



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Modellazione e simulazione di un calcinatore per un sistema a doppio letto fluido per la cattura della CO₂ mediante sorbenti solidi a base di calcio

Elisa Savuto, Katia Gallucci, Andrea Di Carlo



Report RdS/PTR2020/079

MODELLAZIONE, SIMULAZIONE E PROGETTAZIONE DI UN SISTEMA A DOPPIO LETTO FLUIDO PER LA CATTURA DELLA CO₂

Elisa Savuto, Katia Gallucci, Andrea Di Carlo
(UNIVAQ)

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico (oggi Ministero della Transizione Ecologica) - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: N. 1 - Tecnologie

Progetto: 1.6 - Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Work package: 3 - Sviluppo di tecniche e soluzioni impiantistiche per l'efficientamento di processi industriali ad alta e bassa temperatura

Linea di attività: LA 3.11 – Modellazione e simulazione di sistemi multifase per la rigenerazione di materiale sorbente

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile del Work package (LA3.8-3.17, LA3.29): Stefano Stendardo, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *“Modellazione, simulazione e progettazione di un sistema a doppio letto fluido per la cattura della CO₂”*

Responsabile scientifico ENEA: Stefano Stendardo

Responsabile scientifico Università degli Studi dell'Aquila: Prof. Andrea Di Carlo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	6
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 STUDIO DELLA CINETICA DI CALCINAZIONE DELLA DOLOMITE	7
2.2 BILANCI DI MATERIA E DI ENERGIA DEL SISTEMA A DOPPIO LETTO FLUIDIZZATO	11
2.3 CALCOLO DELLE PRESSIONI ATTRAVERSO IL CIRCUITO A DOPPIO REATTORE	14
2.3.1 <i>Contributi di pressione del calcinatore</i>	14
2.3.2 <i>Contributi di pressione del carbonatatore</i>	18
2.3.3 <i>Contributi di pressione delle connessioni</i>	19
2.3.4 <i>Bilancio delle pressioni lungo il circuito a doppio reattore</i>	21
2.4 SIMULAZIONI CON IL SOFTWARE CPFD BARRACUDA®	23
3 CONCLUSIONI	35
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	36

Sommario

L'attività svolta è stata incentrata sullo sviluppo di un processo continuo di produzione di idrogeno da steam reforming del metano intensificato con la cattura della CO₂ (SER: sorption enhanced reforming) attraverso un ciclo CaO/CaCO₃. Per chiudere questo ciclo è necessario prevedere un reattore di calcinazione nel quale il sorbente carbonatato (CaCO₃) possa essere rigenerato ad alta temperatura, rilasciando un flusso di CO₂ pura e riportandosi allo stato di ossido. Il calore necessario per la rigenerazione del sorbente si considera fornito da reazioni di combustione, o in alternativa da scambiatori di calore a resistenza elettrica.

Lo studio è stato quindi focalizzato sul dimensionamento di un sistema a doppio letto fluidizzato che comprenda un carbonatatore/reformer, che lavori a 600°C, ed un calcinatore/combustore, che operi a 950°C, da accoppiare tramite opportune connessioni (ciclone, loop seal e chute). Le connessioni tra i due reattori dovranno essere progettate in modo tale da garantire la circolazione del sorbente ma da evitare il trafileamento di: (a) H₂ dal carbonatatore al calcinatore e (b) CO₂ dal calcinatore al carbonatatore. In particolare ci si è occupati della modellazione del calcinatore per la rigenerazione del sorbente; tale attività sarà propedeutica alla LA3.10 per la progettazione e la costruzione del circuito completo tra il calcinatore definito in questo rapporto ed il carbonatatore già esistente nel banco prova Valchiria, presso l'infrastruttura di ricerca Zecomix del centro ENEA Casaccia.

Lo studio è stato quindi suddiviso in step da portare a termine progressivamente per il corretto dimensionamento del calcinatore: lo studio della cinetica di rigenerazione del sorbente, i bilanci di materia e di energia del sistema a doppio reattore, il calcolo delle pressioni nei vari punti del circuito, la definizione di una geometria preliminare per il calcinatore e le connessioni, ed infine le simulazioni con il software CFPD (Computational Particle Fluid Dynamics) Barracuda[®] per verificare il funzionamento fluidodinamico e chimico del sistema.

