



Ricerca di Sistema elettrico

Processo Calcium Looping con membrane perovskitiche per l'apporto di ossigeno: modellazione e simulazione del ciclo completo carbonatore e calcinatore

Tania Antonini, Andrea Di Carlo, Pier Ugo Foscolo, Katia Gallucci, Lucia Maria Cavallo, Giorgio Calchetti, Antonio, Di Nardo, Stefano Stendardo



Report RdS/PAR2017/205

PROCESSO CALCIUM LOOPING CON MEMBRANE PEROVSKITICHE PER L'APPORTO DI OSSIGENO:
MODELLAZIONE E SIMULAZIONE DEL CICLO COMPLETO CARBONATATORE E CALCINATORE

Tania Antonini¹, Andrea Di Carlo¹, Pier Ugo Foscolo¹, Katia Gallucci¹, Lucia Maria Cavallo^{1,2}, Giorgio Calchetti²,
Antonio, Di Nardo², Stefano Stendardo²

¹ Dip. DIIE dell'Università de L'Aquila

² ENEA: DTE-PCU-IPSE

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi zero(nZEB)

Parte A1: Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon'

Obiettivo c.1: Materiali 'low cost' e innovativi per la cattura della CO2 e produzione di H2

Task 2: Materiali e Processi di rigenerazione attraverso membrane perovskitiche

Responsabile del Progetto: Dr.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

Responsabile scientifico ENEA per il contratto con l'Università degli Studi dell'Aquila: Ing. Stefano Stendardo

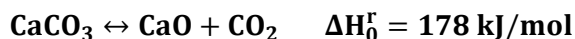
Responsabile scientifico per l'Università degli Studi dell'Aquila: Prof. Pier Ugo Foscolo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PROCESSO CALCIUM LOOPING: EQUAZIONI CINETICHE E TRASFERIMENTO DI OSSIGENO CON MEMBRANE MIEC	7
2.1 DESCRIZIONE DELLE EQUAZIONI CINETICHE PER IL REFORMER.....	7
2.2 DESCRIZIONE DELLA VELOCITÀ DI TRASFERIMENTO DI OSSIGENO.....	8
2.3 VELOCITÀ DI CALCINAZIONE.....	9
3 STUDIO IDRODINAMICO MEDIANTE UN <i>COLD MODEL</i>	12
4 MODELLO DI SIMULAZIONE PER L'UNITA CAL.....	16
4.1 RISULTATI DELLE SIMULAZIONI.....	20
4.1.1 <i>Simulazione 3D dell'intero circuito CaL</i>	28
5 CONCLUSIONI.....	30

Sommario

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra l'ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia dell'Università dell'Aquila (DIIE) riguardano la simulazione di un processo completo di *Calcium Looping (CaL)* per la separazione della CO₂ attraverso sorbenti solidi a base di ossido di calcio (CaO).

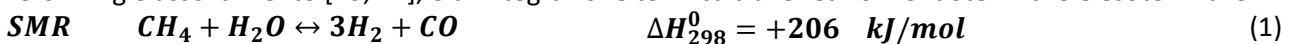


Il ciclo in questione riguarda la de-carbonatazione di syngas mediante ossido di calcio, utilizzato come sorbente solido dell'anidride carbonica (CO₂) attraverso la reazione inversa di quella rappresentata sopra, e l'impianto di riferimento è quello dell'infrastruttura di ricerca ZECOMIX (ENEA 5 kmol/h di H₂).

In particolare, verrà prevista l'integrazione di un modello del rigeneratore (calcinatore) con membrane perovskitiche per l'apporto di ossigeno con un reattore di carbonatazione in cui far avvenire il processo SER (*Sorption Enhanced Reforming*), al fine di operare in un ciclo chiuso. La necessità di rigenerare periodicamente il sorbente solido e di mantenere uniforme la temperatura in tutte le zone del reattore, in presenza di reazioni esotermiche ed endotermiche con cinetiche diverse tra loro, suggerisce la scelta di un sistema a doppio letto fluidizzato, caratterizzato dalla facilità di movimentazione del solido granulare tra il reattore di decarbonatazione/reforming e il calcinatore, e da una miscelazione ottimale del letto, che garantisce appunto omogeneità di temperatura. La fattibilità di alimentare O₂ al rigeneratore a letto fluidizzato bollente contenente un fascio multi-tubi di membrane perovskitiche è stata studiata attraverso un modello di simulazione. Nel *reformer* la porta di fluidizzazione, ad una temperatura di 500 °C, è costituita da CH₄ e H₂O in rapporto 1:4, mentre nel calcinatore è costituita da CH₄ e CO₂, preliminarmente riscaldata fino a 700 – 850 °C mediante scambio termico con la corrente del gas in uscita (≈ 900 °C): la portata complessiva del gas e il contenuto di metano sono sufficienti per raggiungere una vigorosa fluidizzazione bollente ($u \approx 10 u_{mf}$) e una temperatura richiesta dalla calcinazione, rispettivamente. Test sperimentali in condizioni ambiente mediante un "cold" model del calcinatore a letto fluidizzato bollente con *internals* (aste verticali che simulano il sistema OTM) vengono eseguiti per supportare il progetto dell'unità di calcinazione della piattaforma sperimentale ZECOMIX. Lo studio idrodinamico viene eseguito per simulare l'espansione del letto fluidizzato e per valutare il comportamento delle bolle nel calcinatore, in presenza di membrane tubolari verticali per il trasferimento di ossigeno.

1 Introduzione

L'abbondanza di gas naturale a basso costo, resa disponibile da innovative tecniche di estrazione, accompagna la transizione verso un'economia a basse emissioni di carbonio. Il gas naturale è caratterizzato da una composizione chimica ricca in idrogeno e contenuto di carbone relativamente scarso, così che quando il suo utilizzo sostituisce carbone o petrolio, la velocità di accumulo di anidride carbonica nell'atmosfera viene sostanzialmente ridotta [1 – 5]. Pertanto, l'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili e l'aumento dell'efficienza energetica sono alla base dello sviluppo economico sostenibile e consentono una migliore distribuzione delle risorse [6 – 8]. La prospettiva di un'economia basata sull'idrogeno porta ad una sostanziale riduzione delle emissioni di inquinanti in generale, e di gas serra in particolare, associate al consumo di energia in tutti i settori dell'economia [9, 10]. La reazione di *reforming* con vapore (o semplicemente reazione di *reforming* o *steam reforming*) è un processo catalitico maturo di interesse industriale per la produzione di syngas a partire da idrocarburi (spesso metano) e vapore acqueo [11], tuttavia ancora suscettibile di importanti miglioramenti miranti a condizione di reazione più miti e ad una resa di idrogeno più elevata riducendo il numero di apparecchiature in un processo di intensificazione [12]. Al fine di aumentare l'equilibrio della reazione di *reforming* secondo il principio di *Le Chatelier*, è stato dimostrato che l'aggiunta di sorbenti solidi a base di ossido di calcio per la cattura di CO₂ al catalizzatore a base di Nichel nel *reformer* è fattibile da un punto di vista di compatibilità energetica tra i processi di *reforming* e assorbimento [13, 14], e di integrazione termica tra le reazioni endotermiche e esotermiche:



L'utilizzo di reattori a letto fluidizzato per il processo SER garantisce un buon funzionamento in regime stazionario mediante la circolazione del materiale solido tra il *reformer* ed il rigeneratore [15, 16]. Le unità dimostrative hanno lavorato con successo e sono stati studiati bilanci di materia e di energia per differenti condizioni di processo negli impianti industriali al fine di valutare la fattibilità tecnica ed economica del processo integrato [17 – 19].

Sono stati inoltre studiati aspetti intrinseci riguardanti i processi simultanei di *reforming* catalitico e assorbimento di CO₂, a diversi livelli: i) preparazione e caratterizzazione di sorbenti sintetici a base di CaO con sufficiente capacità, ii) studio della velocità di assorbimento e stabilità ripetuta a diversi cicli di rigenerazione del sorbente, iii) preparazione e caratterizzazione di materiali ibridi sorbente-catalizzatore, iv) resistenza all'attrito di particelle nell'ambiente del letto fluidizzato, v) modelli multi-scala a livello della singola particella, vi) e infine approcci fluidodinamici computazionali (CFD) per simulare accuratamente il *reformer* a letto fluido [14, 20– 25].

Una minore attenzione è stata rivolta alla rigenerazione dei sorbenti, cioè alla calcinazione del carbonato di calcio, necessaria a far riciclare il sorbente 'fresco' al reattore SER, mediante una circolazione continua del solido, per consentire il funzionamento in regime stazionario [26]. Nell'intero processo, tuttavia, la rigenerazione del sorbente è la fase di conversione che richiede il più alto livello di temperatura: al fine di ottenere CO₂ pura (per il suo utilizzo e / o stoccaggio), sono necessari circa 900 ° C a pressione ambiente per consentire un salto di concentrazione di anidride carbonica favorevole rispetto alle condizioni di equilibrio [27]; inoltre, essendo il processo di calcinazione endotermico, il calore deve essere fornito al calcinatore in queste condizioni di alta temperatura. Quest'ultimo aspetto è particolarmente impegnativo se si considerano sia i costi di investimento che l'efficienza globale richiesta: infatti, sono state studiate diverse opzioni per fornire l'apporto di calore necessario al processo di rigenerazione del sorbente che vanno dalla produzione di energia tramite *fuel cell* a partire da rifiuti solidi come combustibili accoppiati al *reformer*, al riscaldamento mediante processi di ossi-combustione di un combustibile gassoso (metano), al fine di evitare la diluizione della CO₂ prodotta con azoto [28]. Quest'ultima opzione appare più efficiente e più facile da realizzare in casi pratici, tuttavia è richiesta la disponibilità di un flusso in alimentazione di ossigeno puro, con un notevole aumento dei costi. Questa problematica riguarda impianti di piccole e

medie dimensioni, dove un'unità di separazione dell'aria (ASU) sarebbe difficile da integrare nell'intero impianto [17]. L'innovazione studiata in questo lavoro consiste nell'uso di membrane per il trasferimento di ossigeno ad alta temperatura (OTM) per fornire l'O₂ necessario in alimentazione. La loro permeabilità aumenta con una funzione esponenziale della temperatura e raggiunge valori apprezzabili proprio nelle condizioni operative del calcinatore; inoltre, la pressurizzazione dell'aria in alimentazione sul lato retentato della membrana non è necessaria, perché il meccanismo di permeazione è governato dalla differenza di potenziale elettrochimico e si basa sulla diffusione di anioni ossigeno ed elettroni attraverso il corpo della membrana in direzioni opposte [29]. In questo lavoro di ricerca, si studia la fattibilità di fornire ossigeno a un calcinatore a letto fluido bollente mediante un sistema OTM con un modello di simulazione, con riferimento alla piattaforma pilota ZECOMIX. Si utilizza sorbente naturale: dolomite calcinata [30, 31]. La piattaforma sperimentale rappresenta un importante strumento per valutare in maniera quantitativa un complesso mix di diversi processi, che vanno dalla gassificazione del carbone in un letto fluido bollente, alla pulizia del syngas prodotto, alla cattura della CO₂, alla combustione del syngas ricco di idrogeno in una microturbina a gas (100 kW), la cui integrazione rappresenta il fattore chiave delle elevate prestazioni energetiche del ciclo.

2 Processo Calcium Looping: equazioni cinetiche e trasferimento di ossigeno con membrane MIEC

Come già menzionato sopra [32], il lavoro di ricerca consiste nello studio di fattibilità di un sistema integrato che vede da una parte il modello del rigeneratore (calcinatore) con membrane perovskitiche per l'apporto di ossigeno e dall'altra un reattore di carbonatazione in cui far avvenire il processo SER (*Sorption Enhanced Reforming*), al fine di operare in un ciclo chiuso (Figura 1a). In Figura 1b, è riportato un dettaglio della singola membrana tubolare per il trasferimento di O_2 . È bene precisare che studi di permeabilità su un modulo OTM sono stati investigati sperimentalmente in un lavoro precedente [33] al fine di ottimizzare la configurazione (di tipo *finger*) ed evitare stress termici eccessivi tra la membrana (di tipo ceramico) ed il supporto (in acciaio INOX).

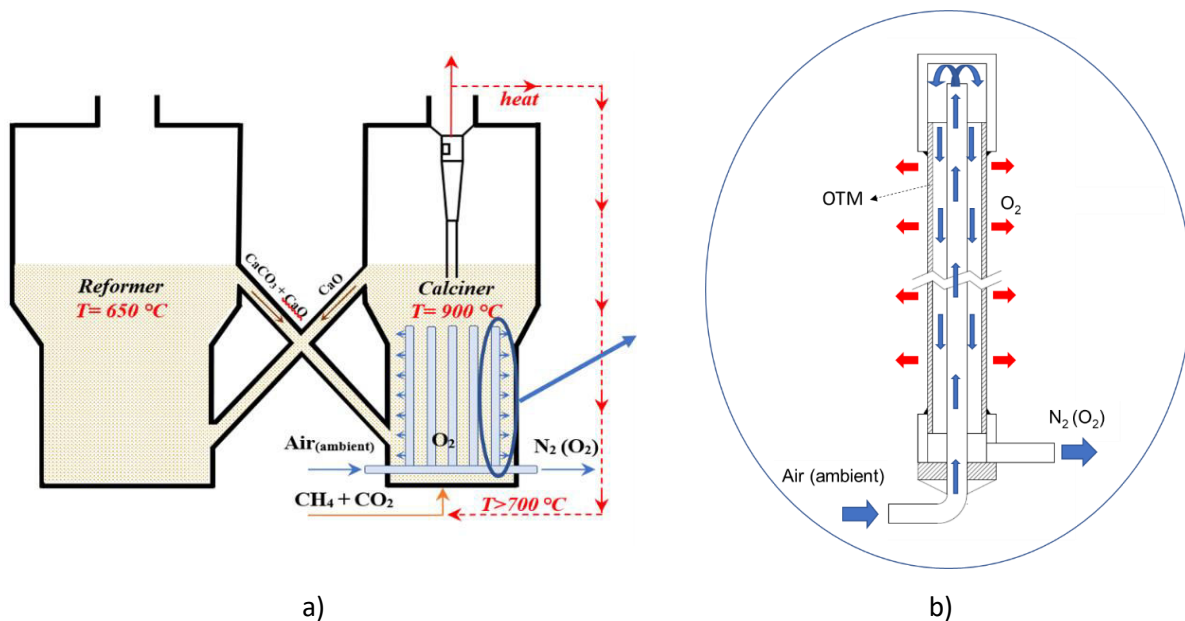


Figura 1. a) Schema concettuale di un processo Calcium Looping (CaL) per la cattura di CO_2 con un sistema integrato di membrane a trasporto di ossigeno; b) Dettaglio di una singola membrana tubolare con relativi raccordi per l'ingresso di aria, trasferimento di ossigeno attraverso le pareti della membrana e retentato.

