PIANO TRIENNALE DI REALIZZAZIONE 2019-21 - RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE
Progetti di ricerca di cui all'art. 10 comma 2, lettera a) del decreto 26 gennaio 2000

AFFIDATARIO 1

Tema - Titolo del progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e
relative interfacce con le reti

Durata: 36 mesi

Semestre n. 5 – Periodo attività: 01/01/2021 – 01/07/2021

ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:

Il progetto è organizzato in tre diversi WP (**WP1 Accumulo Elettrochimico, WP2 Accumulo Termico, WP3 Power to Gas**), ognuno dei quali è focalizzato su una tecnologia specifica di accumulo energetico.

WP1

Le attività di ricerca e sviluppo sono proseguite con regolarità nella terza annualità.

Per le batterie Li-ione:

- è proseguita la preparazione di materiali catodici "Li-rich" ed in generale con formulazioni elettrodiche più stabili e ad elevato potenziale;
- sono stati preparati materiali anodici a base di nanofili di Si, Si su carbone nano-strutturato e MgH₂;
- è stata studiata la funzionalizzazione dei substrati con Cu o Sn. Sono stati sintetizzati hard carbon preparati a partire da scarti vegetali e anodi compositi a base di SnO₂ e Si;
- Per ciò che concerne l'elettrolita sono state studiate e sviluppate formulazioni contenenti liquidi ionici e sono state realizzate e caratterizzate membrane polimeriche elettrofilate, come separatori.

Per le batterie sodio-ione:

- sono stati condotti studi fondamentali utilizzando metodi ab initio DFT+U-(D3BJ) e valutate le energie di formazione, procedendo poi all'ottimizzazione della sintesi del materiale catodico;
- come anodi sono stati selezionati degli hard carbon e compositi con SnO₂ e Fe₃O₄. È stato completato lo studio dei fenomeni di inserzione degli ioni alcalini nei materiali anodici a base di TiO₂ e ZnMn₂O₄;
- come elettroliti per questa tipologia di batterie sono stati ottimizzati sistemi fotoreticolati e preparate soluzioni elettrolitiche a diverse concentrazioni di elettrolita. È stata inoltre effettuata la caratterizzazione di formulazioni elettrolitiche a conduzione per ioni sodio ottenute a partire dai liquidi ionici.

Per le batterie LiS e Li-aria sono stati condotti studi sulla protezione del litio arrivando a realizzare una batteria litio-zolfo da 500 mAh.

L'attività di manufacturing ha visto anche la produzione di inchiostri per la stampa rotocalco, la preparazione di elettrodi utilizzando acqua come fluido di processo e la sintesi massiva del materiale elettrodico. Con riferimento agli aspetti più di sistema, è stato realizzato e testato un modulo di seconda vita accoppiato con il BMS ed è stata definita una logica di controllo per eseguire i processi di ricarica di auto da fonti rinnovabili. Sono state condotte le consuete attività di disseminazione, attraverso la partecipazione alle reti internazionali sul tema delle batterie e dell'accumulo di energia, come IEA-ES e EERA-JP-ES.

WP2

Nell'ambito dell'accumulo termico con moduli cementizi, ENEA ha definito le procedure per le prove sperimentali tramite l'apparecchiatura Solteca-Air ed effettuato le analisi FEM previsionali a supporto delle stesse prove per i mix-design sviluppati e caratterizzati. Ha inoltre progettato tre elementi di accumulo, chiamati TES-SH02, con i differenti materiali (mescola cementizia base, con 5 e 10 wt% di PCM) la cui realizzazione è in corso presso la ditta Cipiccia Calcestruzzi. Infine, è stata effettuata la progettazione di massima di un sistema di accumulo termico modulare costituito da più elementi base di accumulo termico connessi in serie e parallelo e la valutazione dei costi associati ad un singolo elemento base ed al sistema progettato.

UNIPG ha iniziato la valutazione dell'impatto ambientale dei sistemi modulari attivi realizzato da ENEA, tramite la creazione dei modelli inerenti alla produzione dei cementi costituenti la matrice del sistema di accumulo, delle parti metalliche contenute nel modulo e del singolo modulo stesso nel suo complesso.

Per quanto riguarda la produzione del cemento, sono stati creati da zero i modelli di produzione, secondo il cosiddetto approccio "dalla culla all'uscita dall'impianto di produzione" ("Cradle to gate"), dei vari costituenti principali

UNIPD sta sviluppando un codice di calcolo a parametri concentrati, in grado di effettuare l'analisi termica ed energetica nel tempo del sistema di accumulo cementizio a forma di parallelepipedo. Tale codice di calcolo sarà confrontato con i rilievi sperimentali già disponibili e rende possibile la stima dei parametri energetici e di gestione, derivanti da diverse configurazioni del sistema.

Nell'ambito dell'accumulo termico con materiali a cambiamento di fase è stato effettuato da ENEA il controllo e supporto per la realizzazione di un prototipo ottimizzato di accumulo termico modulare a calore latente da sottoporre nel secondo semestre ad una completa caratterizzazione termica utilizzando l'impianto sperimentale denominato Solteca3, nonché l'impostazione delle procedure sperimentali da condurre per la caratterizzazione di esso. Infine, è stata studiata ed eseguita la progettazione di massima di un sistema di accumulo termico modulare costituito da più elementi base di accumulo termico connessi in serie e parallelo, corredato da un'analisi dei costi relativa ai singoli elementi base ed al sistema stesso.

PolIBA ha analizzato la fenomenologia fisica del processo sia di carica che di scarica del modulo di accumulo termico a cambiamento di fase con l'obiettivo di sviluppare un modello predittivo semplificato del modulo di accumulo sia in fase di carica che in fase di scarica.

UNIBA ha iniziato l'analisi tecnico-economica di accumulo termico a cambiamento di fase su 2 casi di studio nel settore alimentare, ha preparato il codice software per la simulazione del funzionamento dei cogeneratori ed ha impostato il bilancio energetico ed economico per il calcolo dei flussi di cassa su base oraria e con riferimento ai casi di studio individuati.

Nell'ambito dell'accumulo termochimico, ENEA ha studiato e sperimentato diversi processi di produzione delle polveri pellettizzate di carbonato di calcio/mayenite di dimensioni comprese tra 0.5-2 mm, compatibili con le dimensioni caratteristiche del reattore in Inconel progettato e realizzato nell'ambito della LA2.10. Parallelamente UniRoma1 ha migliorato il modello del sistema di accumulo per il funzionamento nella fase di carbonatazione, ha valutato i parametri integrali di performance, in particolare dell'energia recuperata nella fase di scarica ed ha impostato il modello cinetico per la fase di calcinazione. Sono proseguite le attività di divulgazione attraverso partecipazione ad ExCO meeting dell'IEA Energy Storage TCP, a Congressi (EnerStock 2021 in particolare), nonché preparazione e pubblicazione di articoli su riviste internazionali.

WP3

Le tematiche trattate si riferiscono alle tecnologie Power-to-Gas/Liquid (P2G/L), all'integrazione di tali tecnologie con sistemi di generazione elettrica innovativi e alla produzione di idrogeno rinnovabile.

Relativamente alle tecnologie P2G/L, è stato concluso lo studio economico di alcune configurazioni P2G in applicazioni specifiche (industria Hard to Abete e Hydrogen Refuelling Station) ed effettuato un confronto con altre tecnologie di accumulo. Avviata la costruzione dell'impianto prototipale P2G, allestite le aree idonee per il suo collocamento ed avviate le pratiche di sicurezza; è stato collaudato l'elettrolizzatore di tipologia alcalina di taglia 25 kWe, testandone l'esercizio in differenti condizioni operative di temperatura e di pressione. Con riferimento alla bio-metanazione in-situ sono state condotte prove che hanno confermato i risultati raggiunti nel II semestre 2020 impiegando la nuova configurazione GSTR (Gas Stirred Tank Reactor):

l'ottimizzazione del processo e l'aggiunta di idrogeno hanno portato ad un incremento della produzione di metano con una percentuale media nel biogas del 78%.

È proseguito lo studio sulla disidratazione del metanolo con catalizzatori silicoalluminati: non essendo ancora stato consegnato il nuovo impianto per eseguire test ad alta pressione, nel primo semestre 2021 sono proseguite le attività di revisione di alcuni dati raccolti precedentemente e quelle di sintesi one through del DME da CO₂ e H₂ operando ad una pressione massima di 20 bar.

