

A3. Produrre idrogeno da materiali organici

Responsabile: Prof. Luca Fiori (UNITN)

Partecipanti: Docenti e ricercatori di UNITN (DICAM e Fisica) e FBK

Questa attività prevede una esplorazione congiunta tra UNITN e FBK dei processi di conversione di biomasse in idrogeno. In particolare, il progetto si concentrerà sull'ultima fase di questi processi, ossia sullo step di produzione di idrogeno a partire dal biogas e biometano ottenuti da biomasse residuali di scarto via digestione anaerobica.

I processi di digestione anaerobica consentono di produrre biogas (composto principalmente da CH₄ e CO₂), da convertire poi in idrogeno tramite processi termochimici, a partire da biomasse residuali quali la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU), il verde da manutenzione urbana e forestale, i fanghi di depurazione, le deiezioni zootecniche. Il primo step (da biomasse a biogas/biometano) è ormai consolidato a livello scientifico e tecnologico e vede già una significativa presenza industriale sul territorio trentino, con gli impianti di Bioenergia Trentino (che trasforma FORSU e verde in biogas/biometano), sito a Cadino, e quelli che trattano le acque reflue civili (quali ad esempio l'impianto di depurazione di Trento Nord gestito dalla PAT, quello di Rovereto gestito da IBT Group). In prospettiva, inoltre, ci sarà l'impianto di depurazione "Trento 3" attualmente in fase di avanzata realizzazione. L'obiettivo del progetto è perciò quello di creare le basi per un potenziale upgrade degli impianti già oggi esistenti, così che possano produrre H₂ partendo dalle biomasse residuali di scarto sopra menzionate.

Il progetto prevedrà la messa a sistema delle competenze presenti in UNITN ed in FBK.

A3a. Produzione di idrogeno da biogas/biometano risultante dalla conversione di biomasse.

Mappatura competenze

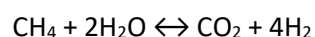
I proponenti hanno consolidate competenze per quanto attiene ai processi termochimici di conversione di biomasse [9,10,11,12], di plasma-catalisi per la conversione di gas [13,14,15,16,17,18], e processi chimici in fase gassosa con plasma, capaci di sostenere reazioni di dry reforming del metano per la produzione di idrogeno.

Consolidata è inoltre la collaborazione tra i proponenti ed il comparto industriale locale (impianto di Bioenergia Trentino, impianti di depurazione delle acque reflue siti presso il territorio trentino) [19,20,21,22].

Mappatura attività e risultati ottenuti ad oggi

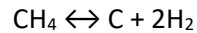
Produrre idrogeno è l'obiettivo generale del progetto ed in questa parte si intende partire da miscele gassose (biometano e biogas) ottenute da materiali organici.

L'idrogeno viene oggi prodotto per il 95% via reazione di *steam reforming* di combustibili fossili, in primis di metano:



Il processo produce CO₂ e, laddove tale CO₂ venga dispersa nell'ambiente, lo steam reforming produce "idrogeno grigio". Qualora invece la CO₂ venga sottoposta ad un processo di *carbon capture and storage* (CCS), lo steam reforming produce "idrogeno blu". Produrre "idrogeno verde" significa produrlo senza produzione alcuna di CO₂, e la strada tracciata a livello mondiale è quella di produrre idrogeno verde dalla elettrolisi dell'acqua (2H₂O ↔ O₂ + 2H₂), alimentando l'elettrolizzatore con energia elettrica rinnovabile (da solare o eolico in particolare). Siccome però questa strada sarà lunga da percorrere, si lavora a livello di ricerca internazionale anche nella direzione di produrre idrogeno da metano. Tra gli altri, anche il nostro premio Nobel C. Rubbia si è occupato di questo processo [23]. L'idea è che, fintanto che la produzione di H₂ per via elettrochimica non sarà sostenibile economicamente, si possa ancora utilizzare il gas naturale (metano) per produrre dal medesimo idrogeno, senza però produrre contestualmente CO₂ come invece si fa

oggi - vedasi reazione di steam reforming del metano di cui sopra. La reazione di interesse è dunque quella del cracking del metano:



Tale reazione si può condurre essenzialmente in tre modi [24,25,26,27,28]:

- Cracking termico non catalizzato: si opera a temperature dell'ordine dei 1000-1200 °C;
- Cracking termico catalitico: si opera a temperature dell'ordine dei 550-750 °C;
- Cracking con plasma (o cracking assistito da scariche elettriche).