2.1 Descrizione delle equazioni cinetiche per il reformer

Il set di reazioni (1) – (3) che avvengono nella sezione di de-carbonatazione e reforming hanno lo scopo di produrre H_2 e sequestrare dalla corrente gassosa la CO_2 su sorbente solido a base di ossido di calcio (dolomite calcinata). L'ossido di magnesio contenuto nella dolomite calcinata non contribuisce direttamente a catturare la CO_2 in quanto il carbonato di magnesio si decompone a temperature più basse rispetto a quelle di esercizio del reattore di de-carbonatazione, contribuendo tuttavia a stabilizzare la struttura del sorbente solido in un processo multiciclico carbonatazione – calcinazione. In fase di carbonatazione – reforming, la composizione globale dell'alimentazione è fissata in modo da consentire condizioni "autotermiche" di funzionamento, cioè bilanciando la produzione di energia legata alla cattura della CO_2 da parte del sorbente solido (dolomite calcinata) e, in minore misura, alla reazione di WGS, con il fabbisogno di energia richiesto dal processo endotermico di *steam reforming* del metano. Nel dettaglio, le reazioni di *steam reforming* del metano e WGS avvengono in presenza di un catalizzatore a base di Nickel non solo per ragioni di carattere cinetico, ma anche per la necessità di operare in condizioni termodinamicamente favorevoli per una resa apprezzabile di idrogeno. Le velocità di reazioni per il reforming del metano e WGS sono descritte con il modello cinetico riportato in [34], mentre per il processo

di carbonatazione si fa riferimento ad un modello a grani (PGM) sviluppato e approfondito in lavori precedenti [35 - 37].

$$r_{SMR} = \frac{k_{SMR}^0 \cdot \exp(-E_{SMR}/R/T) \cdot \left(P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{SMR}} \right)}{P_{H_2O}^{1.596}} \quad [kmol/kg/s] \quad (4)$$

$$r_{WGS} = \frac{k_{WGS}^0 \cdot \exp(-E_{WGS}/R/T) \cdot \left(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{WGS}} \right)}{P_{H_2O}} \quad [kmol/kg/s] \quad (5)$$

$$r_{CBN} = N_{CaO} \frac{dX}{dt} = \frac{N_{CaO} \frac{6V_{CaO}}{\delta_{CaO}} k_{CBN} (1-X)^{2/3} (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})}{1 + \frac{k_{CBN}}{2D_{PL}} \delta_{CaO} \sqrt[3]{1-X} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{1-X}{1-X+X \cdot Z}} \right)} \quad [mol/m^3/s]; \quad C_{CO_2} \geq C_{CO_2,eq} \quad (6)$$

dove:

$$K_{SMR} = 1.167 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{26830}{T}\right) \quad [atm^2] \quad [38] \quad (7)$$

$$K_{WGS} = 1.767 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{4400}{T}\right) \quad [atm^2] \quad [38] \quad (8)$$

$$k_{CBN} = k_s \cdot N_{CaO} \quad (9)$$

$$D_{PL}(X) = D_{PL,0} \cdot \exp(-a \cdot X^b) \quad (10)$$

Le costanti cinetiche della reazione di *steam methane reforming* e *water gas shift* sono quelle proposte dal modello di Numaguchi e Kikuchi [34]; i valori dei principali parametri per il processo SESMR sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1. Valori dei principali parametri del processo SESMR

Costante cinetica pre-esponenziale della reazione SMR, k_{SMR}^0	kmol/(kg·atm ^{0.404} ·s)	2.634·10 ²
Energia di attivazione della reazione SMR, E_{SMR}	kJ/mol	106.87
Costante cinetica pre-esponenziale della reazione WGS, k_{WGS}^0	kmol/(kg·atm·s)	0.248
Energia di attivazione della reazione WGS, E_{WGS}	kJ/mol	54.531
Diametro del grado di CaO, δ_{CaO} [41]	[nm]	150
Costante di velocità intrinseca di carbonatazione, k_s [43]	[m ⁴ /kmol/s]	5.95·10 ⁻⁷
Valore iniziale del coefficiente di diffusione dello strato prodotto, $D_{PL,0}$ [41]	[m ² /s]	2.0·10 ⁻⁵
a (parametro nell'espressione di D_{PL}) [41]	[-]	36.8
b (parametro nell'espressione di D_{PL}) [41]	[-]	2

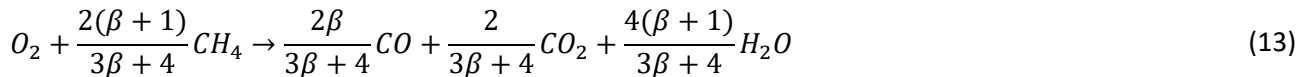
2.2 Descrizione della velocità di trasferimento di ossigeno

L'ossigeno è alimentato progressivamente nel calcinatore per mezzo di un fascio di membrane verticali a trasporto di ossigeno immerse nel letto fluidizzato, con flusso di aria all'interno. Membrane perovskitiche a conduzione mista ionico-elettronica (MIEC) mostrano una buona permeabilità agli ioni ossigeno ad elevate temperature (> 700 °C) con un flusso di permeazione, J_{O_2} , descritto con una legge di tipo Arrhenius; non è necessario pressurizzare l'aria in alimentazione [29, 33]:

$$J_{O_2} = k_g(P_{O_2,air} - P_{O_2,I})/RT = (d_{m,out}/d_{m,av}) \cdot k_r \text{ [mol/cm}^2\text{/s]} \quad (11)$$

$$k_r = 0.488 \cdot \exp[-13021/T] \text{ [mol/cm}^2\text{/s]} \quad (12)$$

L'equazione della velocità di trasferimento sopra descritta è notevolmente semplificata se si considera che, non appena l'ossigeno permea attraverso le membrane nel letto fluidizzato, il metano brucia istantaneamente alle elevate temperature, secondo la seguente equazione stechiometrica, espressa in termini di una mole di ossigeno che permea attraverso la superficie OTM:



dove il rapporto tra CO e CO₂ prodotto dalla combustione del metano β è dato da [39] in funzione della temperatura.

$$\beta = 10^{3.4} \cdot \exp[-12400/1.98/T] \quad (14)$$

Le membrane perovskitiche a fibra cava sono in grado di fornire ossigeno puro al calcinatore, evitando così un'unità di separazione dell'aria ad alta intensità energetica (ASU) [40], anche se la loro stabilità meccanica deve ancora essere ottimizzata.

2.3 Velocità di calcinazione

Il calcinatore si comporta come un reattore a letto mobile dove il sorbente esausto prelevato dal *reformer* viene alimentato non appena sopra il distributore dei gas ad una temperatura di circa 650 °C, mentre il materiale calcinato ritorna al *reformer* ed il suo contenuto di calore aiuta a far funzionare il reattore SER in modalità adiabatica (Figura 1a). Le tenute sulle linee di trasferimento del solido aiutano a controllare la velocità di circolazione del sorbente e le perdite di carico tra i due reattori. La portata massica in ingresso al calcinatore è fissata in accordo alle richieste di de-carbonatazione dell'intero processo e alla capacità di cattura del sorbente.

Per sviluppare un modello realistico del calcinatore ed ottenere previsioni numeriche del suo comportamento, si sceglie la dolomite *Pilkington* come sorbente per la cattura della CO₂, con proprietà chimiche e fisiche riportate in Tabella 2.

Tabella 2. Proprietà chimico – fisiche della dolomite Pilkington [41]

Parametri		Valori
CaO	[%, weight]	55.1
MgO	[%, weight]	44.9
N _{CaO}	[kmol/m ³]	12.7
Z	[-]	2.18
ε _{p0}	[-]	0.62
ε _{pMgCO3-CaCO3}	[-]	0.13
ρ _{p,calci}	[kg/m ³]	1307
d _p	[μm]	500

Al fine di ottenere una corrente di CO₂ di purezza relativamente elevata, CaCO₃ deve essere calcinato in un'atmosfera ricca di CO₂; in accordo all'equilibrio termodinamico tra CaO e la CO₂ gassosa [27], la temperatura di calcinazione aumenta all'aumentare della pressione parziale di CO₂ (Figura 2).

Un test di calcinazione con un campione di dolomite fresca è stato effettuato in un analizzatore termogravimetrico PT 1000 (TGA) Linseis STA PT dotato di un sistema di controllo dinamico della velocità

del gas (L40 / 2053), per studiare il comportamento dinamico di questo sorbente naturale per la cattura di CO₂ a base di CaO, in condizioni analoghe a quelle assunte per il reattore di calcinazione.

In questo test TGA, sono state utilizzate particelle di dolomite *Pilkington* con diametro medio di 500 μm come materiale solido.

Il profilo di temperatura imposto nell'analisi, consiste in una prima fase di calcinazione a 925 °C per 30 minuti dopo una rampa di riscaldamento di 10 °C/min, seguita da una fase di raffreddamento a 30 °C, sempre in atmosfera di solo N₂: questa procedura assicura una calcinazione completa di dolomite. La fase di carbonatazione, a 650 °C per 30 minuti, e una seconda calcinazione a 925 °C per 180 minuti sono state eseguite sotto una corrente gassosa di CO₂/N₂ pari all'80/20 % in volume, mentre la rampa di riscaldamento a 10 °C/min tra queste fasi è stata effettuata in atmosfera di CO₂ pura.

La conversione sperimentale della dolomite calcinata in funzione del tempo, ottenuta con condizioni severe di rigenerazione, è mostrata in Figura 3.

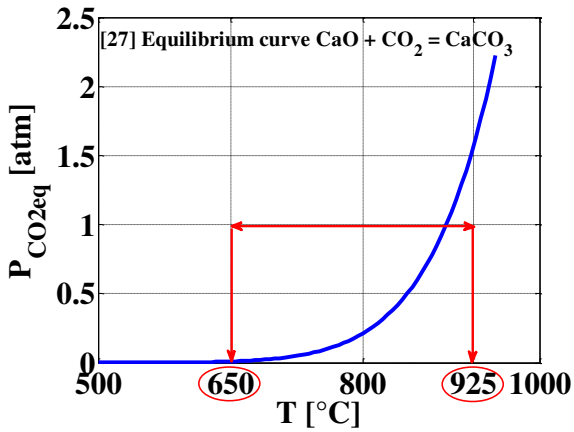


Figura 2. Curva di equilibrio per la reazione tra CaO e CO₂. Le linee rosse rappresentano il salto di temperatura dallo step di carbonatazione (reattore SER) alle condizioni di calcinazione necessarie per ottenere CO₂ pura a pressione atmosferica.

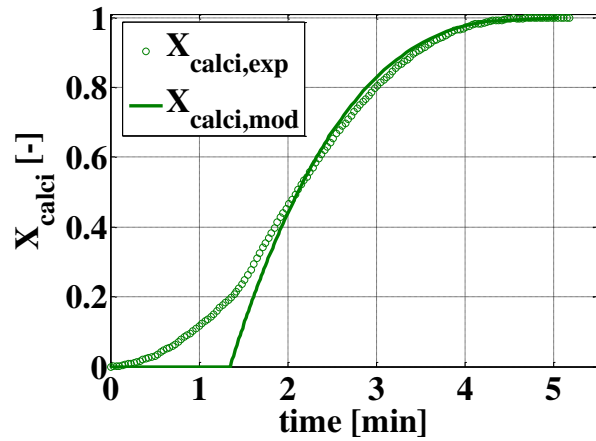


Figura 3. Conversione di CaCO₃ a CaO in funzione del tempo: dati sperimentali ottenuti con condizioni severe di rigenerazione e previsioni numeriche ottenute con il modello di Fang et al. [42] con costante cinetica modificata.

In accordo al modello cinetico proposto da Fang et al. [42]:

$$\frac{dX_{calci}}{dt} = k_{ocalci} e^{-E_{calci}/RT} (1 - X_{calci})^{2/3} (C_{CO2,eq} - C_{CO2}); \quad C_{CO2,eq} > C_{CO2} \quad (15)$$

la curva di calcinazione prevista (Figura 3) si adatta in modo soddisfacente ai risultati sperimentali quando il fattore pre-esponenziale, k_{ocalci} , nella costante cinetica è uguale a 18000 m³/mol/s. Nel loro lavoro con un diverso tipo di dolomite ed in condizioni operative simili, è stato proposto un valore più elevato, $k_{ocalci} = 23797$ m³/mol/s, che sebbene dello stesso ordine di grandezza indica una velocità di calcinazione leggermente più veloce. Il termine di energia di attivazione nell'equazione (15), E_{calci}/R , è uguale a 18041 K, come proposto in [42].

Di conseguenza, la velocità di reazione per il processo di calcinazione è:

$$r_{calci} = N_{CaO} \cdot dX_{calci}/dt \quad [mol/m^3/s] \quad (16)$$

La relazione esistente tra la conversione di carbonatazione, X , e il grado di calcinazione X_{calci} è:

$$X_{calci} = 1 - X \quad (17)$$

Nell'unità di calcinazione, va considerato che il sorbente parzialmente carbonatato è alimentato alla base del reattore, dove il livello di temperatura è al di sotto di quello richiesto dalla calcinazione; pertanto, ci si aspetta che avvenga una certa carbonatazione addizionale, in presenza di una fase gassosa ricca di anidride carbonica, prima di raggiungere il livello di temperatura richiesto per la calcinazione in quelle condizioni. Questo potrebbe apparire come un evento avverso; tuttavia, come risulterà evidente dai risultati delle simulazioni, il calore prodotto dalla carbonatazione esotermica contribuirà a migliorare il profilo della temperatura e la permeabilità della membrana alla base del reattore: di conseguenza la completa calcinazione è raggiunta con un'altezza di letto inferiore a quella richiesta quando la fonte aggiuntiva di calore endogeno fornita dall'ulteriore carbonatazione del sorbente è assente; d'altra parte, l'input di metano necessario per fornire energia termica al calcinatore è mantenuto lo stesso in entrambi i casi.

3 Studio idrodinamico mediante un *Cold Model*

Al fine di studiare la qualità della fluidizzazione e supportare il progetto del calcinatore a letto fluidizzato con membrane a trasporto di ossigeno da integrare nella piattaforma sperimentale ZECOMIX, è stato condotto uno studio idrodinamico a temperatura ambiente realizzando un modello freddo costituito da una colonna cilindrica trasparente con *internals* (aste verticali che simulano il sistema OTM). L'obiettivo è verificare l'influenza degli *internals* sulla fase bolle e la distribuzione dei tempi di residenza della fase gassosa. La Figura 4 mostra il layout del modello freddo; l'aria a temperatura ambiente (1) è stata scelta come agente gassificante, e l'olivina è stata scelta come materiale del letto. L'apparato sperimentale è dotato di un banco rotometri per la misura ed il controllo dell'aria, che varia da 9.30 a 513 l/min (2). Sulla base delle specifiche di progettazione per l'impianto 'caldo', e in accordo ai criteri di similitudine dinamica per la qualità della fluidizzazione [44], le caratteristiche geometriche e le condizioni operative per il modello freddo sono state correttamente fissate (Tabella 3). L'olivina ($\rho_p = 2800 \text{ kg/m}^3$; $d_p = 174 \mu\text{m}$) e la dolomite ($\rho_p = 1307 \text{ kg/m}^3$; $d_p = 500 \mu\text{m}$) sono entrambe appartenenti al Gruppo B nella classificazione di Geldart [45], quando sono fluidizzate con aria ambiente. La colonna cilindrica mostrata in Figura 4, con diametro interno di 144 mm, è realizzata in Plexiglas. Un fascio di tubi verticali costituito da 136 aste, ciascuna lunga 500 mm e 3 mm di diametro interno, è alloggiato all'interno del letto fluidizzato di particelle di olivina (3). Le aste sono assemblate con un passo quadratico e mantenute in posizione attraverso due distanziatori in plastica orizzontali. Una sonda di pressione (4), può essere spostata verticalmente e posizionata a diverse altezze del letto durante le prove sperimentali ed è collegata ad un trasduttore piezoelettrico Kistler per l'analisi delle fluttuazioni dinamiche di pressione (5). È bene notare che, in accordo ai risultati ottenuti ed illustrati di seguito, il numero adimensionale Le scritto in termini di rapporto tra il pitch e il diametro medio delle particelle è più significativo di quello riferito al diametro della colonna. In effetti, per i vincoli operativi il diametro della colonna nel modello freddo è 144 mm, anche se sarebbe dovuto essere uguale a 200 mm per accordarsi strettamente con la regola della similitudine geometrica: tuttavia, l'area superficiale esterna complessiva delle aste immerse nel letto fluidizzato è tre volte quello della parete della colonna, e i risultati dei test sul modello freddo (Figura 5) mostrano chiaramente l'effetto dominante del pitch sulla dimensione delle bolle e sull'andamento del flusso all'interno del letto.