Il sorbente considerato in questo studio è la dolomite, per le sue ottime caratteristiche di reperibilità, basso costo e buone performance nella cattura di CO₂. La dolomite è stata quindi sottoposta ad analisi termogravimetrica per determinarne la cinetica di calcinazione. I risultati ottenuti dall'analisi TGA/DSC sono stati utilizzati per estrapolare i parametri cinetici E, energia di attivazione, ed A, fattore pre-esponenziale, grazie all'utilizzo di metodi riportati in studi di letteratura riguardanti la calcinazione di sorbenti solidi a base di CaO. Per i dettagli sui metodi utilizzati si rimanda al paragrafo 2.1 *Studio della cinetica di calcinazione della dolomite*. I risultati ottenuti, incluso il tempo necessario per il completamento della reazione a 950°C, sono riportati in Tabella.

A (t/s)	1.00e+8
E (J/mol)	2.51e+5
Δt (s)	230.44

Successivamente sono stati calcolati i bilanci di materia e di energia sul sistema a doppio letto fluidizzato. In base alle dimensioni del carbonatatore e fissando la velocità del gas per ottenere circa 2.5 volte quella di minima fluidizzazione, sono state calcolate le portate di gas e di solido necessarie per il sistema a due reattori. Si è considerata una portata di CH₄ in ingresso al carbonatatore pari a 1041 g/h, con vapore in ingresso in rapporto molare H₂O/CH₄=3/1; in uscita dal carbonatatore è stato calcolato un flusso di H₂ pari a 457 g/h, ed in uscita dal calcinatore un flusso di CO₂ pura pari a 10731 g/h.

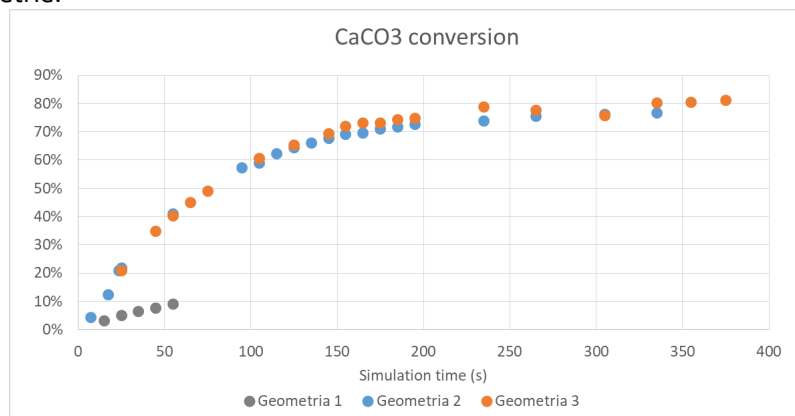
Il software ChemCAD[®] è stato utilizzato per effettuare i bilanci di energia del sistema completo, che ha evidenziato un fabbisogno termico per il reattore di calcinazione pari a 5.68 kW. I dettagli relativi ai calcoli dei bilanci sul sistema sono riportati nella sezione 2.2 *Bilanci di materia e di energia del sistema a doppio letto fluidizzato*.

Una volta calcolati i bilanci di materia e di energia, sono stati valutati i contributi di pressione di ciascun componente del sistema a doppio letto fluidizzato. In funzione delle dimensioni dei singoli componenti e dei relativi regimi di gas e solido, sono state calcolate le cadute di pressione di ogni tratto del sistema, utilizzando relazioni specifiche per ogni componente trovate in letteratura. Si è quindi delineato il profilo delle pressioni

lungo il sistema a doppio reattore, ed è stata contestualmente definita una prima geometria per il calcinatore (*Geometria 1*). Per ulteriori dettagli su questi calcoli si rimanda alla sezione 2.3 *Calcolo delle pressioni attraverso il circuito a doppio reattore*.