Relativamente alle attività sulla fuel-flexibility, e più in particolare sull'impianto AGATUR, le attività sono state focalizzate sulla predisposizione della logica di controllo per la gestione del flusso di idrogeno da inviare al combustore della macchina e sono state risolte numerose problematiche legate alla gestione dei segnali per il controllo delle valvole di regolazione del combustibile. Sono anche state effettuate simulazioni numeriche di tipo RANS del combustore ARI 100 T2, uno dei due disponibili per la turbina TURBEC di AGATUR: dopo aver verificato che gli ugelli fossero in grado di smaltire la maggiore portata volumetrica dovuta all'aggiunta di idrogeno, si è studiato il comportamento del combustore al variare del tenore di H₂ (0-20 %) nella miscela combustibile H₂/CH₄ in condizioni di alimentazione statiche. Relativamente alle attività su ROMULUS, i dati operativi delle prove effettuate sono stati trasferiti al gruppo di simulazione numerica che si occuperà di eseguire una simulazione LES del bruciatore.

Per ciò che concerne il sistema ibrido di generazione elettrica a CO₂ supercritica e accumulo termico sono stati ridefiniti i punti operativi del sistema: nominale, picco, minimo e accumulo. Sono in corso calcoli che consentiranno di definire le condizioni termodinamiche di esercizio di ciascun punto, e quindi definire le curve di carico del turbo-gruppo.

Per quanto riguarda la produzione di idrogeno da fonte rinnovabile, sono state completate le attività previste per il 2020 e, in parallelo, sono state avviate le attività conclusive del triennio, volte a realizzare e testare su scala di laboratorio e in condizioni rilevanti di esercizio i sistemi/step chiave dei processi studiati nelle due annualità precedenti.

Con riferimento alle attività di disseminazione la pandemia ha continuato ad influenzare la partecipazione ad eventi e conferenze internazionali: come per il 2020, si sono avute diverse iniziative virtuali (webinar e workshop tematici, congressi), e ridotte partecipazioni in presenza ad eventi nazionali.

Nell'ambito della collaborazione ENEA/SNAM, si sono tenute diverse riunioni organizzative e tecniche sui temi del P2G e della fuel-flexibility nelle turbine a gas, che hanno visto anche il coinvolgimento di Baker-Hughes: alcuni dati operativi relativi all'esercizio di impianti reali alimentati con miscele di gas naturale ed idrogeno sono stati consegnati ad ENEA per analizzarli. L'esperienza accumulata negli anni in ambito Accordi di Programma sullo sviluppo di cicli turbogas a CO₂ supercritica ha portato all'ottenimento di un finanziamento Europeo in ambito H2020 su Waste Heat Recovery, avviato a metà giugno 2021.

ATTIVITA' SVOLTE	
AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE, RISULTATI CONSEGUITI E RICADUTE SUL SETTORE PRODUTTIVO
ENEA	<p>WP1 LA 1.27. Nel primo semestre del 2021, l'attività sperimentale si è focalizzata principalmente sul caratterizzare ulteriormente il materiale catodico privo di cobalto e a basso contenuto di nichel (Li1.25Mn0.625Ni0.125O2) sviluppato nel 2020. Nello specifico, sono state fatte misure di:</p> <ul style="list-style-type: none"> - spettroscopia Raman e misure di diffrazione di raggi x (al sincrotrone ELETTRA) e i dati analizzati mediante raffinamento Rietveld, in modo da valutarne le caratteristiche strutturali sia a lungo che a corto raggio. - spettroscopia fotoelettronica a raggi x (XPS) e spettroscopia di assorbimento nella regione XANES (sincrotrone ELETTRA) per valutare gli stati di ossidazione dei metalli presenti nella struttura, sia a livello di bulk che superficiale.

- voltammetrie cicliche per identificare i processi elettrochimici.
- misure XRD in operando per studiare l'evoluzione strutturale del materiale durante il primo ciclo di carica/scarica.
- misure ex-situ XRD, Raman e FE-SEM su elettrodi post-mortem per verificarne l'integrità dopo lunghi cicli di carica/scarica.

LA1.28. Nel corso della terza annualità sono stati preparati elettrodi anodici con dimensioni e caratteristiche idonee all'impiego in batterie a bottone (coin cells) e sono stati caratterizzati in cella. Come già riportato nei rapporti precedenti sono state sviluppate due famiglie di materiali ottenute per deposizione fisica da fase vapore (cracking del metano) di carbon nanowalls (CNW) su substrati di Carbon Paper (CP).

LA1.29. E' stato analizzato il comportamento elettrochimico tramite ciclazioni galvanostatiche del catodo di formula $\text{Na}_{0.84}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ a diverse finestre di voltaggio: 2.1V-4.1V, 2.1V-4.3V, 2.1V-4.5V, 1.5V-4.1V, 1.5V-4.3V. In tutte le condizioni testate il catodo esaminato manifesta valori di capacità in linea con quelli riportati in letteratura per catodi di composizione simile (140 mah/g per il catodo testato nell'intervallo 1.5V-4.5V). Tuttavia, sono stati riscontrati problemi nell'analisi sulla stabilità ciclica in quanto la crescita dendritica del sodio all'anodo dopo un relativamente breve numero di cicli cortocircuita la cella. E' necessario quindi investigare additivi all'elettrolita che riescano ad inibire la crescita dendritica del sodio.

LA1.30: Elettrodi a base di nanofili di silicio sono stati prodotti mediante tecnica CVD su supporti di carbon paper. Sono stati confermati i parametri operativi di crescita citati nell'ultimo report. Gli elettrodi sono stati impiegati per il completamento della caratterizzazione elettrochimica allo scopo di conoscere la stabilità delle ciclazioni galvanostatiche a differenti regimi di corrente. È stato variato anche il cutoff anodico, verificando in ogni caso il contributo del carbon paper alla capacità erogata. In conseguenza sono state eseguite le seguenti misure

- CG a densità corrente pari a C/5 nell'intervallo 0.005-0.9V
- CG a densità corrente pari a C/5 nell'intervallo 0.07-0.9V
- CG a densità corrente pari a C/5 nell'intervallo 0.1-1.0V
- CG a densità corrente pari a 1C nell'intervallo 0.005-0.9V
- CG a densità corrente pari a 1C nell'intervallo 0.07-0.9V
- CG a densità corrente pari a 1C nell'intervallo 0.1-1.0V

In parallelo sono state eseguite analisi morfologiche post mortem su elettrodi ciclanti a C/20 nell'intervallo di potenziale 0.07-0.9V, da confrontare con precedenti analisi condotte su nanofili soggetti ad alligazione profonda e ciclanti nell'intervallo 0.005-0.9V.

LA1.31. L'attività del primo semestre 2021 dell'attività "Idruri metallici come materiale anodico per batterie litio-ione", all'interno del Progetto 1.2 "Accumulo elettrochimico", ha previsto ulteriori test focalizzati alla preparazione di anodi partendo da idruri metallici. Come già riportato nella precedente relazione l'attività del 2021 verrà incentrata sull'ottenimento di una maggiore stabilità dell'anodo al ciclaggio e di una maggiore riproducibilità delle misure oltre che al contenimento della riduzione della capacità con il numero dei cicli. A tal fine sono state effettuate ulteriori prove di macinazione di idruro di magnesio sia con che senza carbonio al fine di individuare una condizione ottimale di preparazione e sono state valutate ulteriori approcci al fine di migliorare la cinetica di ciclaggio. I campioni prodotti sono stati caratterizzati dal punto di vista microstrutturale e morfologico e sono state effettuate ulteriori prove di ciclaggio in cella.

LA1.32. Nel corso del primo semestre 2021 sono state prodotte 10 membrane elettrofilate meccanicamente stabili a base di una miscela dei polimeri poli-caprolattone (PCL) e poliacrilonitrile (PAN) a differenti concentrazioni. Le membrane prodotte mediante il processo di elettrospinning mostrano uno spessore compreso tra 50 e 400 micron ed hanno dimensioni di circa 0.5 metri quadrati. Per ogni combinazione di polimeri sono stati prodotti tre diversi campioni in condizione di umidità relativa controllata al 40 %. Al fine di valutare l'applicazione pratica di tali membrane a base di PAN-PCL come separatori per le batterie litio-ione e al sodio, sono state effettuate le analisi sia di tipo elettrochimico che di stabilità termica. E' stata poi effettuata un'analisi statistica che ha permesso di stabilire correlazioni quali-quantitative per la funzione microstruttura-funzione.