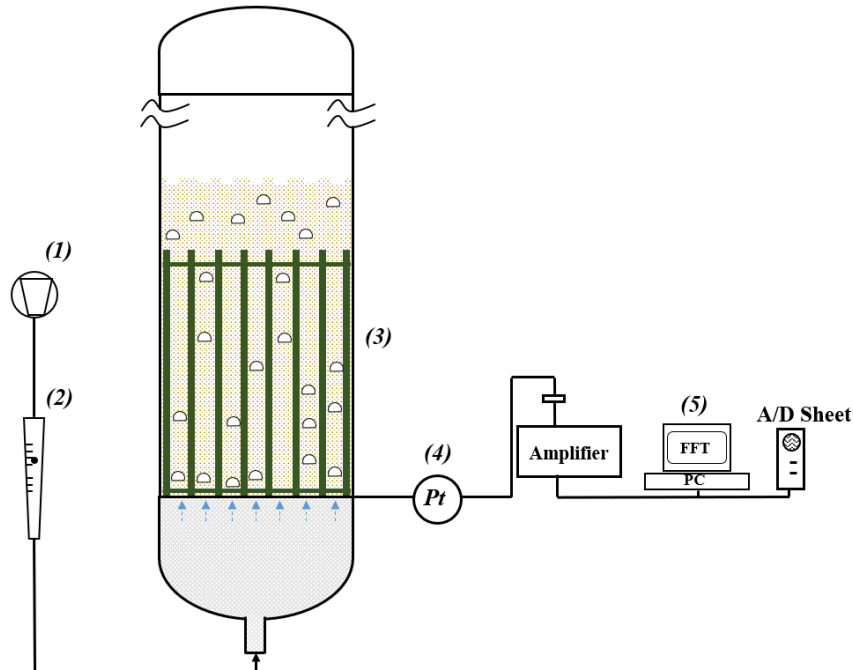


Figura 4. Modello freddo di un letto cilindrico fluidizzato bollente con *internals*

Tabella 4. Caratteristiche geometriche e condizioni operative del reattore di calcinazione e la sua similitudine dinamica con il modello freddo

	Calcinatore (T≈900°C, P=1 bar)	Modello freddo (T=20°C, P=1 bar)
ρ_g (kg/m ³)	0.46	1.1
μ (Pa · s)	$4.4 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
ρ_p (kg/m ³)	1307	2800
d_p (μm)	500	174
D_{column} (mm)	600	144
$OD_{OTM}/internals$ (mm)	10.0	3.0
Dimensione del pitch (mm)	28.9	10.0
u_{mf} (m/s)	0.06	0.04
$Ar = \frac{d_p^3 \rho_p (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2}$	$1.10 \cdot 10^6$	$1.25 \cdot 10^6$
$De = \frac{\rho}{\rho_p} \frac{u_0}{u_{mf}}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$
$Fl = \frac{u_0}{u_{mf}}$	11	10
$Le = \frac{L}{d_p} \left(\frac{Pitch}{d_p} \right)$	58	57

Il rapporto tra lo spazio orizzontale tra i tubi OTM (aste verticali nel modello freddo) immerse nel letto e il diametro delle particelle è ben superiore a 10, questo assicura il libero movimento delle particelle fluidizzate in entrambi i sistemi e un'estensione affidabile alle condizioni idrodinamiche del calcinatore delle fluttuazioni dinamiche di pressione, espansione del letto e proprietà delle bolle misurate con il modello freddo.

Queste indagini sperimentali hanno dimostrato che il fascio verticale immerso nel letto svolge un ruolo fondamentale per definire l'ordine di grandezza delle dimensioni orizzontali delle bolle, come mostrato nella Figura 5. L'ampiezza delle fluttuazioni dinamiche di pressione è sostanzialmente ridotta dalla presenza del fascio di tubi verticali: la Figura 5a confronta i risultati ottenuti con e senza *internals*; questo risultato è confermato dall'andamento corrispondente della deviazione standard del segnale di pressione in funzione della velocità di fluidizzazione, misurato a diverse altezze nel letto (Figura 5b) e dall'osservazione delle dimensioni orizzontali delle bolle verso la superficie del letto, registrate con l'aiuto di una videocamera (Figura 5c).

La Figura 5d mostra le bolle che risalgono lungo la superficie del letto di particelle, vicino la parete laterale della colonna in Plexiglas: questa immagine mostra che le bolle sono piuttosto allungate e la loro dimensione orizzontale è dello stesso ordine di grandezza della sezione libera del passo della maglia quadrata su cui è alloggiato il fascio di aste verticali.

Infine, le Figura 5eI e 5eII, mostrano che a parità di condizioni operative, l'altezza del letto fluidizzato espanso è maggiore quando le aste verticali sono assenti: in questo caso la velocità di risalita della bolla è più lenta. In conclusione, in presenza degli *internals* le bolle sono molto più piccole e più veloci di quelle osservate nel letto vuoto, in accordo con analoghi studi su letti fluidizzati bollenti con membrane verticali [46].

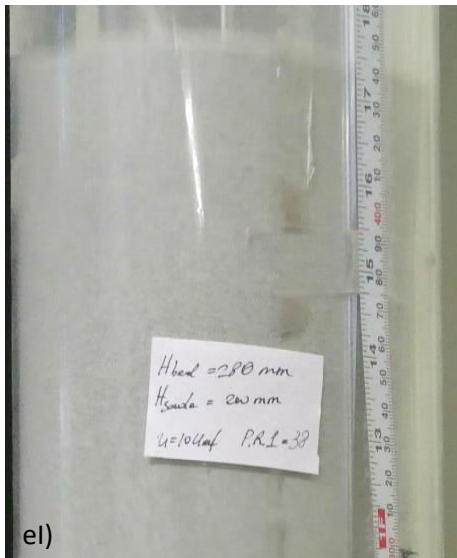
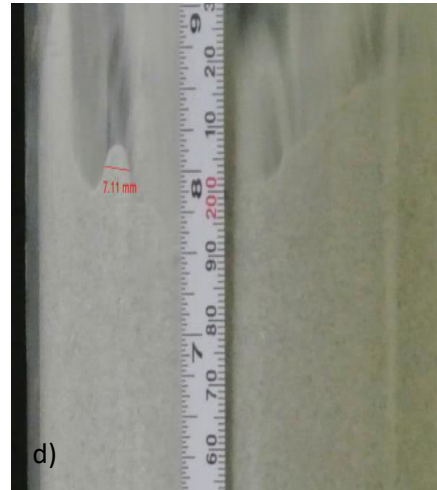
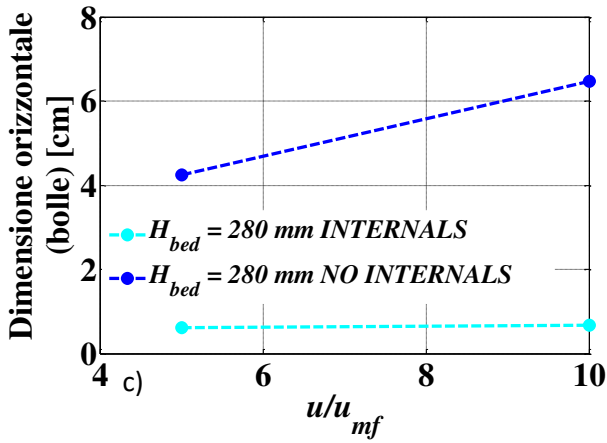
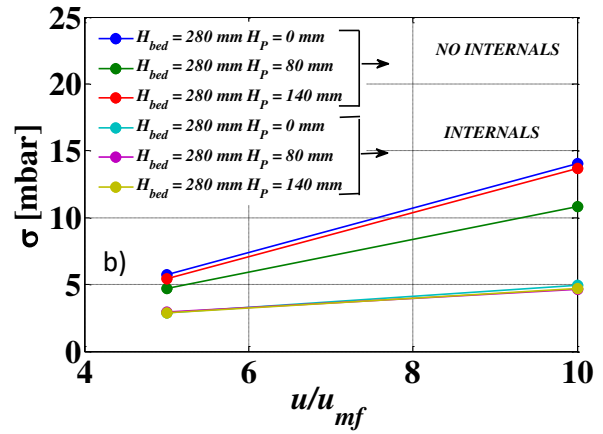
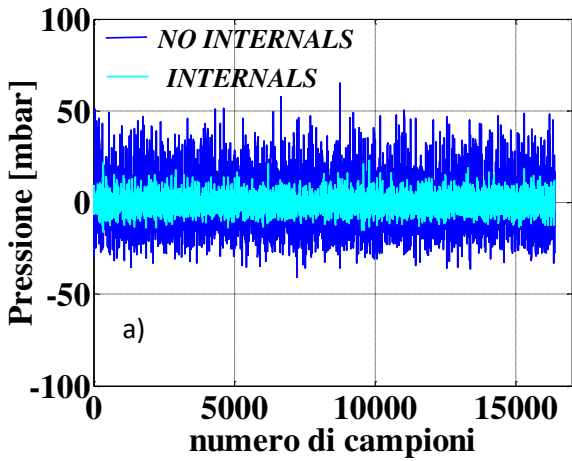


Figura 5. Qualità della fluidizzazione osservata con il modello freddo con e senza internals. a) ampiezza delle fluttuazioni di pressione; b) deviazione standard in funzione della velocità di fluidizzazione; c) dimensione orizzontale delle bolle stimata sulla superficie del letto mediante osservazioni visive ; d) effetto del fascio di tubi verticali sulla riduzione della dimensione delle bolle (altezza iniziale del letto = 153 mm e $u/u_{mf}=10$); e) confronto dell'altezza del letto fluidizzato senza (I) and con (II) il fascio di tubi verticali (altezza iniziale del letto = 280 mm e $u/u_{mf}=10$).

Infine sono state effettuate prove con tracciante, a gradino e ad impulso, con il modello freddo per caratterizzare la distribuzione dei tempi di residenza del gas e il comportamento dinamico della fase gas che fluisce nel letto fluidizzato. Nella corrente di ingresso sono state realizzate perturbazioni di concentrazione aggiungendo anidride carbonica alla corrente di aria di fluidizzazione. La concentrazione di CO_2 è stata rilevata in uscita mediante una sonda di campionamento del gas posizionata appena sopra il letto, e con un analizzatore online ABB. I test con tracciante a gradino e ad impulso hanno fornito una caratterizzazione congruente dei tempi di residenza.

Nella Figura 6 sono riportati i risultati in forma adimensionale ottenuti con un input ad impulso per diverse velocità fluidizzazione. Ad $u/u_{mf} = 10$, sono stati valutati il primo ed il secondo momento di RTD e conseguentemente è stato stimato il numero di Péclet assiale.

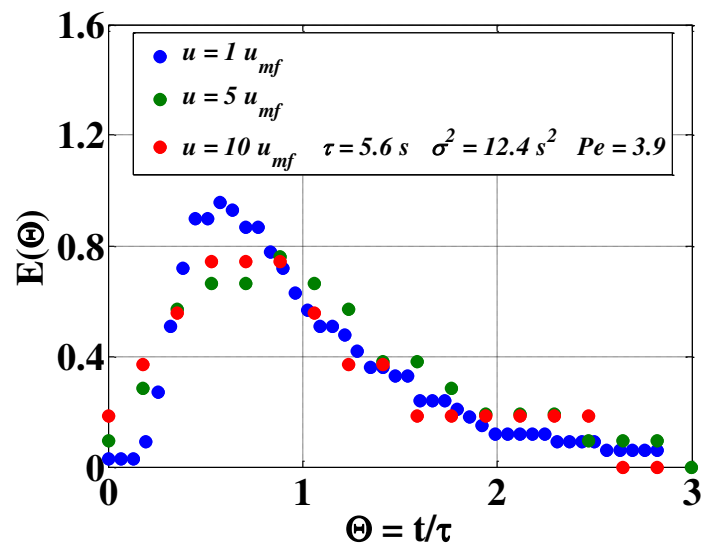


Figura 6. Caratterizzazione adimensionale di RTD in fase gas per il modello freddo ottenuta a diverse velocità di fluidizzazione; stima del numero di Péclet assiale per $u = 10 u_{mf}$.

4 Modello di simulazione per l'unità CaL

Sono stati scritti bilanci molari e di energia per l'unità CaL assumendo che la portata di gas in ingresso $Q_{tot,0}$ è divisa tra la fase bolle ed emulsione in accordo alla teoria di fluidizzazione delle due fasi [47] applicata al sistema di particelle del Gruppo B secondo la classificazione di Geldart:

$$Q_{tot,0} = Q_{b,0} + Q_{e,0}; \quad Q_{e,0}/S = u_{mf} + u_p \varepsilon_{mf}; \quad u_p = W_{s,0}/(\rho_{p,0} \cdot S) \quad (18)$$

Per l'unità di *reformer*, la progettazione dell'apparecchiatura, è finalizzata alla produzione di una corrente di H₂ pari a 5 kmol/h con un'alta concentrazione su base secca, per rispettare il fabbisogno richiesto dalla turbina della piattaforma sperimentale ZECOMIX. Rispettando tale vincolo, è stata fissata opportunamente la corrente in alimentazione, con un rapporto H₂O/CH₄ = 4. In accordo con quanto definito nell'ambito del progetto di ricerca TEPSI, si assume che la fase solida nel reattore sia costituita da catalizzatore a base di Nichel e sorbente, in rapporto 0.5 kg di catalizzatore per kg di dolomite calcinata. Al termine della fase di carbonatazione, l'ossido di calcio è trasformato in carbonato di calcio, mentre l'ossido di magnesio non subisce alcuna trasformazione nel campo di temperature considerato. Si passa quindi alla successiva fase di calcinazione in cui, tramite apporto di calore (reazione di ossi-combustione del metano), viene realizzata la rigenerazione del solido, attraverso la reazione inversa della carbonatazione. La calcinazione del sorbente carbonatato consente di operare in ciclo chiuso.

La CO₂ prodotta dalla calcinazione in fase solida determina un incremento della fase bolle lungo l'altezza del letto, a causa dell'insorgenza di bolle endogene. Questo fenomeno assomiglia a quello che accompagna la devolatilizzazione di particelle di combustibile da biomassa immerse in un letto fluidizzato [48, 49], sebbene in questo caso contribuisca favorevolmente al movimento ascendente dell'intero letto di particelle progressivamente calcinate (e quindi meno dense). D'altra parte, il cambiamento relativamente piccolo del flusso molare dovuto alla formazione degli ossidi di carbonio e vapore, quando il metano brucia istantaneamente con l'ossigeno non appena questo permea attraverso le membrane tubulari (vedi Eq. (11) - (12)), è ripartito sia nelle bolle che nell'emulsione, secondo i coefficienti stechiometrici mostrati sopra e la frazione di volume della rispettiva fase all'interno del letto, δ_{calci} e $(1 - \delta_{calci})$ che a sua volta consente di valutare la quantità di superficie di membrane a trasporto di ossigeno a contatto con la fase bolle ed emulsione, rispettivamente. La frazione di bolle all'interno del letto è stimata attraverso le prove sul modello freddo a basse velocità superficiali: la seguente espressione è stata ottenuta mediante interpolazione delle misure sperimentali di espansione del letto in funzione della velocità di fluidizzazione:

$$\delta_{calci} = 0.012 \frac{u_{calci}}{u_{mf,calci}} + 0.11; \quad u_{calci} > u_{mf,calci} \quad (19)$$

Nel calcinatore, sia la temperatura che la portata molare aumentano progressivamente lungo l'altezza del letto e così anche la velocità superficiale del gas, quindi anche la frazione volumetrica della fase bolle, δ_{calci} , aumenta in funzione di u_{calci} .