Esiste inoltre la possibilità di utilizzare un ambiente di reazione rappresentato da una fase liquida – metalli allo stato fuso ad esempio. Il cracking termico sarebbe da sviluppare congiuntamente all'utilizzo dell'energia solare termica per sostenere la reazione [24], cosa comunque auspicabile anche laddove si optasse per il cracking termico catalitico. Il cracking con plasma si avvale, invece, di scariche elettriche e dunque dell'utilizzo di energia elettrica, eventualmente rinnovabile.

Il cracking termico catalitico soffre dell'inattivazione del catalizzatore laddove lo stesso sia rappresentato da una superficie metallica (il carbone C prodotto della reazione tende naturalmente a depositarsi sul catalizzatore), mentre l'adozione di un catalizzatore già di suo a base di carbonio (*carbon black* o carbone attivo) sembra essere una soluzione potenzialmente migliore. Il cracking con scariche elettriche è un'alternativa che sfrutta le alte densità di energia prodotte in un volume limitato del reattore dalla scarica per promuovere la dissociazione del metano, evitando in tal modo di dover riscaldare a temperature elevate la totalità dell'apparato.

È interessante come sia in fase di avviamento in U.S. il primo impianto al mondo a scala industriale che operi con la tecnologia del cracking del metano per produrre H₂ e *carbon black* [<https://monolith-corp.com/>]. Anche a livello europeo sono presenti tentativi analoghi di prototipazione [<https://plenesys.com/>].

L'idea del progetto H2@TN è dunque quella di inserirsi in un filone di ricerca che nasce per proporre soluzioni che permettano di produrre idrogeno nella fase di transizione energetica, a partire da biogas ottenuto da materiali organici (biomasse), investigando il processo di cracking termico assistito da scariche elettriche. Questo trova ragione nel fatto che la digestione anaerobica con produzione di biogas/biometano rimarrà comunque la *best available technique* (BAT) per trattare i rifiuti organici anche nel futuro.

Attività previste

Il progetto intende partire da una accurata analisi delle tecnologie di cracking e di dry reforming disponibili nel panorama scientifico e tecnologico mondiale, analizzando pregi e difetti delle varie opzioni: cracking termico non catalizzato, cracking termico catalitico con i diversi catalizzatori a disposizione (metallici ovvero carboniosi), cracking con plasma, dry reforming con CO₂.

A valle di questa analisi si procederà ad un approccio sperimentale volto a mettere in sinergia il cracking termico e quello al plasma. L'idea è quella di assistere il cracking termico con scariche elettriche che favoriscano la dissociazione del metano con efficienze energetiche e selettività più elevate rispetto a un processo puramente termico.

I risultati sperimentali raggiunti operando a livello di laboratorio permetteranno poi di progettare uno scale-up del processo di cracking che preveda di utilizzare il biogas/biometano prodotto localmente. Laddove i processi di cracking o reforming prevedessero l'uso delle alte temperature, lo scale-up prevedrà l'utilizzo dell'energia solare termica per sostenere il processo, in modo che il medesimo possa essere, negli auspici, a zero (più realisticamente, ridottissimo) consumo di energia e carbon negative.

Obiettivi

1. Analisi critica delle tecniche di cracking di biogas e biometano e acquisizione di avanzate competenze specifiche sui medesimi processi.

2. Progettazione e realizzazione di un reattore prototipale (a scala di laboratorio) per effettuare cracking di biogas e biometano.

3. Esecuzione di prove sperimentali di cracking con analisi dei prodotti: carbonio solido (per uso in altri settori: gomme, inchiostri...) e fase gassosa (si misurerà, in particolare, la composizione in H₂ e idrocarburi leggeri: C1, C2, C3). L'esecuzione delle prove sperimentali permetterà di testare l'operatività dell'apparato nel tempo, evidenziando le problematiche di gestione dell'apparato medesimo cui si cercherà di porre rimedio.

4. Sviluppo di scenari di utilizzo delle tecnologie di cracking di biogas/biometano nel contesto trentino (eventualmente supportato da energia solare termica e/o energia elettrica prodotta da fotovoltaico laddove l'impianto prevedesse l'utilizzo del plasma) in considerazione delle attività industriali presenti nel medesimo contesto.