LA1.33: Le attività relative alla linea di attività su elettroliti per batterie sodio-ione, eseguite durante il primo semestre dell'annualità 2021, sono state focalizzate sullo studio della stabilità elettrochimica (sia anodica che catodica) degli elettroliti sintetizzati mediante misure voltammetriche (lineari e cicliche). Differenti elettrodi di lavoro sono stati investigati. Parimenti, è stato studiato l'effetto dovuto alla presenza di umidità sulla stabilità anodica. Queste investigazioni, anche in base ai risultati ottenuti nel corso delle precedenti annualità, hanno permesso di selezionare i liquidi ionici EMIFSI e N1114FSI per lo studio riguardo la compatibilità con anodi hard-carbon e catodi NaMnO_2 ad intercalazione per ioni sodio (oggetto delle attività del secondo semestre).

LA1.34. Le conoscenze e le competenze acquisite durante il precedente periodo hanno consentito l'ottimizzazione degli inchiostri prodotti e, di conseguenza, degli stati elettrodi stampati. In particolare, lo strato catodico è stato prodotto massimizzando il carico di materiale attivo, anche grazie all'uso di tecniche di miscelazione e disgregazione, che hanno consentito la sovrapposizione di un alto numero di strati senza inficiare la qualità di stampa. Di conseguenza, è stato prodotto un anodo ottimizzato, bilanciando il carico di materiale attivo con quello del catodo ottimizzato, la cui qualità di stampa è stata migliorata diminuendo la percentuale di secco nell'inchiostro.

LA1.35. Basandosi su quanto appreso in precedenza, in questo semestre è stata affrontata la realizzazione di una batteria bipolare da 200 mAh e di una da 500 mAh. Innanzitutto, è stata preparata la miscela zolfo carbone necessaria per la realizzazione di elettrodi per batterie litio-zolfo. La miscela è stata quindi utilizzata per la realizzazione delle stese elettrodiche. Da una delle stese è stato ritagliato un elettrodo circolare da 1.0 cm di diametro che è stato testato in una coin cell per valutare le proprietà elettrochimiche della stesa.

LA1.36. Nel primo semestre dell'ultimo anno del AdP 2019-2021 si è effettuato lo studio per lo scale-up del processo di sintesi del materiale catodico a base Na sintetizzato nel secondo anno ($\text{NaLi}_0,2\text{Ni}_0,25\text{Mn}_0,75\text{O}_2$). Ogni passaggio di sintesi, caratterizzata fondamentalmente da una miscelazione a temperatura costante e da un trattamento termico ad alte temperature, è stato analizzato per individuarne le criticità e la strumentazione necessaria ad ottenere un prodotto di qualità nella quantità di un kg. Lo studio dello scale-up è stato accompagnato da una caratterizzazione chimico-fisico (X-Ray, IPC) ed elettrochimica per valutare la corrispondenza dei parametri del materiale, ottenuto con sintesi a quantità crescenti, con quelli elencati nella scheda tecnica di riferimento del prodotto di benchmark.

LA1.37. L'attività del primo semestre è stata incentrata sulla realizzazione di pouch cell LiFePO_4 / Grafite con elettrodi con un'area di circa 26 cm² area ricavati con inchiostri ottenuti usando l'acqua come solvente. Poiché i primi test elettrochimici hanno

evidenziato una forte resistenza interna al trasferimento di carica, il lavoro si è focalizzato sul ridurre la resistenza interna delle pouch cell ottimizzando la procedura di assemblaggio delle componenti, migliorando l'adesione tra gli elettrodi e la disponibilità di elettrolita.

LA1.38. Sono state selezionate le celle per la realizzazione di tre moduli batteria "second life". Le celle sono state sottoposte ad un test preliminare (raggruppandole a gruppi di quattro con un collegamento in parallelo) per verificarne le caratteristiche di omogeneità. Dopo aver selezionato le celle, sono iniziati i test specifici che prevedono la caratterizzazione di celle singole (quindi non più a gruppi di quattro celle) per verificare le loro prestazioni di capacità e resistenza interna. Si è acquisito il materiale necessario per la costruzione meccanica del contenitore.

LA1.39. Nel corso del semestre di progetto, sono state condotte le consuete attività di monitoraggio e partecipazione alle reti interazionali su batterie e accumulo di energia. Nell'ambito dell'attività all'interno di ETIP Batteries Europe si è lavorato alla stesura e revisione delle roadmap dei diversi segmenti della catena del valore delle batterie e ad un documento sulle metodologie di reporting. Data la crisi Covid19 non si è potuto partecipare a congressi e conferenze.

WP2

LA2.12. Definizione delle procedure di prova. Effettuate analisi FEM previsionali a supporto delle prove. Progettazione di tre elementi di accumulo del tipo chiamato TES-SH02 di circa 145 dm³ (0.22x0.22x3 m) ciascuno, con i differenti materiali con i differenti materiali (mescola cementizia base, con 5 e 10 wt% di PCM). La loro realizzazione è in corso presso la ditta Cipiccia Calcestruzzi. La loro caratterizzazione avverrà nella seconda parte del semestre. Progettazione di massima di un sistema di accumulo termico modulare costituito da più elementi base di accumulo termico connessi in serie e parallelo. Valutazione dei costi associati ad un singolo elemento base ed al sistema progettato.

LA2.15. Controllo e supporto per la realizzazione di un prototipo ottimizzato di accumulo termico modulare a calore latente da sottoporre nel secondo semestre ad una completa caratterizzazione termica utilizzando l'impianto sperimentale denominato Solteca3. Analisi ed impostazione delle procedure sperimentali da condurre per la caratterizzazione del prototipo.

Studio e progettazione di massima di un sistema di accumulo termico modulare costituito da più elementi base di accumulo termico connessi in serie e parallelo. Analisi dei costi relativa ai singoli elementi base ed al sistema progettato.

LA2.18. Studio e sperimentazione di diversi processi di produzione delle polveri pellettizzate di carbonato di calcio/mayenite di dimensioni comprese tra 0.5-2 mm, compatibili con le dimensioni caratteristiche del reattore in Inconel progettato e realizzato nell'ambito della LA2.10.

LA2.21.

- partecipazione al Congresso internazionale Enerstock 2021 (1 poster con short presentation e 2 oral presentation);
- partecipazione come delegato italiano ad 1 ExCO meeting dell'IEA Energy Storage TCP
- periodiche riunioni on-line e, quando possibile, dal vivo con co-beneficiari per rendere coerente ed omogenea l'attività preventivata.
- preparazione di due pubblicazioni per rivista internazionale ed 1 per Congresso Solar Paces 2021.

WP3

LA3.3 (Power-To-Gas/Liquid). Analisi Economico-Normativa e Confronto con Altre Tecnologie di Accumulo. La linea di attività ha visto lo svolgimento di uno studio economico di alcune configurazioni Power To Gas individuate, analizzando il costo di investimento ed il costo specifico di produzione in funzione di differenti parametri quali il costo dell'energia elettrica e le ore di esercizio dell'impianto (load factor). Un'analisi dei costi specifici delle altre tecnologie di accumulo è stata altresì condotta.

LA3.5 (Power-To-Gas/Liquid): completamento del prototipo P2G con metanazione catalitica ed elettrolizzatore, e relativa sperimentazione. L'attività di completamento del prototipo P2G composto da una sezione di metanazione catalitica ed una sezione di elettrolisi, ha visto la conduzione delle fasi di predisposizione del sito dove verrà alloggiato l'impianto e la preliminare fase di analisi della sicurezza, esaminando tutti i rischi potenziali dell'impianto. Si è inoltre collaudato ed avviato l'elettrolizzatore di taglia 25 kWe testandone l'esercizio in differenti condizioni operative di temperatura e di pressione.

LA3.11 (Power-to-Gas). Metanazione biologica in-situ - ottimizzazione del processo. L'attività sperimentale di "Biometanazione in situ" nel corso del I semestre 2021 ha avuto lo scopo di riprodurre e confermare i risultati raggiunti nel II semestre 2020 con l'impiego della nuova configurazione GSTR (Gas Stirred Tank Reactor) proposta. Alle medesime condizioni sperimentali (HRT= 30 giorni, T=55°C, velocità di ricircolo del biogas di 8L/min), i risultati hanno evidenziato un incremento della concentrazione di metano nel biogas (78%) e una diminuzione della concentrazione di idrogeno non utilizzato (17%). L'incremento della produzione di metano dovuta all'idrogeno immesso (0.29 LCH₄ Lr-1 d-1) conferma il risultato raggiunto nella precedente sperimentazione. Inoltre, è stata effettuata, nello stesso reattore GSTR, una sperimentazione di biometanazione in-situ utilizzando differenti velocità di iniezione dell'idrogeno. I dati sono stati utilizzati per lo sviluppo di un modello di metanazione biologica per il reattore GSTR.