In Tabella 5 si riportano i valori delle portate di solido scambiate tra le due unità di carbonatazione e calcinazione del processo CaL. Il solido entra nel calcinatore alla temperatura del reattore SESMR (≈ 650 °C) e con un grado di carbonatazione, X_0 , uguale al 48 % in modo da assicurare un buon compromesso tra la capacità di carbonatazione e la velocità di assorbimento della CO₂ nel processo SER [35]. Nel calcinatore, il gas in alimentazione (CH₄ + CO₂) viene preriscaldato grazie allo scambio di calore con la corrente di uscita dal calcinatore (≈ 900 °C). In particolare, il contenuto di metano è fissato con riferimento alla potenza termica richiesta dal calcinatore, che deve essere fornita dalla combustione del metano; il flusso di anidride carbonica invece consente di raggiungere la velocità di fluidizzazione operativa.

Tabella 5. Portate di solido scambiate tra le due unità di carbonatazione e calcinazione nel processo CaL

Carbonatore -> Calcinatore				
W_s	0.101	kg/s	362.94	kg/h
Sorbente ($X_0 = 0.48$)	0.071	kg/s	254.94	kg/h
CaO	0.016	kg/s	55.94	kg/h

MgO	0.027	kg/s	96.98	kg/h
CaCO ₃	0.028	kg/s	102.01	kg/h
Catalizzatore	0.030	kg/s	108.00	kg/h
<i>Calcinatore -> Carbonatatore</i>				
W_s^* ($X_0 = 0$)	0.090	kg/s	324.00	kg/h
Sorbente	0.060	kg/s	216.00	kg/h
CaO	0.033	kg/s	119.02	kg/h
MgO	0.027	kg/s	96.98	kg/h
Catalizzatore	0.030	kg/s	108.00	kg/h

L'apporto di ossigeno al calcinatore è fornito dal fascio di tubi OTM (membrane a trasporto di ossigeno), costituito da 341 tubi verticali di materiale perovskitico, 10 mm di diametro esterno, collegati in parallelo per consentire il flusso di aria all'interno dei tubi (lato retentato) e garantire così una sufficiente permeazione di ossigeno attraverso le pareti laterali. L'altezza statica del letto di materiali solido e il suo diametro sono fissati sulla base di calcoli preliminari su geometria e dimensioni ragionevoli del sistema OTM; la sezione trasversale del letto tiene conto della riduzione dell'area superficiale dovuta alla presenza delle membrane tubolari.

In Tabella 6 si riportano i principali parametri di input dei due reattori a letto fluidizzato (reformer e calcinatore), utilizzati nelle simulazioni.

Tabella 6. Principali parametri di input dell'unità Cal

<i>Reformer</i>			<i>Calcinatore</i>		
Condizioni operative		Valori	Condizioni operative		Valori
P	[atm]	1	P	[atm]	1
$T_{g,0}$	[°C]	500	$T_{g,0}$	[°C]	850, 750, 700
$T_{s,0}$	[°C]	850	$T_{s,0}$	[°C]	650
$F_{CH_4,0}$	[mol/s]	0.40	$F_{CH_4,0}$	[mol/s]	0.21
$F_{H_2O,0}$	[mol/s]	1.60	$F_{CO_2,0}$	[mol/s]	1.33
Dimensioni del reformer			Dimensioni del calcinatore		
H_{ref}	[mm]	1100	H_{calci}	[mm]	1000
d_{ref}	[mm]	1000	d_{calci}	[mm]	600
S_{ref}	[m ²]	0.78	S_{calci}	[m ²]	0.26
Principali parametri di input			Sistema OTM		
$u_{mf,ref}$ (650 °C)	[m/s]	0.08	N	[-]	341
ε_{mf}	[-]	0.42	$d_{m,out}$	[mm]	10.0
X_0	[-]	0	$d_{m,av}$	[mm]	9.6
M_{sorb}	[kg]	478	H_{OTM}	[mm]	500, 570, 610
M_{cat}	[kg]	239	Principali parametri di input		
$\rho_{p,calci}$	[kg/m ³]	1307	$u_{mf,calci}$ (900 °C)	[m/s]	0.06
ρ_{cat}	[kg/m ³]	2200	ε_{mf}	[-]	0.42
β_{cat}	[-]	0.23	$\rho_{p,0}$	[kg/m ³]	1698
d_{cat}	[µm]	400	d_B	[mm]	28.9 ($d_{B,0}$), 57.8, 86.7
V_{letto}	[m ³]	0.28	D_R	[m ² /s]	0.18
			X_0	[-]	0.48

In particolare, per il processo SESMR sono stati sviluppati ed integrati numericamente bilanci molar di materia in regime stazionario nella regione bolle ed emulsione per ogni singolo componente chimico

coinvolto nelle reazioni di *reforming*, *water - gas shift* e simultanea cattura della anidride carbonica (CH₄, CO, H₂, CO₂, H₂O, CaO/CaCO₃). Il gas in fase bolle fluisce all'interno del letto in regime a pistone, mentre il gas nella fase emulsione, ed il solido a contatto con la fase densa, sono perfettamente miscelati.

Modello reformer

Fase gas bolle – PFR

$$\frac{dF_b}{dz} + K_{be,i} \frac{6 \cdot \delta_{ref}}{d_B} (C_{ib} - C_{ie}) S_{ref} \Big|_{i=CH_4, CO, H_2, CO_2, H_2O} = 0 \quad (20)$$

Condizioni al contorno

$$z = 0 \rightarrow F = F_0|_b \quad (21)$$

Fase gas emulsione a contatto con il solido – CSTR

$$(F_{ie,0} - F_{ie}) + \int_0^H K_{be,i} \frac{6\delta_{ref}}{d_B} (C_{ib} - C_{ie}) S_{ref} dz + r_i \rho_{cat} \beta_{cat} (1 - \delta_{ref}) (1 - \varepsilon_{mf}) V_{letto} \Big|_{i=CH_4, CO, H_2, H_2O} = 0 \quad (22)$$

$$(F_{ie,0} - F_{ie}) + \int_0^H K_{be,i} \frac{6\delta_{ref}}{d_B} (C_{ib} - C_{ie}) S_{ref} dz + [r_{WGS} \rho_{cat} \beta_{cat} - r_{CBN} (1 - \beta_{cat})] (1 - \delta_{ref}) (1 - \varepsilon_{mf}) V_{letto} \Big|_{i=CO_2} = 0$$

Fase solida (sorbente) – CSTR

$$Q_{sorb} \cdot N_{CaO} \cdot (X - X_0) = r_{CBN} (1 - \delta_{ref}) (1 - \varepsilon_{mf}) (1 - \beta_{cat}) V_{letto} \quad (23)$$

Il parametro β_{cat} rappresenta la frazione di solido occupato dal catalizzatore:

$$\beta_{cat} = \frac{1}{1 + \frac{V_{sorb}}{V_{cat}}} \quad (24)$$

Lo scambio di gas tra la fase bolle ed emulsione, per unità di volume del letto, è descritto mediante un termine di trasferimento che appare nel bilancio molare per ciascun composto: il coefficiente di trasferimento, $K_{be,i}$ è stimato secondo il metodo proposto da Kunii e Levenspiel [32]:

$$K_{be,i} = \frac{3}{4} \cdot u_{mf} + D_{i,H_2O}^{1/2} \cdot \left(\frac{g}{d_B}\right)^{1/4} \Big|_{i=CH_4, CO, H_2, CO_2} \quad (25)$$

$$K_{be,H_2O} = \frac{3}{4} \cdot u_{mf} \quad (26)$$

Gas e solido entrano nel *reformer* a due temperature diverse. È sufficiente scrivere un bilancio globale di temperatura poiché è stato dimostrato numericamente che le due temperature si uniformano rapidamente ad una distanza vicino al diametro della particella.

$$W_s \cdot C_{p,s} \cdot (T_{s,0} - T) + F_g \cdot C_{p,g} \cdot (T_{g,0} - T) + r_{CBN} \Delta H_{r_{CBN}} (1 - \delta_{ref}) (1 - \varepsilon_{mf}) (1 - \beta_{cat}) V_{letto} + (r_{CBN} \Delta H_{r_{CBN}} - r_{SMR} \Delta H_{r_{SMR}}) \beta_{cat} (1 - \delta_{ref}) (1 - \varepsilon_{mf}) V_{letto} + Q_p \quad (27)$$

Nel bilancio di energia del reattore di *reforming* autotermico si considera una perdita di calore, Q_p pari al 2 % del calore esotermico fornito dalla reazione di carbonatazione.

Anche per l'unità di calcinazione, oltre ai bilanci molari di materia in regime stazionario nella regione bolle ed emulsione per ogni singolo componente chimico della reazione di ossi-combustione e di calcinazione (CH₄, CO, CO₂, H₂O, CaCO₃/CaO), sono stati sviluppati ed integrati numericamente bilanci di energia allo stato stazionario per il gas ed il solido. Il gas (bolle ed emulsione) a contatto con il solido nella fase densa fluisce in regime a pistone, ma con dispersione assiale (modello ADGF).

Modello calcinatore

Fase gas bolle (ADGF)

$$D_R \frac{d^2 C_{i,b}}{dz^2} - \frac{1}{S} \left(Q_b \frac{dC_{i,b}}{dz} + C_{i,b} \frac{dQ_b}{dz} \right) - K_{be,i} \frac{6\delta_{calci}}{d_B} (C_{ib} - C_{ie}) + \nu_i \delta_{calci} \frac{N\pi d_{m,out}}{S_{calci}} J_{O_2} \Big|_{i \equiv CH_4, CO, H_2O} = 0 \quad (28)$$

Dove i coefficienti stechiometrici ν_i , dati nell' Eq. (13), sono positivi per i prodotti di combustioni e negativi per il metano.

La portata volumetrica in fase bolle cambia con la temperatura e la portata molare, in accordo con l'equazione di stato dei gas perfetti (la perdita di carico attraverso il letto è trascurata):

$$Q_{b,z} = Q_{b,0} \frac{T_{g,z} F_{b,z}}{T_{g,0} F_{b,0}}; \quad \frac{Q_{b,0}}{T_{g,0} F_{b,0}} = \frac{R}{P}; \quad \frac{dQ_b}{dz} = \left[F_{b,z} \frac{dT_g}{dz} + T_{g,z} \frac{dF_b}{dz} \right] \frac{R}{P} \quad (29)$$

$$\frac{dF_b}{dz} = \sum_i \nu_i \delta_{calci} N\pi d_m J_{O_2} + r_{calci/CBN} (1 - \delta_{calci}) (1 - \varepsilon_{mf}) S_{calci}; \quad (30)$$

dove:

$$r_{calci/CBN} = r_{calci} \quad \text{se } C_{CO_2} < C_{CO_2,eq} \quad (\text{vedi equazione 16})$$

$$r_{calci/CBN} = -r_{CBN} \quad \text{se } C_{CO_2} \geq C_{CO_2,eq} \quad (\text{vedi equazione 6})$$

$$C_{CO_2,b} = \frac{F_{b,z}}{Q_{b,z}} - \sum_{i \equiv CH_4, CO, H_2O} C_{i,b} \quad (31)$$

Fase gas emulsione (ADGF)

$$D_R \frac{d^2 C_{i,e}}{dz^2} - \frac{1}{S_{bed}} \left(Q_e \frac{dC_{i,e}}{dz} + C_{i,b} \frac{dQ_e}{dz} \right) + K_{be,i} \frac{6\delta_{calci}}{d_B} (C_{ib} - C_{ie}) + \nu_i (1 - \delta_{calci}) \frac{N\pi d_{m,out}}{S_{calci}} J_{O_2} \Big|_{i \equiv CH_4, CO, H_2O} = 0 \quad (32)$$

$$\frac{dQ_e}{dz} = \left[F_{e,z} \frac{dT_g}{dz} + T_{g,z} \frac{dF_e}{dz} \right] \frac{R}{P}; \quad \frac{dF_e}{dz} = \sum_i \nu_i (1 - \delta_{calci}) N\pi d_m J_{O_2}; \quad (33)$$

$$C_{CO_2,e} = \frac{F_{e,z}}{Q_{e,z}} - \sum_{i \equiv CH_4, CO, H_2O} C_{i,e}$$

Nella simulazione del calcinatore, il coefficiente di trasferimento tra la fase bolle ed emulsione, $K_{be,i}$ è calcolato con l'espressione seguente:

$$K_{be,i} = \frac{3}{4} \cdot u_{mf} + D_{i,CO_2}^{1/2} \cdot \left(\frac{g}{d_B} \right)^{1/4} \quad (34)$$

Fase solida (Carbonato di calcio)

$$u_p N_{CaO} \frac{dX}{dz} = -r_{calci/CBN} (1 - \varepsilon_{mf}) (1 - \delta_{calci}) \quad (35)$$

Dove u_p è definita nell'Eq. (18) in riferimento alla portata massica di solidi entranti alla base del letto e alla loro densità; u_p è costante lungo il letto perché il volume della particella non cambia.

Condizioni al contorno:

Le condizioni al contorno di Danckwerts sono fissate sia nella sezione di ingresso che di uscita dal sistema [50]:

$$\begin{aligned}
 z = 0 &\rightarrow F = F_0|_{b/e}; \quad Q = Q_0|_{b/e}; \quad F_{CH_4,0} = \left(C_{CH_4}Q - D_R \frac{dC_{CH_4}}{dz} S_{calci} \right) \Big|_{0, b/e} \\
 0 &= \left(C_i Q - D_R \frac{dC_i}{dz} S_{calci} \right) \Big|_{0, b/e, i \equiv CO, H_2O}; \quad X = X_0 \\
 z = H_{calci} &\rightarrow \frac{dC_i}{dz} = 0
 \end{aligned} \tag{36}$$

Per il calcinatore sono stati risolti numericamente due bilanci di energia distinti per il gas e solido che entrano nel reattore a due temperature diverse.

Il termine di conduttività termica viene omissso nel bilancio di energia dei solidi nel letto: infatti l'integrazione numerica con l'aggiunta di tale termine nell'Eq. (38) mostra che il profilo di temperatura dei solidi lungo il letto, cambia molto poco, se confrontato con quello ottenuto con trasferimento convettivo. Inoltre, la presenza del fascio di tubi verticali di membrane perovskitiche, ostacola i fenomeni di miscelamento all'interno del letto. Si tratta tuttavia di presupposti conservativi, in quanto il profilo di temperatura nella parte inferiore del letto potrebbe essere leggermente più ripido di quello prodotto dal modello (Figure 9 – 11) con un aumento di permeabilità del sistema OTM e con una riduzione dell'altezza del reattore per consentire una completa calcinazione del solido.

Bilancio di energia fase gassosa

$$\begin{aligned}
 F_g \cdot \overline{C_{p,g}} \cdot \frac{dT_g}{dz} &= (1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta_{calci}) \left[h_{gs} \frac{6}{d_p} (T_s - T_g) + r_{calci/CBN} C_{p,CO_2} (T_s - T_g) \right] S_{bed} - \\
 &\quad \cdot J_{O_2} N \pi d_{m,out} \Delta H_{r1} - 0.04 F_{CH_4,0} \Delta H_{comb,CH_4} / H_{calci}
 \end{aligned} \tag{37}$$

Bilancio di energia fase solida

$$\begin{aligned}
 W_s \cdot C_{p,s} \cdot \frac{dT_s}{dz} &= (1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta_{calci}) \left[h_{gs} \frac{6}{d_p} (T_g - T_s) \right. \\
 &\quad \left. + r_{calci/CBN} C_{p,CO_2} (T_g - T_s) - r_{calci/CBN} \Delta H_{r2} \right] S_{calci}
 \end{aligned} \tag{38}$$

Condizioni al contorno:

$$z = 0 \rightarrow T_g = T_{g,0}; \quad T_s = T_{s,0} \tag{39}$$

Il coefficiente di trasferimento di calore gas-particella, h_{gs} , è stimato con la correlazione di Gunn [51]

$$Nu = (7 - 10\varepsilon_{mf} + 5\varepsilon_{mf}^2) \cdot (1 + 0.7Re^{0.2}Pr^{1/3}) + (1.33 - 2.4\varepsilon_{mf} + 1.2\varepsilon_{mf}^2) \cdot Re^{0.7}Pr^{1/3} \tag{40}$$

I calori specifici dei componenti gassosi e solido sono stati calcolati con le correlazioni in funzione della temperatura [52].