La geometria del calcinatore definita è stata quindi utilizzata per effettuare delle simulazioni con il software CPFD Barracuda®; tali simulazioni sono utili per valutare l'efficacia del design del calcinatore dal punto di vista fluidodinamico, verificando che si ottengano le portate di solido desiderate in ingresso e uscita dal reattore, ma anche dal punto di vista chimico. Tra gli input della simulazione sono stati infatti inseriti i parametri della cinetica di calcinazione estrapolati sperimentalmente durante la prima fase di questo studio (sezione 2.1); sono quindi state valutate anche le performance di rigenerazione del sorbente nel calcinatore, grazie all'osservazione di alcuni output di simulazione significativi, quali la conversione del CaCO_3 in ingresso e la frazione di CaCO_3 non reagito in uscita dal reattore.

Grazie a queste simulazioni è stato possibile osservare alcune problematiche nella *Geometria 1* del calcinatore, che hanno causato un ridotto tempo di residenza delle particelle da rigenerare, e di conseguenza un tasso di conversione molto basso. È stata quindi elaborata una *Geometria 2*, con alcune modifiche nel design del calcinatore mirate a consentire un tempo di residenza maggiore delle particelle nel calcinatore. I risultati delle successive simulazioni hanno confermato un notevole miglioramento delle performance di rigenerazione del sorbente rispetto al design iniziale. Un'altra modifica nella progettazione del calcinatore ha portato alla definizione di una *Geometria 3*, che ha mostrato un ulteriore miglioramento rispetto alla *Geometria 2*. Le simulazioni effettuate con la *Geometria 3* hanno mostrato conversioni finali di CaCO_3 pari all'81% e frazione in massa di CaCO_3 in uscita pari al 9.2%, risultati ottimali in confronto a quelli ottenuti con le precedenti geometrie.



Si riporta un dettaglio della sezione inferiore della *Geometria 3* del calcinatore che, a conclusione di questo studio, è stata selezionata per essere accoppiata al carbonatatore già esistente. Grazie al design del reattore di calcinazione sarà possibile realizzare il sistema a doppio letto fluidizzato per la produzione di idrogeno da steam reforming del metano intensificato con la cattura della CO_2 .



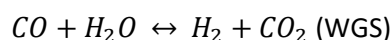
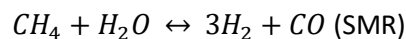
1 Introduzione

I cambiamenti climatici ed il riscaldamento globale sono attualmente le problematiche più gravi ed urgenti dei tempi attuali. Per fronteggiare questi eventi e salvaguardare il pianeta è quindi necessario modificare le fonti energetiche da cui si attinge in modo da sfruttare le fonti con minor impatto ambientale e quindi ridurre il più possibile le emissioni di CO₂, largamente responsabili dell'effetto serra e del riscaldamento globale.

Attualmente l'interesse per il vettore energetico H₂ è aumentato in modo considerevole, poiché rappresenta una valida alternativa ai combustibili fossili, e può essere sfruttato in sistemi di conversione ad alta efficienza (celle a combustibile), o in alternativa può essere utilizzato per la sintesi di biocombustibili (Fischer-Tropsch) [1], [2] o come gas riducente in acciaierie.

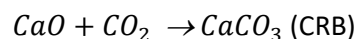
Al momento tra le tecnologie più utilizzate per la produzione di H₂ compaiono lo steam reforming di CH₄, la pirolisi e la gassificazione di carbone. Questi processi possono essere accoppiati con la cattura della CO₂, in modo da ridurre le emissioni in atmosfera e, simultaneamente, promuovere le efficienze di conversione [3].

Il SER (sorption enhanced reforming) combina il processo di steam reforming di CH₄ (SMR) con la cattura di CO₂; la rimozione della CO₂ dal gas prodotto permette di spostare l'equilibrio chimico delle reazioni di WGS (water gas shift) e di steam reforming verso i prodotti, ed aumentare sensibilmente la conversione del CH₄ [4]. Il reattore in cui avvengono le reazioni di SMR e WGS prende il nome di carbonatatore o reformer. In questo rapporto i due termini vengono usati come sinonimo.



La cattura della CO₂ dal flusso gassoso può essere effettuata con membrane permeabili selettive oppure con sorbenti solidi appropriati [5].