LA3.14 (Power-To-Gas/Liquid). Test sperimentali sulla dinamica del processo di sintesi diretta di DME. Non essendo ancora stato consegnato il nuovo impianto per eseguire test ad alta pressione, nel primo semestre 2021 sono proseguite le attività di revisione di alcuni dati raccolti precedentemente e quelle di sintesi one through del DME da CO₂ e H₂. La sintesi diretta di DME da miscela gassosa H₂/CO₂ è stata condotta nel reattore già utilizzato per la disidratazione del metanolo, implementato con linee gas interamente in acciaio, che consente di lavorare alla pressione massima di 20 bar.

LA3.27 (Integrazione P2G/Sistemi Generazione Elettrica Innovativi). Fuel-flexibility – studi sperimentali e numerici AGATUR/ROMULUS. Relativamente alle attività sull'impianto AGATUR, è attualmente in corso la predisposizione della logica di controllo per la gestione del flusso di idrogeno da inviare al combustore della macchina. Sono state risolte numerose problematiche legate alla gestione dei segnali per il controllo delle valvole di regolazione del combustibile, anche mediante la realizzazione di un banco prova per eseguirne la caratterizzazione. I test al banco hanno consentito di ricostruire l'intera catena di controllo cablato e di individuare nella conversione degli stessi segnali dal formato 0-10V al formato 0-20 mA, eseguita mediante la modifica dell'impostazione hardware del PLC secondario della micro-turbina, la soluzione per eseguirne il condizionamento tramite la logica di controllo programmata sul PLC esterno (cRIO). Sono anche state effettuate simulazioni numeriche del combustore ARI 100 T2, uno dei due disponibili per la turbina. Lo studio numerico effettuato con simulazioni CFD-RANS ha lo scopo di verificare il comportamento del combustore ARI 100 T2 al variare del tenore di

H₂ (0-20 %) nella miscela combustibile H₂/CH₄ in condizioni di alimentazione statiche. È stato verificato innanzitutto come gli ugelli di iniezione del combustibile siano in grado di smaltire la maggiore portata volumetrica dovuta all'aggiunta di idrogeno, eseguendo una simulazione ad hoc proprio di un ugello. Infatti, l'ugello non lavora in condizioni di choking e consente di smaltire una portata di 6.28 g/s, formata dal 20% di H₂ e l'80% di CH₄ (la condizione più sfavorevole), con una pressione a monte di 5.5 bar (4.5 bar in camera di combustione), che determina un numero di Mach massimo pari a 0.6. Da un punto di vista globale, l'efficienza di combustione incrementa progressivamente con il contenuto di idrogeno fino all'83.4% nel caso del 20% di H₂. Come conseguenza aumenta anche la temperatura di ingresso in turbina di 36 K, mentre la temperatura massima del liner aumenta di 18 K. Si evidenziano differenze minime quasi trascurabili nei campi di temperatura nel combustore, ma una maggiore reattività locale nei casi in cui si utilizzi un combustibile a maggior contenuto di idrogeno. Relativamente alle attività su ROMULUS, alcuni dati operativi delle prove effettuate sono stati trasferiti al gruppo di simulazione numerica che si occuperà della LES: è stata dunque definita la griglia computazionale ed imposte le condizioni al contorno.

LA3.33 (Integrazione P2G/sistemi generazione elettrica innovativi). Cicli a sCO₂ ibridizzati con sistemi di accumulo – analisi off-design e controllo. A seguito della ridefinizione dei punti operativi del sistema ibrido di generazione elettrica e accumulo termico resasi necessaria per l'eliminazione delle criticità emerse sulle condizioni di funzionamento delle turbomacchine, sono stati ridefiniti quattro assetti operativi: nominale, picco, minimo e accumulo. Per ciascuno di essi è attualmente in corso il calcolo dello stato dimensionale, al termine del quale saranno note le condizioni termodinamiche di esercizio. Sarà quindi possibile definire le curve di carico del turbo-gruppo per la successiva validazione rispetto alle prestazioni attese dalle turbomacchine in condizioni di accoppiamento meccanico e/o fluidodinamico durante la transizione tra gli assetti operativi individuati.

LA 3.44 e LA 3.51. Le due LA sono strettamente collegate e, nel 5° semestre del progetto, si svolgono in parallelo, sovrapponendo la fase conclusiva della LA 3.44 con l'avvio della LA 3.52. Rispetto ai periodi precedenti, l'attività si è ulteriormente focalizzata sullo sviluppo di elettro-catalizzatori PGM-free per la reazione di produzione di idrogeno in condizioni alcaline attraverso la sintesi di substrati metallici rivestiti di catalizzatori (CCS). La sperimentazione intrapresa sulla deposizione elettroforetica (EPD) è stata conclusa attraverso la verifica delle prestazioni elettrochimiche nel tempo.

Anodi prodotti attraverso rivestimento EPD sono stati assemblati a membrane anioniche commerciali e testati in un prototipo di cella alcalina in scala laboratorio ed analizzati per migliaia di ore in condizione di esercizio allo scopo di valutare la degradazione della capacità elettrocatalitica e della membrana in condizioni operative per utilizzo prolungato. In aggiunta, utilizzando come substrati, gli stessi setti porosi di fibre di acciaio commerciale già utilizzati per la deposizione EPD sono stati prodotti nuovi elettrodi compositi con tecniche alternative, tra cui PVD ed elettrodeposizione, allo scopo di confrontare tecnologie diverse per la loro produzione con l'obiettivo di individuare la migliore tecnica di sintesi sia in termini di facilità di esecuzione che di costo. In questo studio, in particolare, ci si è indirizzati sulla produzione di supporti rivestiti con cobalto e cobalto-rame, valutandone le prestazioni elettrochimiche. In parallelo è stata valutata l'ottimizzazione della tecnica PVD considerando diversi tempi di deposizione in rapporto sempre alle prestazioni elettrochimiche.

LA 3.45. Le principali attività svolte sono:

- Prove di lunga durata (1000 h) ed ottimizzazione delle condizioni operative in monocelle MCFC operanti ad alta T (650°C) in modalità mista.

- Prosecuzione e completamento della campagna sperimentale di prove di screening di materiali idonei alla realizzazione di componenti strutturali ed elettrodi in ambiente a carbonati fusi a bassa T (500°C).
- Scelta dei materiali e disegno della cella di elettrolisi per le prove a bassa T (500°C).

LA 3.46. Nell'ultimo periodo di lavoro di questa linea, sono state portate a termine le attività previste. In particolare, vista la non possibilità di completare le prove sullo stagno ioduro (per ragioni descritte nel report finale), sono stati investigati due altri ioduri potenzialmente promettenti per lo scopo del lavoro: ioduro di ferro (II) e ioduro di bismuto.

Riguardo lo ioduro stannico, le sue proprietà termofisiche e reattività sono state valutate con considerazioni teoriche e dati di letteratura. Inoltre, per omogeneità, sono state riprese la sintesi e la decomposizione del solfato di ferro (III), in maniera da poter concludere con risultati comparabili a quelli ottenuti per il solfato di stagno (IV).

In sintesi, il solfato di stagno (IV) è stato scartato dall'utilizzo nel flowsheet vista la non reattività del corrispondente ossido con l'acido solforico, e il solfato ferrico è risultato la scelta migliore per questa parte del ciclo.

Riguardo la parte riguardante la formazione e decomposizione degli ioduri, sono state rilevate difficoltà nella decomposizione di quello ferroso di bismuto, dovute ad una ridotta conversione in fase gassosa di questi sali per motivi cinetici.

Confrontando con i dati teorici per lo ioduro stannico, quest'ultimo è stato selezionato nell'utilizzo nel flowsheet nel ciclo.

Per riassumere:

- Sono state valutate le cinetiche e le rese per la formazione e decomposizione dei solfati stannico (stagno IV) e ferrico (ferro III).
- Sono state valutate le cinetiche e le rese per la formazione degli ioduri di stagno (IV), ferro (III) e bismuto.
- Sono state fatte prove di decomposizione su scala di laboratorio per lo ioduro ferrico (ferro III) e di bismuto.
- È stata effettuata una ricerca estensiva riguardo le proprietà termodinamiche e termofisiche dello ioduro di stagno (IV)
- Sono stati confrontati i risultati e selezionati il solfato di ferro (III) e lo ioduro di stagno (IV) come composti intermedi per l'analisi dei costi previsti nella linea 3.53.