4.1 Risultati delle simulazioni

Il sistema di equazioni integro-algebrico-differenziali per il reformer è stato risolto numericamente con il software MATLAB® impostando un ciclo iterativo con la funzione *bvp5c* (per il sistema di equazioni differenziali ordinarie del primo ordine) e *fsolve* (per il sistema integro-algebrico), dove il vettore soluzione delle portate molari della fase densa è stato calcolato con una tolleranza dell'ordine di $1 \cdot 10^{-5}$. In Tabella 7 si riportano i principali risultati del reattore di reforming a diversi rapporti catalizzatore / sorbente. In entrambi i casi esaminati, si raggiunge una portata molare di idrogeno di 5 kmol/h come richiesto dalle specifiche della turbina nella piattaforma sperimentale ZECOMIX, con una purezza di H₂ su base secca superiore all'85 %. La conversione del metano supera il 90 %. Nella simulazione finale del processo integrato CaL, si è scelto di lavorare con un rapporto $M_{sorb}/M_{cat} = 2$ come da specifiche ZECOMIX: con un

grado di carbonatazione del 48 % in ingresso al calcinatore si raggiunge la temperatura desiderata di ≈ 900 °C e una calcinazione completa del sorbente solido con un'altezza del fascio OTM di 0.50 m (vedi Figura 9a).

Tabella 7. Composizione del syngas de-carbonizzato con due diversi rapporti di catalizzatore e sorbente.

$M_{tot} = 717 \text{ kg}$		$\frac{1}{2}M_{cat} + \frac{1}{2}M_{sorb}$	$\frac{1}{3}M_{cat} + \frac{2}{3}M_{sorb}$
$y_{CH_4,dry}$	[-]	0.02	0.02
$y_{CO,dry}$	[-]	0.05	0.05
$y_{H_2,dry}$	[-]	0.86	0.88
$y_{CO_2,dry}$	[-]	0.06	0.05
X_{CH_4}	[-]	0.93	0.92
X_{carb}	[-]	0.54	0.48
F_{CH_4}	[kmol/h]	0.10	0.11
F_{CO}	[kmol/h]	0.31	0.27
F_{H_2}	[kmol/h]	5.08	5.08
F_{CO_2}	[kmol/h]	0.37	0.28
F_{H_2O}	[kmol/h]	3.42	3.39

In Figura 7 si riportano gli andamenti delle portate molari dei componenti gassosi in fase bolle e del diametro equivalente delle bolle, calcolato con la formula di Darton [54], in funzione dell'altezza del reformer.

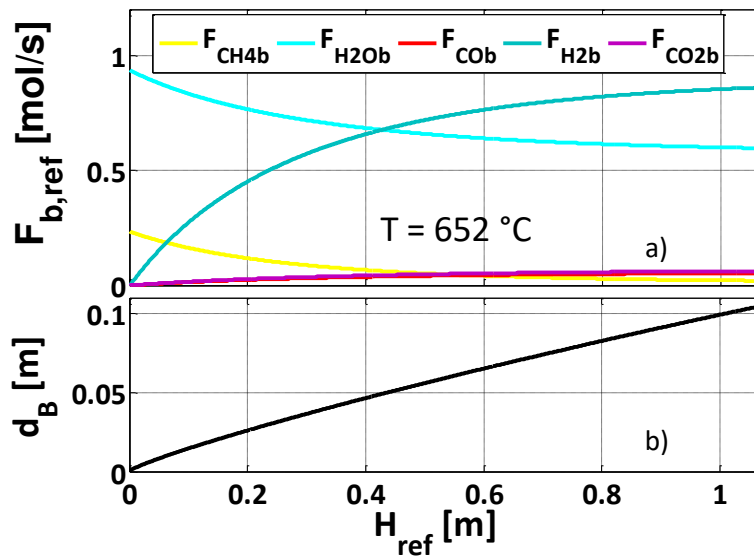


Figura 7. a) Risultati del reformer ottenuti con le simulazioni in funzione dell'altezza del letto ($M_{cat}/M_{sorb} = 2$): a) andamento delle portate molari in fase bolle per ogni componente chimico; b) andamento del diametro delle bolle. Temperatura calcolata con il bilancio di energia: $T = 652$ °C.

L'espansione del letto, poiché il flusso gassoso è aumentato, è interamente attribuibile al volume crescente di bolle che si sviluppano nel reattore. Nel processo SESMR, le bolle sono libere di muoversi, pertanto la loro dimensione definita per mezzo del diametro equivalente d_B risulta essere fino a tre volte superiore alla dimensione della bolla confinata nel fascio OTM del calcinatore. Si calcola, con il bilancio di energia (Eq. 27), una temperatura del reattore autotermico di reforming pari a 652 °C, imponendo una temperatura dei gas in ingresso ($CH_4 + H_2O$) a 500 °C e dei solidi a 850 °C. Il sorbente solido, carbonatato al 48 %, viene prelevato al di sopra del letto ed inviato nel reattore di calcinazione ad una temperatura prossima a quello del reformer. È bene precisare che i risultati ottenuti, sono oggetto di ipotesi conservative per il processo

integrato, pertanto in un lavoro futuro, sarà interessante valutare l'influenza dei principali parametri operativi sulla prestazione del processo globale.

In Figura 8 si riporta l'andamento della portata massica di solidi scambiati in funzione dell'altezza del calcinatore, dove W_s è la portata di solidi totali in ingresso al calcinatore e W_s^* la portata di solidi totali inviati al carbonatatore (Tabella 5). Nell'ipotesi di perfetto mescolamento per il *reformer*, il solido istantaneamente raggiunge il valore W_s in ingresso al calcinatore (vedi Figura 11c). In un lavoro futuro, oltre ai solidi proveniente dal carbonatatore, si dovrà considerare anche l'alimentazione di sorbente fresco al calcinatore necessario a sostituire quello esausto.

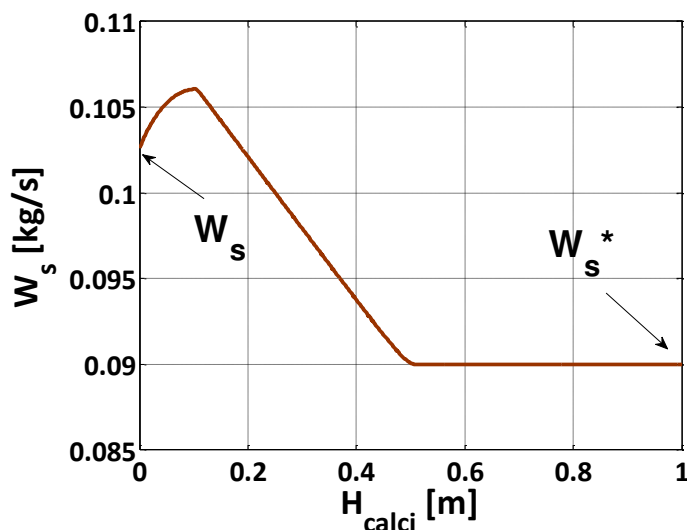


Figura 8. Andamento della portata di solido (sorbente + catalizzatore) in funzione dell'altezza del calcinatore.

Le equazioni di bilancio per il calcinatore, insieme alle condizioni al contorno sono state integrate numericamente utilizzando la funzione *bvp5c* del software MATLAB®. La funzione *bvp5c*, già utilizzata nel modello del *reformer*, utilizza un codice alle differenze finite che implementa il metodo di *Lobatto IIIa* del quarto ordine per ottenere la soluzione delle equazioni differenziali. Questa è una formula di collocazione e l'algoritmo polinomiale di collocazione fornisce una soluzione C1-continua con un'accuratezza uniforme del quinto ordine in $[0, H]$. In particolare, la formula è implementata con una routine implicita di Runge-Kutta, in cui le equazioni algebriche vengono risolte direttamente [53]. Inoltre, la funzione *bvp5c* è in grado di stimare l'errore vero, quello tra la soluzione esatta del sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali e la soluzione numerica del sistema di equazioni differenziali ordinarie. Grazie a questa stima, la funzione adatta la discretizzazione spaziale per mantenere l'errore inferiore alla tolleranza dichiarata dall'utente. Per questo motivo, è stata effettuata un'analisi di sensitività variando l'errore massimo relativo ed assoluto da $1 \cdot 10^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-8}$, corrispondente ad una discretizzazione spaziale iniziale di $2 \cdot 10^{-4}$ m e $8 \cdot 10^{-6}$ m, rispettivamente. La differenza massima assoluta tra i corrispondenti valori di concentrazione valutati ai diversi limiti di tolleranza è nell'ordine di $1 \cdot 10^{-5}$.

I principali risultati ottenuti con le simulazioni per il reattore di calcinazione sono riassunti in Figura 9.

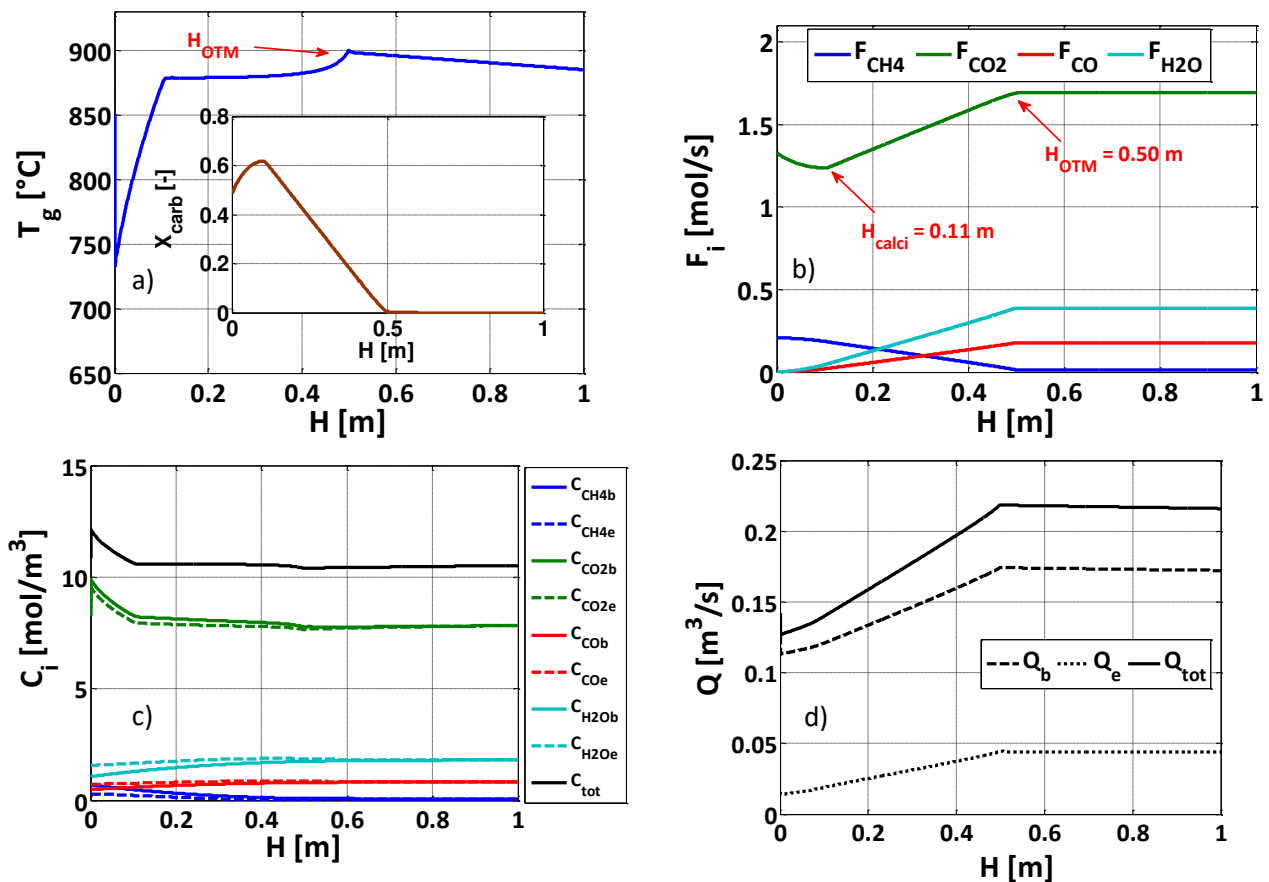


Figura 9. Principali andamenti del calcinatore ottenuti con le simulazioni in funzione dell'altezza del letto ($T_{g,0} = 850$ °C, $X_0 = 0.48$ %, $H_{OTM} = 0.50$ m, $d_B = d_{B,0}$): a) profilo di temperatura del gas e grado di carbonatazione del sorbente solido, b) portate molarie dei componenti gassosi (CH_4 , CO_2 , CO , H_2O), c) concentrazioni volumetriche della fase bolle ed emulsione, d) portate volumetriche (fase bolle, emulsione e totale).

Il profilo della temperatura del gas lungo il letto è mostrato nella Figura 9a, insieme alla progressiva riduzione del grado di carbonatazione dell'ossido di calcio. Vale la pena notare che, nelle condizioni operative presunte, si prevede che il letto di solidi raggiunga uno stato completamente calcinato nella parte superiore del calcinatore, dove il solido particolato viene estratto per essere ricondotto al reattore SESMR; la temperatura del gas aumenta prima fino ad un livello di temperatura idoneo per la calcinazione e poi si mantiene ad un valore quasi costante durante il processo di reazione. Il tempo di riscaldamento delle particelle solide con la corrente di gas caldo in ingresso al reattore di calcinazione è dell'ordine di 1 s e corrisponde ad una distanza di circa 400 μ m dalla base del reattore [32].

La progressiva combustione del metano lungo il reattore con l'ossigeno permeato attraverso il sistema OTM consente di raggiungere la temperatura desiderata del gas e del solido: H_{calci} segna la fine di questo processo di riscaldamento e l'inizio del processo di calcinazione, appena 0.11 m, ovvero poco più di un quarto dell'altezza complessiva del fascio verticale della membrana, H_{OTM} . Il processo di calcinazione termina appena al di sotto di H_{OTM} , fissato grazie a un dimensionamento preliminare del sistema OTM in termini di superficie di permeazione disponibile e velocità di permeazione dell'ossigeno, J_{O_2} , in funzione della temperatura.

È ben noto che J_{O_2} aumenta esponenzialmente con la temperatura (vedere Eq. 11 e 12), così che la fase di riscaldamento sia influenzata dalla bassa permeabilità all'ossigeno nella regione di ingresso: nelle simulazioni si presume che la temperatura della membrana sia uguale a T_g ad ogni altezza del reattore. Di conseguenza, è importante garantire un livello di temperatura il più alto possibile nella sezione di ingresso del reattore: questo è parzialmente ottenuto dal riscaldamento della corrente gassosa alla base del reattore, e anche da un'ulteriore iniziale carbonatazione delle particelle solide in ingresso a contatto con un gas ricco di anidride carbonica, come evidenziato in Figura 9a. Questo processo esotermico, già simulato

mediante un affidabile modello di carbonatazione (PGM), rende disponibile un'ulteriore quantità di calore rispetto a quella prodotta dalla sola combustione del metano, proprio nella zona inferiore del calcinatore.