I sorbenti solidi a base di calcio sono un'opzione molto promettente per la cattura della CO₂ [6], [7] e possono quindi essere utilizzati come materiale solido di un reattore a letto fluidizzato per processi SER. In particolare l'utilizzo di dolomite può essere una soluzione molto vantaggiosa poiché è un minerale economico, non tossico ed altamente reperibile [8]. La reazione che ha luogo grazie al sorbente di CO₂ è qui sotto riportata:



Il sorbente che agisce nella cattura della CO₂ viene progressivamente convertito in CaCO₃ (sorbente carbonatato); diventa quindi necessario prevedere uno step di rigenerazione del sorbente, in modo da renderlo nuovamente disponibile per la cattura nel reattore di SER.

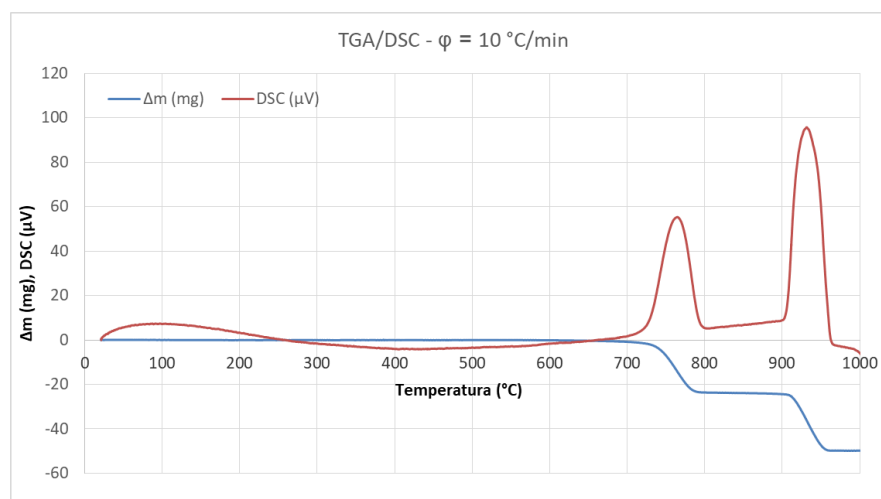
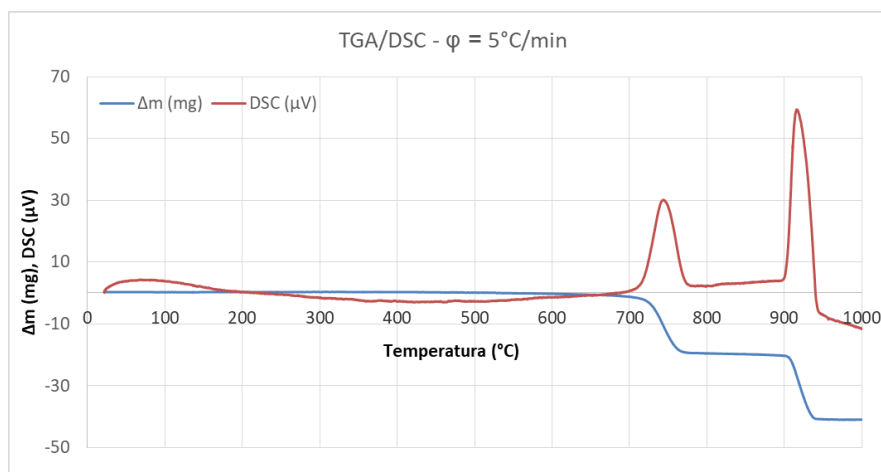
Si deve quindi realizzare un reattore di calcinazione da accoppiare al carbonatatore/reformer, per rigenerare il sorbente riportandolo allo stato di ossido; in questo modo è possibile realizzare un sistema a doppio reattore che permetta di chiudere il ciclo di produzione di H₂ mediante il processo SER. Il sistema a doppio reattore permetterebbe quindi di produrre mediante un processo continuo sia una corrente ad alto contenuto di H₂ in uscita dal carbonatatore che una corrente ricca di CO₂ in uscita dal calcinatore pronta per essere stoccata in maniera definitiva o riusata per la produzione di combustibili o aggregati sintetici (carbonatazione di scorie).