LA 3.47. Sono proseguite le attività di modellazione del reattore piano a membrana per il reforming del biogas. Nello specifico, è stato completato ed implementato in ambiente COMSOL il modello tridimensionale di dettaglio del reattore iniziato nel periodo precedente. Il confronto delle simulazioni effettuate con il modello dettagliato con quelle ottenute in precedenza ha dimostrato che il modello semplificato 1D consente di cogliere tutti gli aspetti salienti necessari alla descrizione del comportamento del reattore e, nei limiti della precisione richiesta, di ottenere risultati sufficientemente accurati.

È stata infine effettuata la progettazione del sistema di acquisizione dati per il reattore sperimentale di reforming da realizzare nella LA 3.54, avviandone l'implementazione in ambiente LabView e la predisposizione dell'hardware per l'acquisizione di tutti i segnali provenienti dall'impianto.

LA 3.52. Le principali attività svolte sono:

- Inizio dei test di lunga durata (1000 h) in condizioni operative ottimizzate in monocelle MCFC operanti ad alta T (650°C).

	<ul style="list-style-type: none"> • Costruzione e realizzazione della cella di elettrolisi per le prove a bassa T (500°C). • Prove iniziali, controllo del sistema di umidificazione e test di validazione dei materiali e della geometria di cella per le prove di elettrolisi a bassa T (500°C). <p>LA3.53. L'attività ha riguardato la realizzazione di reattori semibatch su scala di laboratorio per verificare le reazioni selezionate nella LA 3.46. In particolare, sono stati realizzati reattori per processi solido-liquido a temperature intermedie e per decomposizione di polveri (sistemi a letto fisso) a temperature più alte. Come conseguenza dei risultati della LA 3.46, la formazione e la decomposizione del solfato di ferro (III) è stata investigata per quanto riguarda la parte del ciclo dove viene generato ossigeno. Lo stesso tipo di reattori è stato considerato per studiare la formazione e decomposizione degli ioduri metallici. In particolare, per lo step di formazione di solfati e ioduri, è stato utilizzato un setup con un reattore in Pyrex, mentre per la decomposizione, si è utilizzato un apposito forno tubulare e un reattore in quarzo. I risultati si possono così riassumere:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Sono state verificate le rese di produzione e decomposizione del solfato di ferro (III), includendo anche una valutazione della sua costante di solubilità, necessaria per le successive valutazioni sui costi del processo. • I prodotti di reazione sono stati raccolti per essere successivamente analizzati. <p>È stata inoltre avviata l'analisi tecnico-economica del processo sulla base del flowsheet predisposto precedentemente e dei dati raccolti nella sperimentazione.</p> <p>LA 3.54. È stata avviata la progettazione e realizzazione dell'impianto sperimentale di reforming del biogas su scala di laboratorio, all'interno del quale inserire il reattore prototipale da progettare nell'ambito della LA 3.47. È stato elaborato il P&ID completo dell'impianto ed avviate le procedure di acquisto del balance of plant e di tutti i componenti che permettono di gestire le correnti in ingresso e in uscita dal reattore, di controllarne le condizioni operative e di acquisire le variabili di processo necessarie all'analisi della performance del sistema.</p> <p>LA 3.59 e 3.60. Queste due linee di attività relative alla disseminazione e condivisione dei risultati si svolgono in parallelo nel 5° semestre del progetto a causa dell'estensione delle LA 3.59 fino ad aprile 2021. Le principali attività svolte sono state:</p> <ul style="list-style-type: none"> • preparazione di articoli scientifici relativi alla corrosione in condizioni rappresentative di celle elettrolitiche a carbonati fusi. • Preparazione di articoli divulgativi sui processi di produzione di idrogeno verde considerati da ENEA nel progetto (Elettrolisi in carbonati fusi, cicli termochimici di water splitting, reforming del biogas) • Partecipazione a workshop sull'utilizzo di reattori a membrana in processi di produzione di idrogeno • Partecipazione alle riunioni del comitato esecutivo del TCP IEA Hydrogen • Partecipazione a tavoli tecnici dell'associazione H2IT
<p>UNIROMA1 WP1</p>	<p>LA1.53. La sintesi dei composti "Li-rich" è proseguita effettuando l'extra-litiazione del materiale catodico di formula $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, condotto sia per via elettrochimica che per sintesi mecano-chimiche allo stato solido. Tutti i materiali sintetizzati sono stati poi caratterizzati da un punto di vista morfologico, strutturale ed elettrochimico. I test voltammetrici hanno permesso di distinguere i processi redox a carico delle singole</p>

	<p>specie metalliche e la loro reversibilità. Le ciclazioni galvanostatiche hanno mostrato la presenza di una capacità aggiuntiva stabile garantita dal processo della coppia Mn^{3+}/Mn^{4+} sotto 3 V vs Li⁺/Li.</p> <p>LA1.54. Lo studio della stabilità elettrochimica degli elettroliti a base di liquidi ionici è stato effettuato su due elettroliti innovativi ottenuti dalla combinazione della soluzione commerciale LP71 con due liquidi ionici salificati con anioni borato. Gli elettroliti sono stati studiati in celle con anodo di litio metallico e catodi ad elevata tensione di lavoro. Sono state effettuate misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica e di spettroscopia IR.</p> <p>LA1.57. Per quanto riguarda la sintesi e caratterizzazione elettrochimiche di strutture ibride silicio/carbonio è stata studiata la funzionalizzazione dei substrati di CP con nanoparticelle di rame mediante elettrodeposizione, riuscendo a ridurre la formazione di agglomerati di nanoparticelle di Cu e garantendo una deposizione uniforme ed omogenea. Per rendere idrofila la superficie del substrato sono state utilizzate due differenti tecniche: i) Baking process a 500°C in ossigeno per 3h e ii) Plasma treatment (H₂, O₂) 2min.</p> <p>LA1.63. È stato effettuato lo studio dei processi di elettrodeposizione di litio metallico su substrati metallici (rame, rame-carbone, acciaio, acciaio modificato superficialmente, indicati con i codici Cu, Cu@C, SS, SS@LIPPS1) mediante tecniche galvanostatiche e microscopia elettronica a scansione (SEM). È stata analizzata la reversibilità del processo di elettrodeposizione tramite valutazione delle sovratensioni, studio delle morfologie degli elettrodepositi e della loro composizione atomica mediante spettroscopia di dispersione di raggi X.</p>
UNINA WP1	<p>LA1.55. Le simulazioni dell'inserzione del sodio ione sono state condotte in elettrodi potenzialmente validi sia come anodi (TiO₂ anatasio e MoS₂/grafene) che come catodi (Na_{0.75}Ni_{0.25}Mn_{0.68}O₂). L'indagine teorica condotta sui due materiali anodici ha evidenziato come la struttura chimica delle superfici esposte può avere un effetto sterico nell'intercalazione del sodio, che dà origine a barriere energetiche di migrazione. L'analisi teorica condotta sul materiale catodico ha rivelato che la chimica redox dell'ossigeno è attivata negli stati desodati del catodo, cioè ad elevati voltaggi, attraverso la formazione di specie metallo-ossigeno mediata da legami Ni-O più labili.</p>
UNITOV WP1	<p>LA1.56. La ricerca con simulazioni ab-initio computazionali delle proprietà geometriche ed elettroniche di catodi al sodio quali Na_xNi_{1/3}Mn_{2/3}O₂ è stata effettuata tramite la Teoria del Funzionale Densità oltre a determinare alcuni parametri fondamentali è stato anche calcolato l'effetto del drogaggio con metalli di transizione in modo da predire la possibile presenza di fenomeni che facilitano il trasferimento di ioni Na e di elettroni all'interno del materiale drogato.</p> <p>LA1.66: Le attività di progettazione del sistema di accumulo stazionario ha visto la caratterizzazione del carico elettrico giornaliero della stazione di ricarica in funzione del numero e tipologia di colonnine installate, e della logica di controllo. È stato effettuato un primo dimensionamento del sistema di accumulo considerando le specifiche di batterie second life e le caratteristiche della stazione in termini di potenza di input/output ed energia scambiata.</p>
UNICAM WP1	<p>LA1.58. Due degli hard carbon preparati lo scorso anno sono stati utilizzati come matrici di contenimento nella preparazione di anodi compositi a base di SnO₂ e Si. Per quanto riguarda le semicelle Li-ione, è stato valutato l'effetto della pressione applicata, della composizione, del binder e dell'elettrolita. Per quanto concerne le semicelle Na-ione, sono stati testati due compositi: i) un composito SnO₂/C ottimizzando l'elettrolita impiegato durante i test elettrochimici; ii) un composito a base di Fe₃O₄/rGO, che in test preliminari ha mostrato elevate prestazioni e della stabilità.</p>
POLITO WP1	<p>LA1.59. Sono stati completati gli studi dei fenomeni di inserzione degli ioni alcalini nei materiali anodici a base di diossido di titanio; sono stati valutati altri ossidi di metalli di</p>

