di fiamma laminare ottimale per integrazione con radiazione solare. Poi è stato applicato un approccio modellistico, utilizzando (IRC-CNR) un codice numerico sviluppato nel presente progetto dall'Unità del DICMAPI-UNINA per la simulazione di fiamme a diffusione accoppiate al flusso termico prodotto da radiazione solare concentrata, per arrivare a realizzare una valutazione dell'effetto prodotto dall'irraggiamento solare sulla potenza prodotta dal sistema ibrido combustione-solare. E' stato valutato l'effetto prodotto dall'irraggiamento solare sulla concentrazione di specie assorbitori solari e sulla temperatura di fiamma e le condizioni operative ottimali di combustione per ottenere il massimo incremento di potenza termica a seguito di assorbimento del flusso radiativo solare. Infine, è stato realizzato un progetto di sistema ibrido combustione-solare.

### 3.5 Deliverables

Unità di ricerca	DESCRIZIONE DELIVERABLE	RISULTATI QUANTITATIVI
IRC-CNR	Report tecnico sui risultati di modellazione di un sistema ibrido combustore fiamma a diffusione e radiazione solare concentrata al variare delle condizioni operative (in Allegato 8)	Analisi numerica del combustore ibrido al variare delle condizioni operative
	Lay-out di un sistema ibrido combustione-solare da laboratorio (in Allegato 8)	Disegno del combustore ibrido
DICMAPI-UNINA	Modellazione numerica dei processi di ossidazione e pirolisi di idrocarburi gassosi e dell'accoppiamento con la radiazione solare (Allegato 9)	Codice numerico per la modellazione del reattore ibrido combustione/solare

### 3.6 Benefici per gli utenti finali

Le ricadute dell'attività è riconducibili ai benefici che derivano dallo sviluppo di sistemi di conversione più efficienti e, pertanto, che richiedono meno combustibile a parità di energia prodotta. Inoltre, il minor consumo di combustibile è riconducibile ad un minor impatto ambientale, con benefici per gli utenti in termini di salute pubblica ed ambientali.

### 3.7 Diffusione dei risultati

-M. Commodo, G. De Falco, P. Minutolo, A. D'Anna, Structure and size of soot nanoparticles in laminar premixed flames at different equivalence ratios, Fuel 216 (2018) 456–462.

-Russo, C., Apicella, B., Lighty, J.S., Ciajolo, A., Tregrossi, A., Optical properties of organic carbon and soot produced in an inverse diffusion flame, Carbon (2017) 372-379.

### 3.8 Apparecchiature disponibili e acquisite

#### Apparecchiature disponibili

- Misuratore di mobilità differenziale delle particelle (Vienna–type DMA - TapCon 3/150)
- Spettrografo Raman (Horiba XploRA)
- 2 Reattori a fiamma laminare premiscelata – PMX
- 1 Reattore a fiamma laminare normale – NDF
- Microscopio a forza atomica (Scanning Probe Microscope NT-MDT NTEGRA)
- 3 Spettrometri di massa
- 1 Cromatografo liquido
- Spettrofotometro UV-visibile e FT-IR
- Spettrofluorimetro
- TGA

#### Apparecchiature Acquisite

- Nessuna