D'altra parte, per evitare che la temperatura del gas (e del solido) aumenti oltre il livello richiesto dalla calcinazione, è fondamentale scegliere l'altezza corretta per il fascio OTM, H_{OTM} e / o portata del flusso di metano. Nelle simulazioni, è stata considerata una perdita di calore dal calcinatore all'ambiente circostante, lungo l'altezza del letto, pari al 4% del calore prodotto dalla combustione del metano; questa ipotesi è soddisfacente per apparecchiature su scala pilota e ben isolate. Questo spiega la lenta diminuzione del profilo di temperatura che appare in Figura 9a nella parte superiore del calcinatore, al di sopra del fascio tubolare OTM. La stabilità della temperatura durante la calcinazione indica che la permeazione dell'ossigeno è la fase che controlla l'evoluzione del processo di de-carbonazione delle particelle, attraverso il calore in ingresso associato alla combustione del metano, che è essenziale per far progredire la reazione di calcinazione endotermica e mantenere il livello di temperatura necessario a garantire una cinetica chimica apprezzabile.

La Figura 9b mostra l'evoluzione della portata molare di tutti i composti gassosi lungo l'altezza del letto, come previsto dal modello. La riduzione del flusso molare di CH_4 e l'aumento di CO e H_2O , come risultato della reazione di combustione con O_2 , è moderata nella parte inferiore del calcinatore, confermando l'andamento della permeabilità dell'ossigeno in funzione della temperatura.

Le concentrazioni volumetriche sono riportate in Figura 9c: la densità molare complessiva del gas diminuisce prima a causa dell'aumento della temperatura (secondo la legge dei gas ideali) e poi rimane abbastanza stabile. Per ciascun componente gassoso, vi sono lievi differenze di concentrazione tra la fase gas - bolle ed emulsione, questo è dovuto ad una dimensione delle bolle molto piccola e quindi ad un'area superficiale specifica relativamente grande nell'interscambio bolle – emulsione in fase gassosa. È anche evidente l'influenza della dispersione assiale sul profilo di concentrazione dei prodotti di combustione (principalmente CO e H_2O), che non sono presenti nella portata di ingresso del reattore con un contributo convettivo.

La variazione della concentrazione volumetrica e della portata molare di tutti i componenti ha un chiaro effetto sul profilo della portata volumetrica nella fase bolle ed emulsione, rispettivamente (Figura 9d). In termini assoluti, l'aumento del flusso in bolle in funzione dell'altezza del letto è in gran parte predominante a causa della formazione di bolle endogene quando si forma CO_2 gassosa a causa della de-carbonazione delle particelle solide.

Infine, in Figura 10 si riportano gli andamenti dei principali parametri del ciclo chiuso *Calcium Looping*, lungo l'altezza dei due reattori a letto fluidizzato ($H_{calci} = 1$ m e $H_{ref} = 1.1$ m). La prima parte della Figura 10 è relativa al profilo dei parametri, T_g , X , W_s , rispettivamente, in funzione dell'altezza del calcinatore in regime a pistone, mentre la seconda parte descrive il comportamento del carbonatore a perfetto mescolamento. È ben evidente che nel carbonatore, i parametri investigati raggiungono istantaneamente le condizioni di ingresso del calcinatore.

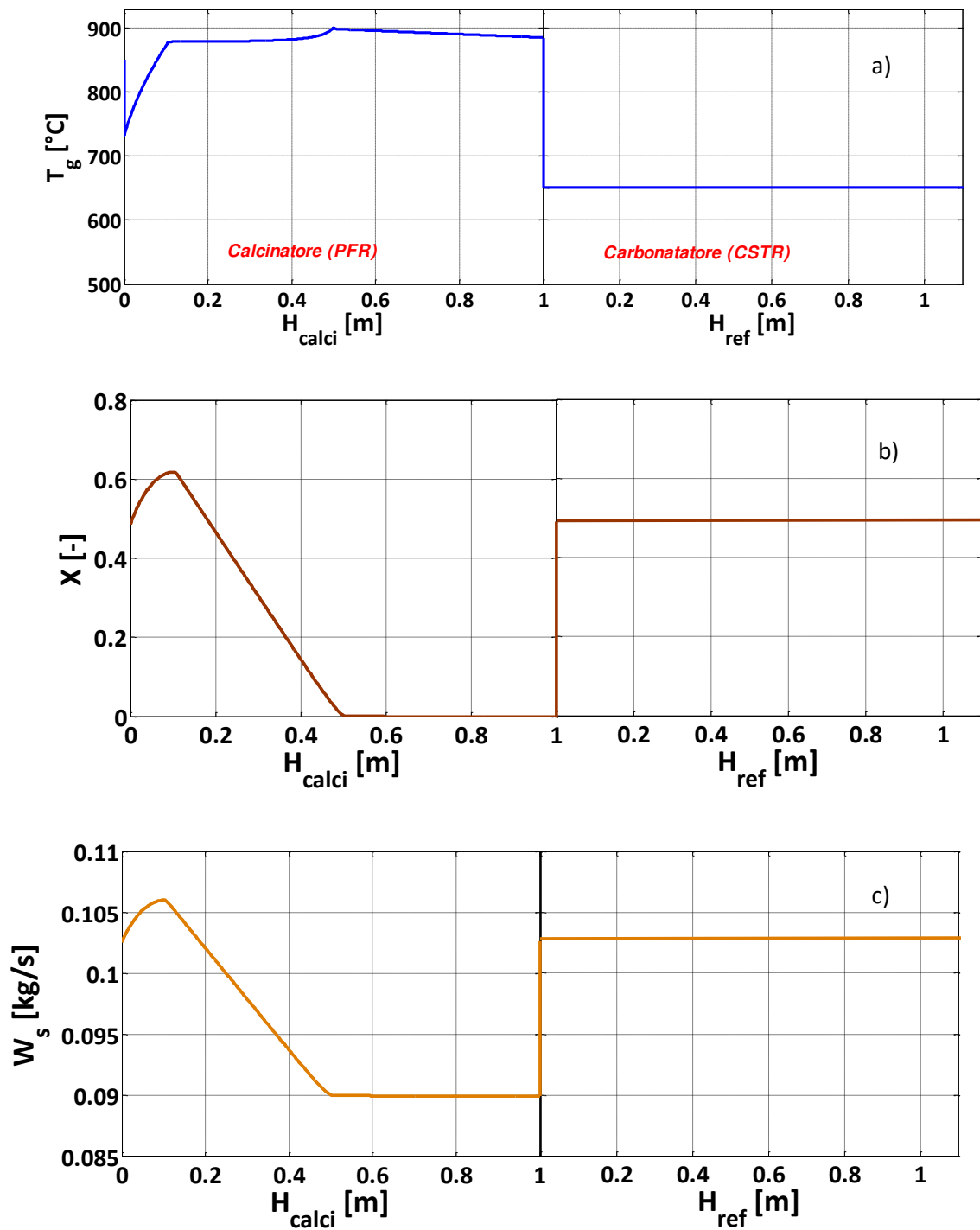


Figura 10. Profili dei principali parametri del ciclo chiuso CaL in funzione dell'altezza del reattore di calcinazione ($H_{calci} = 1$ m) e del reformer ($H_{ref} = 1.1$ m): a) profilo di temperatura del gas, b) profilo di conversione del sorbente solido, c) profilo della portata di solidi che circolano tra i due letti fluidizzati.

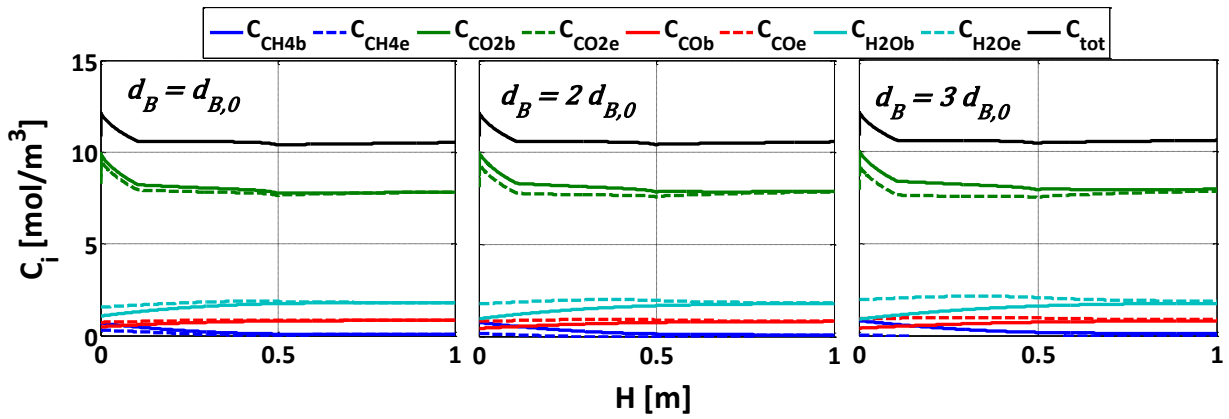


Figura 11. Concentrazione volumetrica lungo l'altezza del calcinatore al variare del diametro equivalente delle bolle, d_B ; gli altri parametri del modello sono quelli utilizzati in Figura 9.

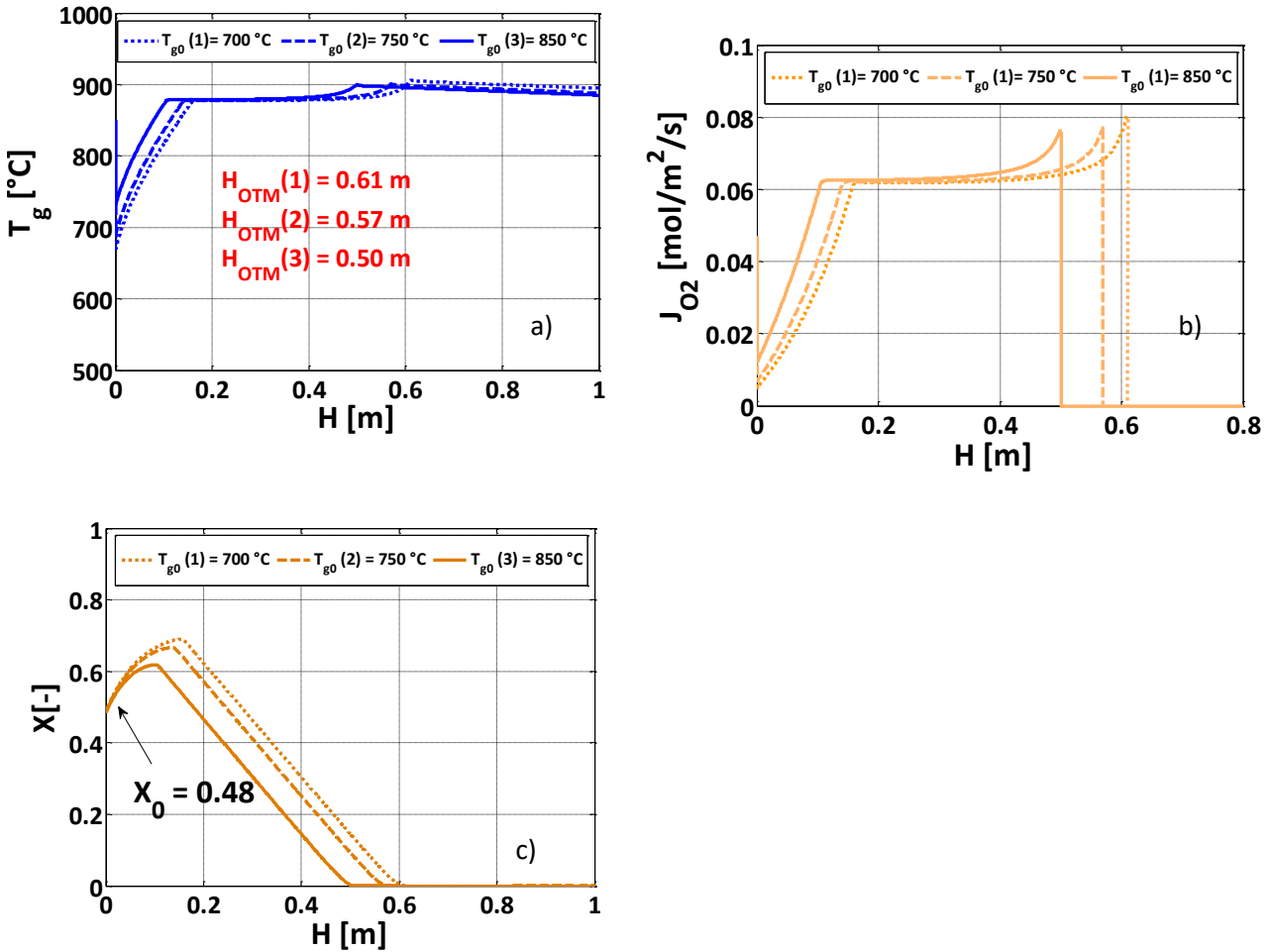


Figura 12. (a) temperature del gas, T_g , (b) flusso di permeazione, J_{O_2} , e (c) grado di carbonatazione del solido, X , lungo l'altezza del calcinatore, per differenti valori di temperatura del gas iniziale, $T_{g,0}$; l'altezza delle membrane verticali a trasporto di ossigeno è un parametro che varia per ottenere una completa calcinazione del materiale solido in ogni caso esaminato.

Le Figure 11 e 12 (a, b, c) mostrano la sensibilità delle simulazioni in funzione di alcuni parametri del modello e condizioni di ingresso del calcinatore.

In Figura 11 è rappresentata l'influenza del diametro delle bolle sul profilo di concentrazione volumetrica dei componenti gassosi. In accordo con i risultati ottenuti sul modello freddo sperimentale, il diametro della bolla iniziale è stato scelto uguale al passo della maglia quadrata su cui è alloggiato il fascio verticale OTM. Tali prove hanno dimostrato che le bolle sono generalmente di forma allungata, con lunghezza sostanzialmente più grande della larghezza. Per questo motivo si è deciso di studiare l'influenza del diametro equivalente delle bolle, lasciando invariati gli altri parametri riassunti in Tabella 6. Dal confronto in Figura 11 è evidente che all'aumentare della dimensione d_b la piccola differenza di concentrazione tra la fase gas bolle ed emulsione tende a crescere all'aumentare della dimensione della bolla, ciò è dovuto al fatto che la sua superficie specifica diventa progressivamente più piccola ed i flussi di interscambio tra le due fasi (bolle ed emulsione) si riducono. In tutti e tre i casi, i principali parametri che caratterizzano il calcinatore, H_{OTM} e H_{calci} , rimangono invariati. La Figura 12 (a,b,c), invece, mostra che i cambiamenti più importanti sono legati alle differenti temperature di ingresso della corrente gassosa, $T_{g,0}$. Come già detto in precedenza, la temperatura di ingresso del solido ($T_{s,0} \approx 650$ °C) è calcolata dal bilancio di energia del reattore di assorbimento della CO_2 e *reforming*. Le Figure 12a e b mostrano come la temperatura influenzi fortemente la permeazione delle membrane a trasporto di ossigeno e quindi il calore sensibile rilasciato dalla combustione del metano, in modo che il profilo di temperatura vari in maniera considerevole lungo il calcinatore. Ovviamente più bassa sarà la temperatura della corrente gassosa in ingresso e maggiore sarà la superficie di membrana richiesta per avere una completa calcinazione del sorbente solido (Figura 12c). In un recente lavoro sulla simulazione CFD di un reattore a letto fluidizzato SESMR su scala pilota [25], è stata dimostrata l'influenza del grado di calcinazione del sorbente solido alimentato al *reformer* sulla prestazione del processo combinato. I risultati numerici del modello CFD hanno mostrato che con particelle completamente calcinate e ad ogni velocità superficiale del gas investigata, si ottiene una composizione vicina all'equilibrio chimico del processo SESMR; quando il grado di calcinazione iniziale viene ridotto, anche la resa di idrogeno viene ridotta, sebbene superiore a quella corrispondente all'equilibrio di uno SMR normale. Di conseguenza, la calcinazione completa è un obiettivo desiderabile, anche se non un requisito rigoroso. I risultati ottenuti con il modello CFD sono stati confrontati con il modello del *reformer* sviluppato in MATLAB®, nelle medesime condizioni operative [25]. In Tabella 8 si riporta un confronto dei risultati numerici ottenuti con i due diversi simulatori.