	<p>transizione e, nello specifico, si è selezionato l'ossido misto di Zn e Mn (i.e., $ZnMn_2O_4$). Questo materiale è stato caratterizzato dal punto di vista chimico-fisico ed elettrochimico in celle a ioni di litio. Si è altresì proceduto con lo sviluppo dei materiali carboniosi (mesoporosi e nanostrutturati) sintetizzati anche a partire da varie fonti di scarto e se ne sono valutate le caratteristiche in celle su scala da laboratorio.</p> <p>LA1.60. Si è proceduto all'ottimizzazione dei sistemi fotoreticolati tramite aggiunta di additivi vari, sia di tipo solido ceramico che di plasticizzanti, per aumentare le prestazioni di celle con anodi a base silicio e catodi ad alto voltaggio; è stata ottimizzata la tecnica di fotopolimerizzazione in situ direttamente sugli elettrodi che ha permesso di migliorare notevolmente la compatibilità all'interfaccia e le prestazioni in cella.</p> <p>LA1.64. L'attività di ricerca sul processo di protezione del litio per il catodo delle celle litio-aria ha riguardato la sintesi e la caratterizzazione morfologica e strutturale di un catalizzatore a base di diossido di stagno supportato su carbon black commerciale. Sono state condotte analisi TGA, FESEM, EDS, TEM, XPS e XRD per caratterizzare la composizione e la microstruttura del catalizzatore ed analisi elettrochimiche tramite voltammetria ciclica e ciclazioni galvanostatiche.</p>
UNIBO WP1	<p>LA1.61. Le diverse soluzioni elettrolitiche acquose a diverse concentrazioni preparate nello scorso semestre sono state utilizzate per la realizzazione di celle utilizzando un catodo commerciale, $Na_{0.71}CoO_2$, e un anodo a base di carbone attivato. Le celle assemblate utilizzando i tre elettroliti selezionati sono state caratterizzate mediante voltammetria ciclica, cicli galvanostatici di carica/scarica e misure di spettroscopia di impedenza. Alcuni elettrodi sono stati inoltre analizzati post mortem mediante microscopia a scansione elettronica.</p> <p>LA1.62. La caratterizzazione dell'interfase Li/elettrolita ha visto la caratterizzazione elettrochimica di celle al litio simmetriche tramite cicli di deposizione/stripping condotti fino a 800 cicli. L'analisi dei campioni freschi e post mortem non è riuscita comunque ad evidenziare lo strato protettivo di Li_3N sulla superficie del litio, probabilmente poiché si tratta di uno strato veramente sottile.</p> <p>LA1.65: Sono state indagate varie formulazioni elettrodiche per la realizzazione di batterie litio ione ad elevato potenziale a base di NMO utilizzando sospensioni acquose e leganti naturali quali il pullulano ed additivi carboniosi derivati da scarti agricoli (lignina). Sono stati condotti test elettrochimici preliminariconfrontando i risultati con quelli ottenuti con elettrodi preparati con diversi leganti commerciali a base di PvDF.</p>
UNIFI WP1	<p>LA1.66. Lo studio delle caratteristiche dei BMS per sistemi di accumulo second life è proseguito completando l'analisi della letteratura relativa alle applicazioni con riuso di celle al litio e sono stati individuati i criteri generali da seguire per la progettazione del BMS. È emerso che il sistema, oltre alle comuni caratteristiche di misura delle principali grandezze (tensione di batteria e di cella, misura di corrente e misura di qualche punto di temperatura), abbia anche la possibilità di monitoraggio del comportamento termico della singola cella e di misurare la pressione interna al contenitore.</p>
UNIPG WP2	<p>LA2.13. Per quanto riguarda il tema della valutazione dell'impatto ambientale dei sistemi modulari attivi ENEA, valutato mediante LCA, il lavoro ha riguardato al creazione dei modelli inerenti alla produzione dei cementi costituenti la matrice del sistema di accumulo, delle parti metalliche contenute nel modulo e del singolo modulo stesso nel suo complesso.</p> <p>Per quanto riguarda la produzione del cemento, sono stati creati da zero i modelli di produzione, secondo l'approccio dalla culla all'uscita dall'impianto di produzione ("Cradle to gate"), dei vari costituenti principali del cemento stesso ed in particolare:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Miscela liquida a base di Sali PCM (Phase Changing Materials): Si è partiti da una scala di laboratorio per poi estrapolarne la produzione su scala industriale. Ciò, grazie anche allo studio di numerosi modelli validati a livello europeo e di un'ampia quantità di letteratura scientifica. Questo è stato reso possibile anche dalla creazione di modelli parametrici sviluppati per adeguare i consumi di energia termica e meccanica alle le

	<p>condizioni di processo, così come i volumi stessi di materiale trattato. Il modello è stato costruito anche per tenere conto anche di ogni possibile adeguamento nelle frazioni in peso dei vari sali usati e nella loro frazione rispetto all'acqua;</p> <ul style="list-style-type: none"> • Fase di incapsulamento della miscela secca di Sali alla Diatomite: Anche in questo caso il modello è stato parametrizzato in funzione delle frazioni in peso dei vari componenti, oltre che delle condizioni di processo. Se si esclude la fase di versamento della miscela di Sali sul mezzo poroso, supposta priva di consumi energetici (operazione eseguita manualmente), tutto il resto è stato modellato come se fosse portato avanti con metodologie tipiche di impianti su scala industriale. Anche la fase di macinazione del materiale ottenuto è stata modellata secondo la filosofia descritta e le energie di processo dipendono dalla granulometria iniziale e finale del materiale. Il modello parametrico può tenere conto di variazioni in questo senso; • Produzione del calcestruzzo attivo: Modello non parametrico, ma basato su reali consumi energetici di dispositivi utilizzati (autobetoniera, ecc.); • Produzione degli elementi metallici contenuti nel nucleo: oltre a tenere in considerazione i modelli contenuti nel database del software LCA, sono state fatte delle ipotesi che tengono conto del numero delle saldature e delle piegature presenti sui vari elementi metallici; • Produzione del singolo nucleo: E' stato considerato un semplice assemblaggio di tutto il materiale, senza considerare trasporti e fasi di uso o fine vita.
UNIPD WP2	<p>LA2.14. Al fine di valutare l'integrabilità dell'accumulo termico con i materiali cementizi, qui analizzati, con una potenziale utenza industriale (generazione elettrica, fabbisogno termico, smaltimento calore ecc.), si sta sviluppando un modello semplificato per la previsione del comportamento termico al variare del tempo e delle condizioni di ingresso. L'intenzione è di analizzare sia il singolo elemento di accumulo, sia un sistema contenente più elementi che possono essere disposti in serie oppure parallelo oppure in una combinazione di essi, opportunamente ottimizzata. Il modello dovrà essere in grado di prevedere i diversi parametri termici e in particolare l'energia termica accumulata e/o smaltibile e il livello di efficienza del sistema (massima energia accumulabile/cedibile).</p>
POLIBA WP2	<p>LA2.16 Le attività effettuate riguardano l'analisi della fenomenologia fisica del processo sia di carica che di scarica del modulo di accumulo termico a cambiamento di fase. L'obiettivo consiste infatti nello sviluppo di un modello predittivo semplificato del modulo di accumulo sia in fase di carica che in fase di scarica. In tal senso si sono individuati i principali meccanismi di scambio termico coinvolti e si sono impostate le equazioni di bilancio termico volte alla predizione delle performance del modulo. I risultati ottenuti verranno quindi confrontati con quanto ottenuto dall'attività precedente al fine di verificarne l'accuratezza e le eventuali correzioni legate alle semplificazioni apportate nel modello semplificato.</p>
UNIBA WP2	<p>LA2.17 Le attività effettuate hanno riguardato:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. sviluppo di due casi d'uso, entrambi nel settore alimentare, andando ad analizzare nel dettaglio i profili di utilizzo di calore e freddo nel processo produttivo e nella climatizzazione, con analisi dei profili di utilizzo reale dei cogeneratori e della integrazione dei sistemi di accumulo termico 2. preparazione del codice software per la simulazione del funzionamento dei cogeneratori, con la possibilità di confrontare diverse alternative di potenza installata e di introdurre accumuli termici per il miglioramento delle prestazioni delle macchine nei casi individuati 3. impostazione del bilancio energetico ed economico per il calcolo dei flussi di cassa su base oraria e con riferimento ai casi di studio individuati
	<p>LA2.19 Nel I semestre 2021 le attività svolte (in parallelo fino ad aprile al completamento delle attività della precedente annualità) sono state incentrate su:</p> <ul style="list-style-type: none"> • miglioramento del modello del sistema di accumulo per il funzionamento nella