Oltre a quanto sopra, il progetto permetterà l'acquisizione di competenze, anche da trasferire al comparto industriale locale, su un tema fondamentale quale è la decarbonizzazione dell'energia per far fronte al riscaldamento globale. Il progetto rappresenta uno step importante per una potenziale produzione di idrogeno da fonti rinnovabili (rifiuti in particolare) prodotte localmente a livello urbano, agro-industriale, forestale e zootecnico.

A3. Producing hydrogen from organic materials

Responsible: Prof. Luca Fiori (UNITN)

Participants: Professors and researchers of UNITN (DICAM and Physics) and FBK

This activity foresees a joint exploration between UNITN and FBK of the conversion processes of biomass into hydrogen. In particular, the project will focus on the last phase of these processes, i.e. on the hydrogen production step starting from biogas and biomethane obtained from residual biomass waste via anaerobic digestion.

Anaerobic digestion processes make it possible to produce biogas (mainly composed of CH₄ and CO₂), which is then converted into hydrogen through thermochemical processes, starting from residual biomass such as the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW), greenery from urban and forestry maintenance, sewage sludge, livestock manure. The first step (from biomass to biogas/biomethane) is now consolidated at a scientific and technological level and already sees a significant industrial presence in the Trentino area, with the Bioenergia Trentino plant (which transforms OFMSW and greenery into biogas/biomethane), located in Cadino, and those that treat urban waste water (such as the treatment plant in Trento North managed by the PAT - Autonomous Province of Trento – and the one in Rovereto managed by the IBT Group). Looking ahead, moreover, there will be the "Trento 3" waste water treatment plant currently in an advanced stage of construction. The objective of the project is therefore to create the basis for a potential upgrade of existing plants, so that they can produce H₂ starting from the residual waste biomass mentioned above.

The project will provide for the systemization of the skills present in UNITN and in FBK.

A3a. Hydrogen production from biogas/biomethane resulting from biomass conversion.

Skill mapping

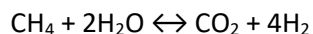
The proponents have consolidated expertise in biomass conversion thermochemical processes [9,10,11,12], plasma-catalysis for gas conversion [13,14,15,16,17,18], and gaseous phase chemical processes with plasma, capable of supporting methane dry reforming reactions to produce hydrogen.

Furthermore, the collaboration between the proponents and the local industrial sector (Bioenergia Trentino plant, wastewater treatment plants located in the Trentino area) is consolidated [19,20,21,22].

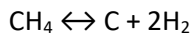
Mapping of activities and results obtained to date

Producing hydrogen is the general objective of the project and in this part we intend to start from gaseous mixtures (biomethane and biogas) obtained from organic materials.

Today, 95% of hydrogen is produced via *steam reforming* of fossil fuels, primarily methane:



The process produces CO₂ and, where this CO₂ is released into the environment, steam reforming produces "grey hydrogen". If, conversely, the CO₂ is subjected to a *carbon capture and sequestration* (CCS) process, steam reforming produces "blue hydrogen". Producing "green hydrogen" means producing it without producing any CO₂, and the path traced worldwide is to produce green hydrogen from the electrolysis of water ($2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2$), powering the electrolyser with renewable electricity (solar or wind in particular). However, since this road will be long to travel, international research is also being carried out in the direction of producing hydrogen from methane. Among others, our Nobel prize C. Rubbia has also dealt with this process [23]. The idea is that, as long as the production of H₂ by electrochemical means is not economically sustainable, natural gas (methane) can still be used to produce hydrogen, without simultaneously producing CO₂ as is done today - see the above reaction of methane steam reforming. The reaction of interest is therefore the methane cracking:



This reaction can be carried out essentially in three ways [24,25,26,27,28]:

- Non-catalyzed thermal cracking: it operates at temperatures of the order of 1000-1200 °C;
- Catalytic thermal cracking: it operates at temperatures of the order of 550-750 °C;
- Plasma cracking (or electric shock assisted cracking).

There is also the possibility of using a reaction environment represented by a liquid phase – e.g. metals in the molten state. Thermal cracking should be developed jointly with the use of solar thermal energy to support the reaction [24], which is desirable even in the case of catalytic thermal cracking. Plasma cracking, conversely, makes use of electric discharges and therefore of the use of possibly renewable electricity.