Tabella 8. Confronto dei risultati ottenuti con la simulazione MATLAB e CFD di un reattore a letto fluidizzato SESMR.

Modello MATLAB								
$X_{CaO} \approx 0.5$			$X_{CaO} \approx 0.25$			$X_{CaO} \approx 0$		
$u_{gas,0}$ [m/s]	$Y_{CH4,dry}$ [-]	$Y_{H2,dry}$ [m/s]	$u_{gas,0}$ [m/s]	$Y_{CH4,dry}$ [-]	$Y_{H2,dry}$ [m/s]	$u_{gas,0}$ [m/s]	$Y_{CH4,dry}$ [-]	$Y_{H2,dry}$ [m/s]
0.2	0.04	0.81	0.2	0.038	0.87	0.2	0.036	0.90
0.4	0.08	0.75	0.4	0.08	0.79	0.4	0.08	0.83
0.5	0.11	0.72	0.5	0.11	0.76	0.6	0.11	0.80
Modello CFD								
$X_{CaO} = 0.5$			$X_{CaO} = 0.25$			$X_{CaO} = 0$		
$u_{gas,0}$ [m/s]	$Y_{CH4,dry}$ [-]	$Y_{H2,dry}$ [m/s]	$u_{gas,0}$ [m/s]	$Y_{CH4,dry}$ [-]	$Y_{H2,dry}$ [m/s]	$u_{gas,0}$ [m/s]	$Y_{CH4,dry}$ [-]	$Y_{H2,dry}$ [m/s]
0.2	0.04	0.82	0.2	0.025	0.93	0.2	0.011	0.96
0.4	0.05	0.78	0.4	0.035	0.88	0.4	0.016	0.96
0.5	0.055	0.76	0.5	0.04	0.88	0.6	0.02	0.96

La differenza dei risultati, in termini di frazione molare su base secca di CH_4 e H_2 , ottenuti con i due modelli è dovuta al diverso approccio fluidodinamico del processo esaminato. Il modello bifasico, descritto nei paragrafi precedenti, ed integrato in MATLAB® prevede una netta separazione tra la fase gas – bolle, priva di catalizzatore e costituita prevalentemente dal gas, e fase gas– emulsione, regione in cui avviene la reazione chimica, costituita da gas e buona frazione dei solidi. Si tratta pertanto di un modello del tutto

conservativo, in grado di fornire un comportamento del reattore paragonabile a quello reale in diverse condizioni operative, ma senza controllare accuratamente il flusso gas – solido nel letto. Il modello ottenuto con il simulatore CFD invece è basato su una più accurata trattazione fluidodinamica, in cui si pone maggiore attenzione al controllo del flusso del gas e del solido nel reattore con un grado di vuoto che varia lungo il letto. Nel modello CFD, è stata calcolata una maggiore conversione del metano, questo è dovuto ad un effetto by-pass del gas che è più evidente quando il sorbente è completamente calcinato e la reazione di carbonatazione è molto più veloce.

4.1.1 Simulazione 3D dell'intero circuito CaL

Il lavoro è stato completato con un studio modellistico CPFD (*Computation Particle-Fluid Dynamics*) del calcinatore a letto trascinato e fluidizzato con corrente di CO₂ tale da garantire una portata di solidi al carbonatatore non superiore a 0.09 kg/s. Sono state determinate le principali grandezze geometriche (diametro D=20 cm altezza = 5 metri) e fluidodinamiche (velocità di ingresso circa 7 m/s) del reattore di rigenerazione. La temperatura della CO₂ di ricircolo è stata fissata a 700 °C. Tale rigeneratore è stato inseguito integrato in un unico circuito al reattore di carbonatazione al fine di verificare le grandezze principali precedentemente stimate dal modello Matlab. Il modello CPFD così formulato è riportato in Figura 16 che mostra il grado di vuoto all'interno del circuito dopo circa 16,5 secondi.

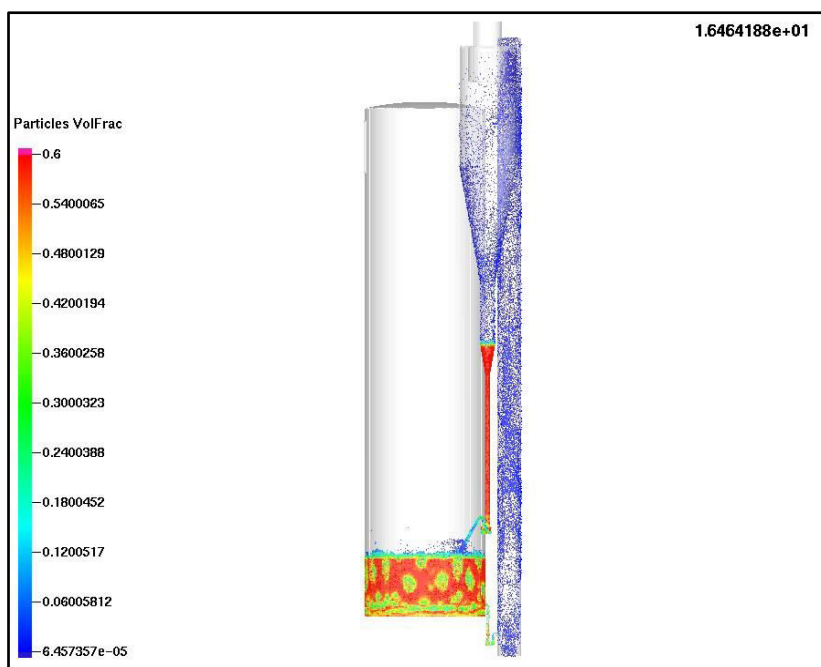


Figura 16 Grado di vuoto all'interno del circuito carbonatatore, calcinatore e due *loop seals*: modello CPFD formulato attraverso approccio Euleriano Lagrangiano. t=16.5 secondi

Il modello oltre a verificare i parametri operativi (portata di ricircolo, temperatura di esercizio dei reattori) è stato utilizzato per verificare la stabilità idrodinamica del circuito attraverso l'innesto di due *loop seals* (LS) a valle del carbonatatore e a valle del rigeneratore. Sono stati dimensionati in maniera tale da garantire la portata di solidi e quindi la produzione di idrogeno al carbonatatore di circa 5 kmol/h. Inoltre il modello ha dato informazioni circa la potenziale segregazione tra la fase catalizzatore e la fase sorbente escludendo tale fenomeno per valori di particella di sorbente e catalizzatore rispettivamente di 500 micron e 440 micron. La Figura 17 mostra la distribuzione dei principali componenti all'interno del calcinatore e del carbonatatore dopo circa 9 secondi dall'ingresso dei gas da decarbonizzare. Oltre la buona resa di conversione di CH₄ in H₂ è degno di nota che la scelta sia delle condizioni iniziali in termini di portate di fluidizzazione dei reattori e dei *loop seal*, che della geometria dei *loop seal* sono tali per cui la componente combustibile del

syngas prodotto (CO , CH_4 , H_2) rimane confinata all'interno del carbonatore. Questo garantisce da un lato la stabilità di esercizio del processo CaL in termini di produzione di combustibile da avviare all'isola di potenza, dall'altra un controllo puntuale della combustione all'interno del calcinatore senza che questa venga influenzata da ulteriore apporto di combustibile non voluto.

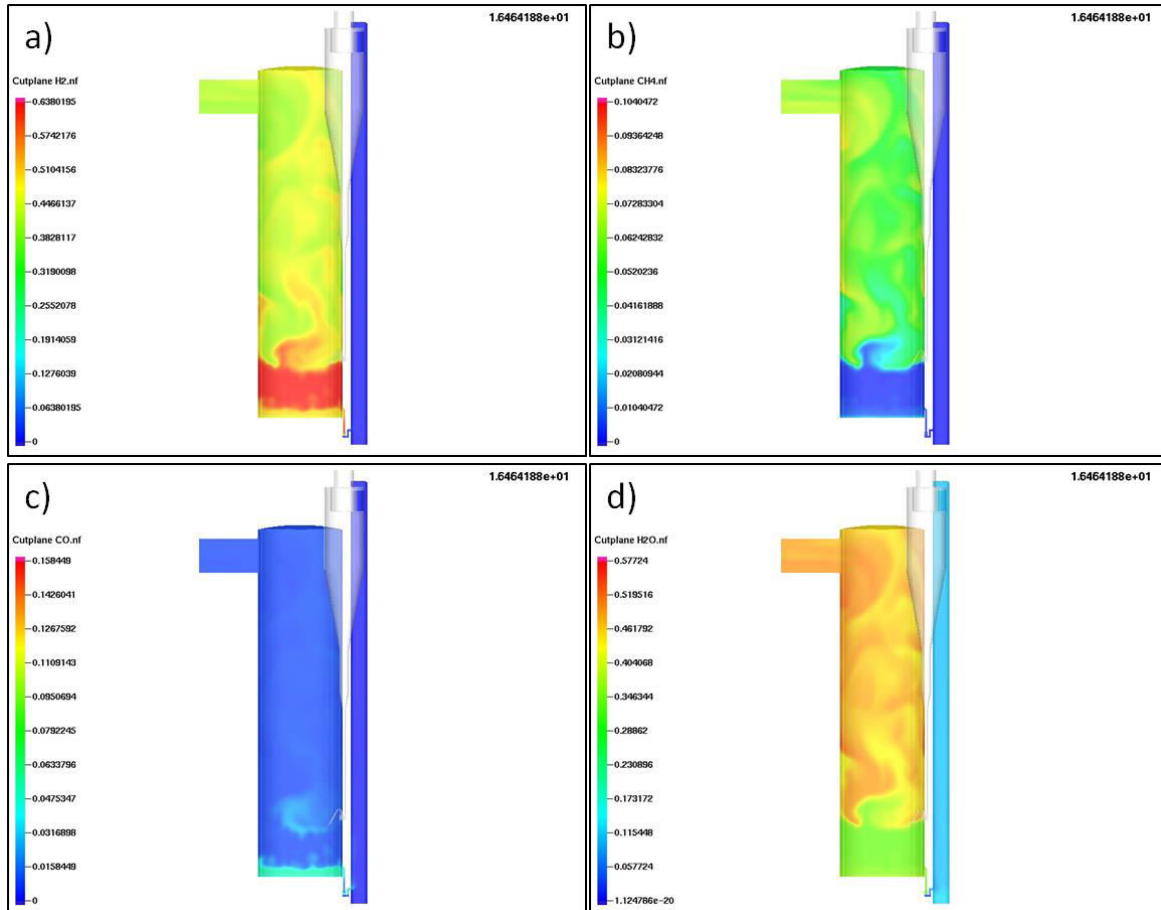


Figura 17 Frazione molare dei principali composti chimici al tempo $t=16.5$ secondi relativo intervallo di calcolo (a) H_2 0 – 0.64 ; (b) CH_4 0 – 0.10; (c) CO 0 – 0.16; (d) H_2O 0 – 0.58.

Infine in Figura 24 viene riportato il campo di CO_2 e temperatura all'interno circuito CaL: si vede come la scelta della portata di solidi dal calcinatore al carbonatore è tale per cui la temperatura all'interno del carbonatore (657°C) garantisce sia una buona resa di conversione di CH_4 in H_2 sia una buona uniformità all'interno del reattore.

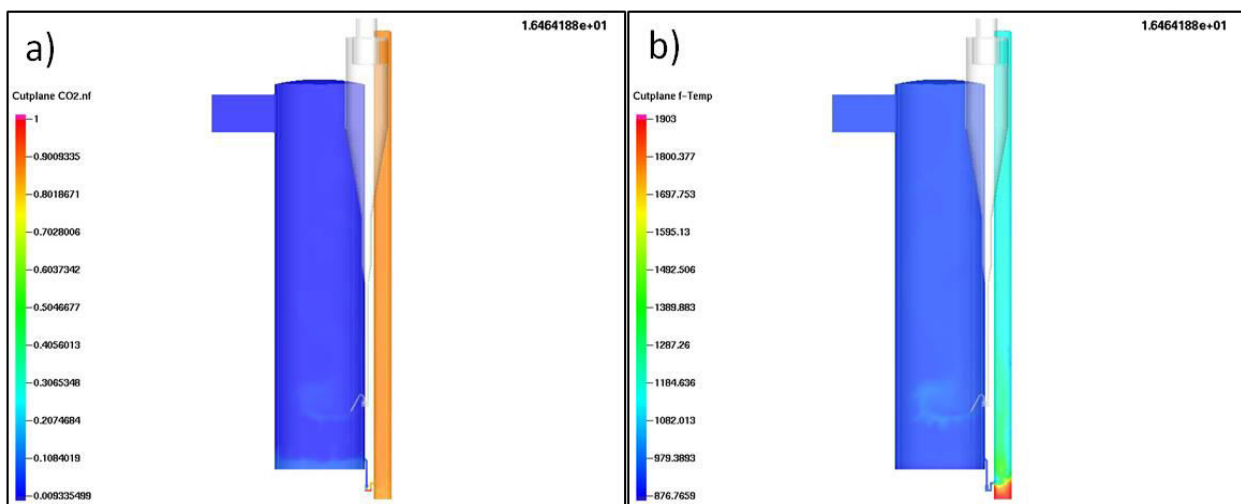


Figura 24 (a) Distribuzione all'interno del circuito CaL di (a) CO_2 e (b) temperatura

5 Conclusioni

Questa attività di ricerca affronta un'importante tematica, quella relativa alla fase di rigenerazione dei sorbenti a base di CaO utilizzati ciclicamente per catturare CO₂ in processi di SESMR, che racchiude diversi potenziali vantaggi rispetto al processo tradizionale come una migliore efficienza energetica e una riduzione dei costi grazie alla semplificazione impiantistica. La calcinazione è un processo endotermico e deve essere eseguita ad alta temperatura (≈ 900 ° C) e a pressione atmosferica. Fornire calore in queste condizioni non è un compito facile: per consentire un apporto diretto di calore all'interno del reattore, l'ossi-combustione del metano è il processo suggerito, utilizzando Membrane a Trasporto di Ossigeno (OTM), che separano ossigeno dall'aria ad elevate temperature, specialmente nel caso di applicazioni su piccola scala. Studi precedenti hanno caratterizzato la permeabilità agli ioni ossigeno di membrane tubolari di tipo perovskitico e validato un modello di tipo *Arrhenius* per il flusso di permeazione di O₂ in funzione della temperatura. In questo lavoro, è stata studiata la cinetica di calcinazione di un campione di dolomite attraverso analisi sperimentali termo-gravimetriche, che ha contribuito a definire la costante cinetica da inserire nell'espressione cinetica presente in letteratura. Infine la realizzazione e il funzionamento di un modello freddo, geometricamente e dinamicamente simile al calcinatore, ha permesso di evidenziare la qualità idrodinamica della fluidizzazione e la distribuzione del tempo di residenza del gas quando il fascio di membrane verticali OTM è inserito nel letto cilindrico. I test sperimentali sopra descritti, sono stati utilizzati per studiare un modello di simulazione in grado di prevedere numericamente il comportamento del calcinatore, costituito da bilanci molari per ogni specie chimica nella fase gas - bolle, - emulsione e fase solida, e bilanci energetici per il gas e solido che si muove nel reattore. È stato simulato il processo integrato *Calcium Looping*: i risultati numerici ottenuti dalla simulazione del processo di reforming e cattura di CO₂ hanno soddisfatto la richiesta di H₂ in turbina (5 kmol/h) con una purezza su base secca superiore all'85 %. Nel calcinatore, i risultati mostrano come sia possibile la completa calcinazione del campione di dolomite richiesto dal processo SESMR, utilizzando la superficie di permeazione del sistema OTM immerso nel letto fluidizzato, per fornire O₂ puro al processo di ossi-combustione del metano. La permeabilità dell'ossigeno attraverso le membrane MIEC è fortemente legata alla temperatura, così che il grado di calcinazione ottenibile è strettamente correlato alla temperatura di ingresso del gas; di conseguenza la velocità di trasferimento dell'ossigeno è il processo fondamentale che influenza le dimensioni e le condizioni operative del calcinatore. Infine, le simulazioni hanno mostrato l'importante contributo sul profilo di temperatura (e quindi sulla permeabilità) nella parte bassa del calcinatore dovuto ad un'ulteriore carbonatazione delle particelle solide in ingresso, che migliora l'apporto di calore fornito dalla combustione esotermica del metano, riducendo l'altezza complessiva del fascio OTM.