<p>UNIROMA1 WP2</p>	<p>fase di carbonatazione: rispetto al modello già presentato e utilizzato per le simulazioni nella precedente annualità, è stata considerata anche la variazione della pressione lungo il letto, che influisce sulla fluidodinamica del reattore, sulla cinetica del trasporto della CO₂ e sulla cinetica della reazione di carbonatazione; la valutazione delle perdite di carico nel reattore è interessante anche per la scelta delle dimensioni delle particelle solide da utilizzare;</p> <ul style="list-style-type: none"> • Valutazione di parametri integrali di performance, in particolare dell'energia recuperata nella fase di scarica • Impostazione di un modello cinetico per la fase di calcinazione: come è noto la cinetica della reazione di calcinazione è molto veloce e in letteratura viene dedicata una minore attenzione a questa fase del processo. Nella precedente annualità è stato presentato un modello basato sulle ipotesi che in ogni istante si raggiungono le condizioni di equilibrio chimico e termico tra il solido e il gas; nel primo semestre 2021 è stato impostato un modello cinetico che, mantenendo l'ipotesi del raggiungimento delle condizioni di equilibrio chimico sulla superficie del CaCO₃, tiene conto della cinetica di trasporto di calore nel letto, in modo da pervenire a una simulazione più accurata del funzionamento del reattore nella fase di scarica.
<p>UNIROMA1 WP3</p>	<p>LA3.7 (Power-to-Gas). Supporto attività sperimentale presso impianto Power-to-Gas di metanazione c/o Casaccia. Le attività di ricerca nei primi 6 mesi del 2021 si sono focalizzate sullo sviluppo di un modello dinamico di un elettrolizzatore alcalino in ambiente Aspen Custom Modeler, così da creare un applicativo facilmente implementabile in ambiente Hysys. Il modello verrà poi validato con i dati sperimentali raccolti in Casaccia, a valle dell'inizio delle relative attività sperimentali. Il modello è in grado di risolvere i bilanci di materia ed energia sia allo stato stazionario che nel transitorio, in modo tale da poter descrivere le fasi di messa in marcia e di carico variabile durante l'esercizio di un'unità di elettrolisi alcalina. Ci si prefigge l'obiettivo di validare il modello sia con dati raccolti dalla letteratura che con dati raccolti durante la campagna sperimentale in Casaccia sull'elettrolizzatore ora in fase di collaudo presso il medesimo centro.</p>
<p>POLIMI WP3</p>	<p>LA3.9. Power-to-Gas. Sperimentazione e modellazione di sistemi catalitici innovativi di metanazione. La linea di attività LA3.9 ha come obiettivo quello di verificare la capacità dei catalizzatori per metanazione di operare in condizioni transienti. Al fine di verificare la possibilità di diminuire considerevolmente la portata dei reagenti inviata al reattore come alternativa allo spegnimento, sono stati condotti dei test per esaminare la stabilità di un campione al rutenio dopo la diminuzione a gradino della velocità spaziale. Tuttavia, marciare in condizioni di flusso ridotto può non essere sempre applicabile, a causa della possibile carenza di H₂. Quindi è stata verificata la stabilità del campione anche dopo periodi di alimentazione di sola CO₂ o di solo gas inerte, sia a caldo che a freddo. Da queste analisi non sono emerse criticità riguardanti la stabilità del catalizzatore al rutenio successivamente all'interruzione del processo, sia in termini conversione di CO₂ che selettività al CH₄.</p>
<p>UNICAGLIARI WP3</p>	<p>LA3.23 (Power-to-Gas/Liquid). Studi modellistici delle tecnologie e progettazione degli esperimenti – validazione. In questa prima fase della linea di attività LA3.23 sono stati perfezionati i modelli numerici per la simulazione dei processi di sintesi del metanolo, del dimetiletere e del metano attraverso l'idrogenazione catalitica della CO₂, sviluppati nella precedente linea di attività LA3.22. I modelli in parola, unitamente ai modelli dei sistemi di produzione elettrolitica dell'idrogeno e di cattura della CO₂ da una corrente gassosa, sono stati utilizzati per effettuare un'analisi delle prestazioni di un sistema P2/L nel suo complesso. Infine, i modelli hanno permesso di individuare le relazioni fra le principali prestazioni dei processi P2G/L (portata e purezza dei prodotti, potenze assorbite, rendimenti delle singole sezioni e complessivi) ed i parametri operativi ad essi legati (pressioni, temperature, concentrazioni dei reagenti e portate, parametri cinetici, ecc.), con riferimento alle caratteristiche di progetto del prototipo sperimentale da svilupparsi</p>

	presso il centro ricerche Sotacarbo.
UNIROMA3 WP3	<p>LA3.32 (Integrazione P2G e sistemi di generazione elettrica innovativi). Cicli a sCO₂ ibridizzati con sistemi di accumulo – analisi off-design e tecnico-economica. Le attività di definizione e analisi prestazionale del sistema ibrido di generazione elettrica e accumulo termico, eseguite nelle scorse annualità, hanno evidenziato la forte dipendenza dei vincoli di dimensionamento delle turbomacchine dalle caratteristiche funzionali del sottosistema di accumulo freddo; si è pertanto proceduto ad un’analisi di dettaglio finalizzata alla definizione della geometria e alla modellazione delle prestazioni di questo sottosistema nelle fasi di carica e di scarica. Il concetto alla base dell’accumulo termico consiste nel trasferimento di calore da e verso una massa d’acqua contenuta in un serbatoio a pressione atmosferica che lambisce un fascio tubiero all’interno del quale scorre CO₂ in condizioni sub-critiche. Le condizioni termodinamiche della CO₂ in ingresso e in uscita al fascio tubiero costituiscono dei parametri la cui definizione è vincolante per il dimensionamento e la caratterizzazione del compressore trans-critico del ciclo di potenza. Allo stato attuale sono stati definiti la geometria del sistema di accumulo e gli algoritmi di calcolo per i casi “design” e “rating”, è stato realizzato uno strumento di calcolo scritto in linguaggio VBA e integrato nella suite ChemCAD, sono state definite le pressioni di lavoro del sistema di accumulo nelle fasi di carica e scarica e si sta procedendo al dimensionamento di massima e alla valutazione delle prestazioni per l’integrazione funzionale nel modello dell’impianto.</p>
UNIPISA WP3	<p>LA 3.48. Sono stati realizzati di ionomeri a base di polichetone funzionalizzato mediante il processo Paal-Knorr impiegando l’1-(3-amminopropil)-imidazolo, e loro caratterizzazione. La generazione dell’azoto quaternario è stata realizzata mediante una reazione con ioduro di etile.</p> <p>LA 3.55. L'attività è stata incentrata su:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Realizzazione e caratterizzazione di membrane a partire da un polichetone funzionalizzato mediante il processo Paal-Knorr impiegando l’1-(3-amminopropil)-imidazolo. La membrana è stata reticolata per avere le desiderate proprietà di conducibilità anionica e delle volute proprietà meccaniche mediante dialogenuri alifatici. • Realizzazione e caratterizzazione di membrane a partire dal film di Celgard con lo ionomero commerciale Fumion FAA-3 solubilizzato in NMP mediante le tecniche del doctor-blading e dello spray-coating. Mediante le due differenti tecniche, il dischetto in Celgard è stato rivestito uniformemente con lo ionomero Fumion FAA-3, come dimostrato da analisi spettroscopiche e di termogravimetria.
UNIROMA1 WP3(idrogeno)	<p>LA 3.49. L'attività è stata incentrata su:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Messa a punto di un modello CFD 1D per celle operanti ad alta e a media temperatura che tiene conto dell'effetto delle resistenze ohmiche negli elettrodi e nell'elettrolita e della velocità delle reazioni chimiche ed elettrochimiche che hanno luogo ai due elettrodi. I parametri del modello sono stati ottenuti da letteratura, laddove disponibili, o dall'estensione dei risultati ottenuti nei precedenti semestri con i modelli OD. • Sviluppo di un modello CFD 2D per celle ad alta temperatura che tiene conto dell'effetto delle resistenze ohmiche, della velocità delle reazioni chimiche ed elettrochimiche e delle resistenze al trasporto di materia nei due canali del gas. I parametri del modello sono stati ricavati da letteratura o dal modello 1D precedentemente sviluppato.