Catalytic thermal cracking suffers from the inactivation of the catalyst where the same is represented by a metallic surface (the carbon C produced by the reaction naturally tends to deposit on the catalyst), while the adoption of a catalyst already carbon-based (*carbon black* or activated carbon) appears to be a potentially better solution. Cracking with electric discharges is an alternative that exploits the high energy densities produced in a limited volume of the reactor by the discharge to promote the dissociation of the methane, thus avoiding the need to heat the entire apparatus to high temperatures.

It's interesting how it's starting up in the U.S. the first plant in the world on an industrial scale that operates with methane cracking technology to produce H₂ and *carbon black* [<https://monolith-corp.com/>]. Similar attempts at prototyping are also present at the European level [<https://plenesys.com/>].

The idea of the H₂@TN project is therefore to fit into a line of research that was born to propose solutions that make it possible to produce hydrogen in the energy transition phase, starting from biogas obtained from organic materials (biomass), investigating the process of electric shock assisted thermal cracking. This is justified by the fact that anaerobic digestion with biogas/biomethane production will still remain the *best available technique* (BAT) for treating organic waste also in the future.

Planned activities

The project intends to start from an accurate analysis of the cracking and dry reforming technologies available in the world scientific and technological panorama, analyzing the strengths and weaknesses of the various

options: non-catalyzed thermal cracking, catalytic thermal cracking with the different catalysts available (metallic or carbonaceous), plasma cracking, CO₂ dry reforming.

Following this analysis, an experimental approach will be carried out aimed at putting thermal and plasma cracking in synergy. The idea is to assist thermal cracking with electrical discharges that favor the dissociation of methane with higher energy efficiencies and selectivity than a purely thermal process.

The experimental results achieved by operating at the laboratory level will then make it possible to design a scale-up of the cracking process which envisages the use of locally produced biogas/biomethane. Where cracking or reforming processes involve the use of high temperatures, the scale-up will involve the use of solar thermal energy to sustain the process, so that the same can be, auspiciously, zero (more realistically, very low) energy consumption and carbon negative.

Objectives

1. Critical analysis of biogas and biomethane cracking techniques and acquisition of advanced specific skills on the same processes.
2. Design and construction of a prototype reactor (laboratory scale) for biogas and biomethane cracking. The choice of location for the reactor will be made jointly by the working groups involved.
3. Carrying out of experimental cracking tests with analysis of the products: solid carbon (for use in other sectors: rubber, inks...) and gaseous phase (in particular, the composition in H₂ and light hydrocarbons will be measured: C1, C2, C3). The execution of the experimental tests will make it possible to test the operation of the apparatus over time, highlighting the management problems of the apparatus itself which we will try to remedy.
4. Development of scenarios for the use of biogas/biomethane cracking technologies in the Trentino context (possibly supported by solar thermal energy and/or electricity produced by photovoltaics where the plant envisages the use of plasma) in consideration of the industrial activities present in the same context.

In addition to the above, the project will allow the acquisition of skills, also to be transferred to the local industrial sector, on a fundamental issue such as the decarbonisation of energy to cope with global warming. The project represents an important step for the potential production of hydrogen from renewable sources (waste in particular) produced locally at an urban, agro-industrial, forestry and zootechnical level.

Bibliografia/References

[9] G. Ischia, M. Cutillo, G. Guella, N. Bazzanella, M. Cazzanelli, M. Orlandi, A. Miotello, L. Fiori, *Hydrothermal carbonization of glucose: Secondary char properties, reaction pathways, and kinetics*, Chemical Engineering Journal, 449 (2022) 137827; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137827>

[10] G. Ischia, L. Fiori, *Hydrothermal carbonization of organic waste and biomass: a review on process, reactor, and plant modeling*, Waste and Biomass Valorization, 12 (2021) 2797-2824 <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01255-3>

[11] M. Lucian, M. Volpe, F. Merzari, D. Wüst, A. Kruse, G. Andreottola, L. Fiori, *Hydrothermal carbonization coupled with anaerobic digestion for the valorization of the organic fraction of municipal solid waste*, Bioresource Technology, 314 (2020) 123734 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123734>

[12] L. Fiori, M. Valbusa, D. Castello, *Supercritical water gasification of biomass for H₂ production: Process design*, Bioresource Technology 121 (2012) 139-147. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.116>