Abbreviazioni

ASU	Unità di separazione dell'aria
CBN	Carbonatazione
CFD	Fluidodinamica computazionale
MIEC	Conduzione Mista Ionico - Elettronica
OTM	Membrane a Trasporto di Ossigeno
PGM	Modello a grani della particella
SMR	<i>Steam Methane Reforming</i>
TGA	Analizzatore termo-gravimetrico
WGS	<i>Water Gas Shift</i>

Simboli

$c_{p,g}$	Calore specifico dei gas, J/mol/°C
$c_{p,s}$	Calore specifico dei solidi, J/kg/°C
C_i	Concentrazione molare dei componenti <i>i-esimi</i> , mol/m ³
d_B	Diametro delle bolle, m
d_{calci}	Diametro del calcinatore, m
d_m	Diametro medio OTM, m
d_p	Diametro della particella sorbente, m
D_R	Coefficiente di dispersione assiale, m ² /s
F	Portata molare, mol/s
h	Coefficiente di trasferimento di calore, W/m ² /°C
H	Altezza, m
J_{O_2}	Flusso di permeazione di O ₂ , mol/m ² /s
k_g	Coefficiente di trasferimento di materia fase gas, m/s
k_r	Costante cinetica della reazione inversa, mol/m ² /s
k_{SMR}^0	Costante cinetica pre-esponenziale della reazione SMR, kmol/(kg·atm ^{0.404} ·s)
k_{WGS}^0	Costante cinetica pre-esponenziale della reazione WGS, kmol/(kg·atm·s)
K_{be}	Coefficiente di trasferimento di materia fase bolle - emulsione, m/s
K_{SMR}	Costante di equilibrio per la reazione SMR, atm ²
K_{WGS}	Costante di equilibrio per la reazione WGS, atm ²
N	Numero di tubi OTM, adimensionale
N_{CaO}	Mole per unità di volume di particella sorbente, mol/m ³
P	Pressione, atm
P_i	Pressione parziale dei componenti gassosi <i>i-esimi</i> , atm
Pitch	Spazio tra i tubi verticali OTM, m
$P_{O_2,I}$	Pressione parziale di O ₂ parziale pressione sul lato permeato, atm
$P_{O_2,air}$	Pressione parziale di O ₂ sul lato aria, atm
Q	Portata volumetrica gassosa, m ³ /s
r_{calci}	Velocità della reazione di calcinazione, mol/m ³ /s
r_{CBN}	Velocità della reazione di carbonatazione, mol/m ³ /s
R	Costante universale dei gas, J/mol/K
S	Sezione trasversale, m ²
t	Tempo, s
T	Temperatura, K
u_{mf}	Velocità di minima fluidizzazione, m/s
u_p	Velocità di risalita della fase solida, m/s
V_{bed}	Volume di letto, m ³
V_{CaO}	Volume molare di CaO, m ³ /kmol
V_{CaCO_3}	Volume molare di CaCO ₃ , m ³ /kmol
W_s	Portata fase solida, kg/s
X	Grado di carbonatazione, adimensionale

X_{calci}	Grado di calcinazione, adimensionale
z	Coordinata assiale
Z	Rapporto tra I volumi molari di $CaCO_3$ e CaO , adimensionale

Numeri adimensionali

Ar	Numero di Archimede (definito in Tabella 4)
De	Numero di densità (definito in Tabella 4)
Fl	Numero di flusso (definito in Tabella 4)
Le	Numero di lunghezza (definito in Tabella 4)
Pe	Numero di Péclet ($u H/D_R$)

Lettere greche

β	Rapport molare tra CO e CO_2 [39], adimensionale
ρ	Densità, kg/m^3
μ	Viscosità, $Pa\cdot s$
δ	Frazione in volume delle bolle, adimensionale
ν	Coefficient stechiometrico, adimensionale
ε	Grado di vuoto del letto, adimensionale

Apici e pedici

out	Uscita
av	Medio
b	Bolle
e	Emulsione
eq	Equilibrio
g	Fase gas
s	Fase solida
0	Condizione iniziale
mf	Minima fluidizzazione
p	Particelle
P	Sonda

Riferimenti bibliografici

1. H. McJeon, J. Edmonds, N. Bauer, L. Clarke, B. Fisher, B.P. Flannery, J. Hilaire, V. Krey, G. Marangoni, R. Mi, K. Riahi, H. Rogner, M. Tavoni, "Limited impact on decadal-scale climate change from increased use of natural gas", *Nature* 514 (2014) pp. 482 - 485.
2. International Energy Agency, *Are We Entering a Golden Age of Gas?* (IEA Report, 2011), http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebiste/2011/WEO2011_GoldenAgeofGasReport.pdf (accessed 4 May 2018).
3. D. Littell, "Natural Gas: Bridge or Wall in Transition to Low-Carbon Economy?", *Natural Gas & Electricity* 33 (2017) pp. 1-8.
4. Y. Qin, F. Tong, G. Yang, D. L. Mauzerall, "Challenges of using natural gas as a carbon mitigation option in China", *Energ. Policy* 117 (2018) pp. 457 – 462.
5. C. McGlade, S. Pye, P. Ekins, M. Bradshaw, J. Watson, "The future role of natural gas in the UK: A bridge to nowhere?", *Energy Policy*. 113 (2018) pp. 454 – 465.
6. N.L. Panwar, S.C. Kaushik, "Surendra Kothari, Role of renewable energy sources in environmental protection: A review", *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (2011) pp. 1513 – 1524.
7. O. Ellabban, H. Abu-Rub, F. Blaabjerg, "Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology", *Renew. Sust. Energ. Rev.* 39 (2014) pp. 748 – 764.
8. J. Lipp, "Lessons for effective renewable electricity policy from Denmark, Germany and the United Kingdom", *Energ. Policy* 35 (2007) pp. 5481 – 5495.
9. International Energy Outlook 2017 Overview, Report Number: DOE/EIA-0484 (2017) <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/> (accessed 4 May 2018).
10. T. da Silva Veras, T.S. Mozer, D. da Costa Rubim Messeder dos Santos, A. da Silva César, "Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide", *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) pp. 2018–2033.
11. J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, "An overview of hydrogen production technologies", *Catal. Today* 139 (2009) p. 244-260.
12. S.A. Bhat, J. Sadhukhan, "Process intensification aspects for steam methane reforming: An overview", *AIChE J.* 55 (2009) pp. 408-422.
13. B. Dou, C. Wang, Y. Song, H. Chen, B. Jiang, M. Yang, Y. Xu, "Solid sorbents for in-situ CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process: A review", *Renew. Sust. Energ. Rev.* 53 (2016) pp. 536-546.
14. M. S. Yancheshmeh, H.R. Radfarnia, M. C. Iliuta, "High temperature CO₂ sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process", *Chem. Eng. J.* 283 (2016) pp. 420 – 444.
15. C. Hawthorne, H. Dieter, A. Bidwe, A. Schuster, G. Scheffknecht, S. Unterberger, M. Käß, "CO₂ capture with CaO in a 200 kWth dual fluidized bed pilot plant", *Enrgy. Proced.* 4 (2011) pp. 441 - 448.
16. K. Johnsen, H.J. Ryu, J.R. Grace, C.J. Lim, "Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO₂-acceptor", *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) pp. 1195 - 1202.
17. M. C. Romano, E. N. Cassotti, P. Chiesa, J. Meyer, J. Mastin, "Application of the Sorption Enhanced-Steam Reforming process in combined cycle-based power plants", *Enrgy. Proced.* 4 (2011) pp. 1125 - 1132.
18. V. Spallina, A. Shams, A. Battistella, F. Gallucci, M. van Sint Annaland, "Chemical Looping Technologies for H₂ Production with CO₂ Capture: Thermodynamic Assessment and Economic Comparison", *Enrgy. Proced.* 114 (2017) pp. 419 – 428.
19. I. Martínez, M.C. Romano, P. Chiesa, G. Grasa, R. Murillo, "Hydrogen production through sorption enhanced steam reforming of natural gas: Thermodynamic plant assessment", *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) pp. 15180-15199.
20. L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, S. Servili, "Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review", *Energy* 33 (2008) pp. 554 - 570
21. S.D. Angeli, G. Monteleone, A. Giaconia, A. A. Lemonidou, "State-of-the-art catalysts for CH₄ steam reforming at low temperature", *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) pp. 1979-1997.

22. U. Sikander, S. Sufian, M.A. Salam, "A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems", *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) pp. 19851-19868.
23. S. A. Salaudeen, B. Acharya, A. Dutta, "CaO-based CO₂ sorbents: A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling", *J. CO₂ Util.* 23 (2018) pp. 179-199.
24. M. Voldsund, K. Jordal, R. Anantharaman, "Hydrogen production with CO₂ capture", *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) pp. 4969 -4992.
25. A. Di Carlo, I. Aloisi, N. Jand, S. Stendardo, and P. U. Foscolo, "Sorption enhanced steam methane reforming on catalyst-sorbent bifunctional particles: A CFD fluidized bed reactor model", *Chem. Eng. Sci.* 173 (2017) pp. 428–442.
26. H. Pawlak-Kruczek, M. Baranowski, Effectiveness of CO₂ Capture by Calcium Looping with Regenerated Calcium Sorbents – Last Step Calcination, *Enrgy. Proced.* 105 (2017) pp. 4499 - 4512.
27. B.R. Stanmore and P. Gilot, "Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration", *Fuel. Process. Technol.* 86 (2005) pp. 1707–1743.
28. J. Meyer, J. Mastin, Tor-K. Bjørnebole, T. Ryberg, N.Eldrup, "Techno-economical study of the Zero Emission Gas power concept", *Enrgy. Proced.* 4 (2011) pp. 1949-1956.
29. T. Antonini, K. Gallucci, V. Anzoletti, S. Stendardo, P. U. Foscolo, "Oxygen transport by ionic membranes: Correlation of permeation data and prediction of char burning in a membrane-assisted biomass gasification process", *Chem. Eng. Process.: Process Intensification* 94 (2015) pp. 39-52.
30. S. Stendardo, P.U. Foscolo, M. Nobili, S. Scaccia, "High quality syngas production via steam-oxygen blown bubbling fluidised bed gasifier", *Energy* 103 (2016) pp. 697-708;
31. S. Scaccia, S. Stendardo, G. Vanga, L. Pagliari, S. Cassani, M. Nobili, G. Messina, A. Assettati, G. Guidarelli, S. Attanasi, C. Stringola, A. Grasso, I. Cassani, A. Calabró, P. U. Foscolo, "The Italian ZECOMIX Platform: CO₂ Capture on Calcined Dolomite in Fluidized Bed Carbonator Unit", *Nat. Resour.* 5 (2014) pp. 433 – 441.
32. D. Kunii and O. Levenspiel, *Fluidization Engineering*, second ed., Butterworth-Heinemann, Boston, 1991.
33. T. Antonini, P.U. Foscolo, K. Gallucci, S. Stendardo, "Influence of temperature on oxygen permeation through ion transport membrane to feed a biomass gasifier", *J. Phys. Conf. Ser.* 655 (2015) pp. 1 - 10.
34. Numaguchi, T., Kikuchi, K., "Intrinsic kinetics and design simulation in a complex reaction network; steam-methane reforming", *Chem. Eng. Sci.* 43 (1998) pp. 2295–2301
35. Aloisi, A. Di Giuliano, A. Di Carlo, P.U. Foscolo, C. Courson, K. Gallucci, "Sorption enhanced catalytic Steam Methane Reforming: Experimental data and simulations describing the behaviour of bi-functional particles", *Chem. Eng. J.* 314 (2017) pp. 570 – 582
36. S. Stendardo, P.U. Foscolo, "Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent", *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) pp. 2343–2352.
37. I. Aloisi, N. Jand, S. Stendardo, P.U. Foscolo, "Hydrogen by sorption enhanced methane reforming: A grain model to study the behavior of bi-functional sorbent-catalyst particles", *Chem. Eng. Sci.* 149 (2016) pp. 22–
38. K. Hou, R. Hughes, "The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O catalyst", *Chem. Eng. J.* 82 (2000) pp. 311–328.
39. J.R. Arthur, "Reaction between Carbon and Oxygen", *T. Faraday Soc.* 47 (1950) pp. 164-178.
40. L. Di Felice, V. Middelkoop, V. Anzoletti, F. Snijkers, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, "New high temperature sealing technique and permeability data for hollow fiber BSCF perovskite membranes", *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 107 (2016) pp. 206–219
41. S. Stendardo, P.U. Foscolo, "Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent", *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) pp. 2343–2352.
42. F. Fang, Z.S. Li, N.S. Cai, "Experiment and modeling of CO₂ capture from flue gases at high temperature in a fluidized bed reactor with Ca-based sorbents", *Energy Fuels* 23 (2009) pp. 207–216
43. S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter, "Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction", *AIChE J.* 29 (1983) pp. 79–86.
44. L.R. Glicksman, M. Hyre, K. Woloshun, "Simplified scaling relationships for fluidized beds", *Powder Technol.* 77 (1993) pp. 177–199

45. D. Geldart, "Types of gas fluidization", *Powder Technol.* 7 (1973) pp. 285–292
46. A. Helmi, I. Campos Velarde, F. Gallucci, M. van Sint Annaland, "Hydrodynamics of dense gas-solid fluidized beds with immersed vertical membranes using an endoscopic-laser PIV/DIA technique", *Chem. Eng. Sci.* 182 (2018) pp. 146–161.
47. L.G. Gibilaro, *Fluidization-Dynamics*, first ed., Butterworth - Heinemann, Oxford, 2001.
48. M. Fiorentino, A. Marzocchella, P. Salatino, "Segregation of Fuel Particles and Volatile Matter during Devolatilization in a Fluidized Bed Reactor - II. Experimental", *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) pp. 1893–1908.
49. G. Bruni, R. Solimene, A. Marzocchella, P. Salatino, J. G. Yates, P. Lettieri, M. Fiorentino, "Self-Segregation of High-Volatile Fuel Particles during Devolatilization in a Fluidized Bed Reactor", *Powder Technol.* 128 (2002) pp. 11–21.
50. H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, fourth ed., Prentice Hall International, 2006.
51. D. J. Gunn, "Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised bed", *Int. J. Heat Mass Transfer* 21 (1978) pp. 467-476
52. R. H. Perry, D. W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, seven ed., McGraw-Hill, 1999.
53. Kierzenka, L.F. Shampine, "A BVP solver that controls residual and error", *J. Numer. Anal. Ind. Appl. Math.* 3 (2008) pp. 27–41.
54. R.C. Darton, R.D. LaNauze, J.F. Davidson, D. Harrison, "Bubble Growth Due to Coalescence in Fluidised Beds", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 55 (1977) pp. 274 - 28