	<p>Il modello 2D verrà successivamente validato con dati sperimentali e analisi dell'effetto delle diverse configurazioni di flusso (controcorrente vs. equicorrente).</p> <p>LA 3.56. L'attività è stata incentrata su:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Estensione del modello 2D a celle operanti a media temperatura. • Validazione del modello 2D per celle operanti ad alta temperatura con dati sperimentali ottenuti variando portata e composizione del gas alimentato alla cella. • Sviluppo di uno schema di processo da utilizzare per un'analisi tecnico-economica del processo di elettrolisi del vapore in celle a carbonati fusi.
<p>UNISALERNO WP3</p>	<p>LA 3.50. L'attività è stata incentrata su:</p> <ul style="list-style-type: none"> • preparazione e caratterizzazione di un catalizzatore a base di nickel con un supporto a base di CeO₂ depositata su Al₂O₃, al fine di combinare le proprietà di elevata area superficiale dell'allumina e la basicità della ceria; • verifica dell'attività catalitica del catalizzatore mediante test in condizioni di dry reforming nel range di temperatura 450-600°C: le prove di attività hanno mostrato un buon approccio all'equilibrio termodinamico di quest'ultimo catalizzatore nell'intero intervallo di temperature investigato. <p>LA 3.57. L'attività si è incentrata su:</p> <ul style="list-style-type: none"> • preparazione e caratterizzazione di un catalizzatore strutturato a base di nickel con un supporto a base di CeO₂ depositata su Al₂O₃, depositate su un monolite in carburo di silicio (SiC). • verifica dell'attività catalitica del catalizzatore strutturato mediante test in condizioni di dry reforming nel range di temperatura 400-600°C: le prove di attività hanno mostrato un buon approccio all'equilibrio termodinamico di quest'ultimo catalizzatore nell'intero intervallo di temperature investigato.
<p>SOTACARBO WP3</p>	<p>A causa dei ritardi nell'assegnazione dell'affidamento della realizzazione dell'impianto prototipale presso SOTACARBO, il termine delle LA3.18 e 3.19 del 2020 è stato posticipato a fine 2021; dunque, esse si aggiungono alle LA inizialmente previste per il 2021. Si riportano comunque le attività svolte in queste LA nel quarto semestre del progetto.</p> <p>LA3.18 (Power-to-Gas/Liquid): progettazione dell'impianto pilota. Nell'ambito della linea di attività è stata effettuata la progettazione dell'impianto prototipale P2G/L. Dopo aver definito la configurazione ottimale dell'impianto, sono state individuate tutte le caratteristiche dei componenti da installare e sono state definite le specifiche tecniche di ciascuna apparecchiatura e le integrazioni dei singoli componenti all'interno della globalità del processo. Lo studio ha incluso l'individuazione della strumentazione necessaria per il monitoraggio, il controllo e l'analisi del processo. È stato definito il "Process and Instrumentation Diagram" (PFD), i "Piping & Instrumentation Diagram" (P&ID) e il diagramma di Gantt per la realizzazione dell'impianto. Il progetto è stato completato con la progettazione strutturale e meccanica, l'automazione del processo e i modelli 2D e 3D dell'infrastruttura sperimentale. Nel periodo di riferimento, Sotacarbo ha collaborato alla progettazione definitiva sviluppata dalla Ditta che si è aggiudicata l'affidamento del servizio. Tale progettazione è stata sviluppata in due fasi: prima, sono stati completati gli elaborati necessari per le autorizzazioni e la realizzazione dell'impianto; successivamente sono stati completati i documenti definitivi che costituiranno il fascicolo dell'opera.</p> <p>LA3.19 (Power-to-Gas/Liquid): ottenimento delle autorizzazioni e adeguamento del sito e dei sistemi ausiliari per l'impianto pilota. Nell'ambito della linea di attività sono state completate le valutazioni per l'integrazione e riutilizzo degli attuali sistemi ausiliari (aria</p>

compressa, linea acqua, struttura, torcia) per il nuovo impianto P2G/L. Il completamento della progettazione definitiva ha permesso di portare a termine la preparazione dell'area dove andrà posizionato il nuovo impianto attraverso alcune opere di carpenteria aggiuntive. Le informazioni ricevute sui carichi della struttura dell'impianto (pesi e momenti) hanno permesso di determinare gli interventi da eseguire sulla platea di fondazione. Nel periodo di riferimento, è stata individuata la Ditta che realizzerà il sistema di adduzione gas sintetici in ingresso all'impianto P2G/L (l'affidamento verrà formalizzato nel semestre successivo). Sono stati inoltre definiti tutti gli iter autorizzativi per la realizzazione e messa in esercizio del suddetto impianto. In particolare, è stato individuato un professionista abilitato ad eseguire le pratiche necessarie e, per ottimizzare i tempi, è stato affidato allo stesso professionista anche l'incarico di direttore dei lavori.

LA3.20 (Power-to-Gas/Liquid): realizzazione dell'impianto pilota e sperimentazione. Nell'ambito di tale linea verrà effettuata la realizzazione, l'installazione, il "commissioning" e la messa in esercizio dell'impianto prototipale P2G/L. Tale attività è iniziata con le prime valutazioni sul montaggio del nuovo impianto e con la definizione dell'area di cantiere e delle relative attività per la sicurezza dello stesso. In seguito al completamento del progetto definitivo sono state avviate le procedure di affidamento dei lavori necessari all'esecuzione delle opere accessorie all'impianto P2G/L, al di fuori dei limiti di batteria indicati nel contratto di fornitura dell'impianto. In questo contesto, è emersa la necessità di avviare una campagna sperimentale sull'impianto da banco XTL, a supporto della sperimentazione prevista nell'impianto P2G/L. L'obiettivo è verificare le condizioni ottimali di funzionamento di alcuni catalizzatori; analizzare alcuni aspetti particolari del processo, come l'effetto del ricircolo. Tali prove consentono di ottimizzare le sperimentazioni presso l'impianto prototipale limitandole alle condizioni operative più significative con un conseguente contenimento sia dei tempi che dei costi. Sono stati inoltre avviati dei test di appoggio sull'impianto di cattura della CO₂, necessari per completare l'analisi globale del processo, con l'obiettivo di integrare, in futuro, il nuovo impianto prototipale con la sezione (esistente) di separazione della CO₂.

LA3.21 (Power-to-Gas/Liquid): analisi tecnico-economica nel contesto della Sardegna. Nell'ambito della linea di attività sarà effettuata l'analisi tecnico-economica delle tecnologie Power-to-Gas/Liquid nel contesto energetico della Sardegna. Nel periodo di riferimento è stata effettuata la ricognizione dell'attuale sistema energetico sardo analizzando i bilanci energetici della regione, le infrastrutture energetiche già esistenti e i nuovi progetti che si intendono sviluppare. Tale analisi ha consentito di ottenere un quadro generale per valutare la possibile applicazione delle tecnologie P2G/L nel sistema energetico della Sardegna che, essendo parzialmente isolato, trarrebbe notevoli vantaggi da una tecnologia efficiente di stoccaggio energetico. È stata quindi avviata l'analisi tecnico-economica, mediante lo sviluppo di modelli numerici, relativa alla realizzazione di un impianto di taglia significativa inserito in questo contesto; l'analisi dei costi e dei ricavi finalizzata alla determinazione dei principali indici di redditività dell'investimento, anche attraverso l'uso di strumenti statistici. Si stanno inoltre analizzando diversi scenari legati alla produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, differenti sorgenti di CO₂, utilizzi finali dei prodotti e valorizzazioni dei sottoprodotti in un'analisi di sensibilità variando alcuni parametri tecnici ed economici, in modo tale da valutare gli scenari ritenuti promettenti.

LA3.39 (Power-to-Gas/Liquid): comunicazione, diffusione dei risultati e coordinamento attività SOTACARBO III Anno. Le attività di comunicazione e diffusione dei risultati svolte nel primo semestre del 2021, prescindono dalla presenza fisica dei destinatari delle campagne informative, visto il perdurare della pandemia e delle incertezze di natura organizzativa e logistica conseguenti. Nello specifico, le principali attività hanno riguardato:

	• la partecipazione al 4th International Conference on Energy Conservation and Efficiency (evento online tenutosi 16 marzo 2021);• la pubblicazione di 16 articoli sulla rivista digitale Onlynaturalenergy.com (magazine n. 01-2021, n. 02-2021 e sito) di cui 2 originali;• la pubblicazione di 6 articoli originali sul sito Sotacarbo.it;• la realizzazione di laboratori ad hoc nel programma Sotacarbo per le scuole.

Nel periodo sono proseguite tutte le attività di coordinamento e di gestione tecnico scientifica del progetto.