- [13] Scarduelli G., Guella G., Ascenzi D. and Tosi P. *Synthesis of liquid organic compounds from CH₄ and CO₂ in a dielectric barrier discharge operating at atmospheric pressure*, Plasma Processes and Polymers, 8 (2011) 25 <https://doi.org/10.1002/ppap.201000044>
- [14] Martini L.M., Dilecce G., Guella G., Maranzana A., Tonachini G. and Tosi P. *Oxidation of CH₄ by CO₂ in a dielectric barrier discharge*, Chemical Physics Letters 593 (2014) 55 <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.12.069>
- [15] Scapinello M., Martini L.M., Dilecce G. and Tosi P. *Conversion of CH₄/CO₂ by a nanosecond repetitively pulsed discharge*, Journal of Physics D: Applied Physics 49 (2016) 075602 <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/7/075602>
- [16] Montesano C., Faedda M., Martini L.M., Dilecce G. and Tosi P. *CH₄ reforming with CO₂ in a nanosecond pulsed discharge, The importance of the pulse sequence*. Journal of CO₂ Utilization 49 (2021) 101556 <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101556>
- [17] Delikonstantis E., Scapinello M., Singh V., Poelman H., Montesano C., Martini L.M., Tosi P., Marin G. B., Van Geem K. M., Galvita V. V. and Georgios D. *Exceeding Equilibrium CO₂ Conversion by Plasma-Assisted Chemical Looping*, ACS Energy Letters 7 (2022) 1896 <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.2c00632>
- [18] Zhang L., Heijkers S., Wang W., Martini L.M., Tosi P., Yang D., Fang Z. and Bogaerts A. *Dry reforming of methane in a nanosecond repetitively pulsed discharge: Chemical kinetics modeling*, Plasma Sources Science and Technology 31 (2022) 055014 <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac6bbc>
- [19] D. Scrinzi, D. Bona, A. Denaro, S. Silvestri, G. Andreottola, L. Fiori, *Hydrochar and hydrochar co-compost from OFMSW digestate for soil application: 1. Production and chemical characterization*, Journal of Environmental Management, 309 (2022) 114688. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114688>
- [20] Ischia, L. Fiori, L. Gao, J.L. Goldfarb, *Valorizing municipal solid waste via integrating hydrothermal carbonization and downstream extraction for biofuel production*, Journal of Cleaner Production, 289 (2021) 125781 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125781>
- [21] R. Ferrentino, F. Merzari, L. Fiori, G. Andreottola, *Coupling hydrothermal carbonization with anaerobic digestion for sewage sludge treatment: influence of HTC liquor and hydrochar on biomethane production*, Energies, 13 (2020) 6262 <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/23/6262>
- [22] F. Merzari, J. Goldfarb, G. Andreottola, T. Mimmo, M. Volpe, L. Fiori, *Hydrothermal carbonization as a strategy for sewage sludge management: Influence of process withdrawal point on hydrochar properties*, Energies 13 (2020) 2890 <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/11/2890>
- [23] A. Abanades, C. Rubbia, D. Salmieri, *Thermal cracking of methane into Hydrogen for a CO₂-free utilization of natural gas*, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 8491 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.138>
- [24] A. Banu, Y. Bicer, *Review on CO_x-free hydrogen from methane cracking: Catalysts, solar energy integration and applications*, Energy Conversion and Management: X 12 (2021) 100117 <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100117>
- [25] M. Msheik, S.n Rodat, S. Abanades, *Methane Cracking for Hydrogen Production: A Review of Catalytic and Molten Media Pyrolysis*, Energies 14 (2021) 3107 <https://doi.org/10.3390/en14113107>
- [26] G. Chen, X. Tu, G. Homm, A. Weidenkaff, *Plasma pyrolysis for a sustainable hydrogen economy*, Nature Reviews Materials 7 (2022) 333 <https://doi.org/10.1038/s41578-022-00439-8>
- [27] M. Hamdan, L. Halawy, N.A.K. Aramouni, M.N. Ahmad, J. Zeaiter, *Analytical review of the catalytic cracking of methane*, Fuel 324 (2022) 124455 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124455>
- [28] M. Yousefi, S. Donne, *Technical challenges for developing thermal methane cracking in small or medium scales to produce pure hydrogen - A review*, International Journal of Hydrogen Energy 47 (2022) 699 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.100>