Questo rapporto mostra i risultati principali ottenuti nelle fasi principali della progettazione del calcinatore: (i) cinetica di calcinazione della dolomite, (ii) bilancio di materia e di energia necessari; (iii) bilancio di pressioni nel circuito composto da calcinatore, carbonatatore ed elementi di connessione (i.e. loop seal, chute). Il rapporto si conclude con la scelta e l'ottimizzazione della geometria del calcinatore mediante simulazione CFPD (Computing Particle-Fluid Dynamics).

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Studio della cinetica di calcinazione della dolomite

La cinetica di calcinazione della dolomite è stata determinata a partire dall'analisi termo-gravimetrica (TGA) e dalla calorimetria a scansione differenziale (Differential Scanning Calorimetry, DSC), che forniscono rispettivamente la variazione di peso e di flusso termico del campione riscaldato con una rampa di temperatura controllata. In questo modo si può risalire alla quantità di solido convertito in fase gassosa e al calore scambiato durante la reazione chimica. Le due analisi sono state effettuate simultaneamente attraverso lo strumento Liensis STA 1000, presente nel laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia (DIIE) dell'Università degli Studi dell'Aquila. Le analisi sono state effettuate al variare della velocità di riscaldamento $\varphi = 5, 10$ e 20 °C/min. È stata condotta una campagna preliminare per valutare i fenomeni di "galleggiamento" (i.e. buoyancy effect) sul crogiolo vuoto. Le variazioni di peso registrate in questo modo vengono, quindi, successivamente sottratte dalle misure ottenute durante la cattura e la rigenerazione del campione di sorbente scelto (i.e. dolomite). La **Figura 1** mostra i risultati delle analisi effettuate alle diverse velocità di riscaldamento.



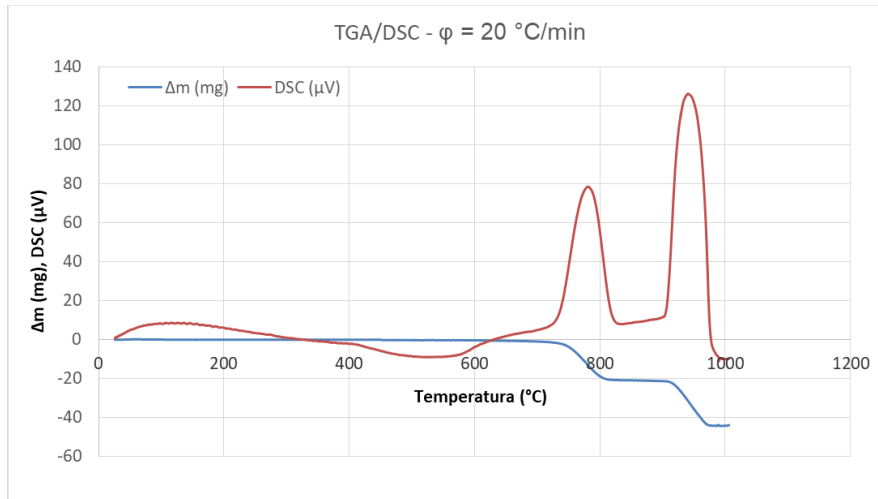
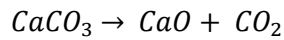
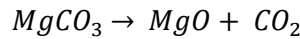


Figura 1 – TGA/DSC di dolomite effettuati a 5, 10 e 20 °C/min

Dai grafici si notano due picchi nella DSC, corrispondenti a due fasi di perdita di peso del campione; i due eventi rappresentano rispettivamente le reazioni di calcinazione del $MgCO_3$ e del $CaCO_3$ secondo le seguenti reazioni:



Per questo studio abbiamo considerato unicamente la seconda reazione, effettuando quindi i calcoli per estrapolare la cinetica di calcinazione del $CaCO_3$.

Secondo quanto riportato da H. Kissinger [9], la maggior parte delle reazioni del tipo solido/solido con reazione di gas può essere descritta dalla seguente equazione:

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-E/RT} \quad (1)$$

Dove $\frac{dx}{dt}$ è la velocità di reazione, x è la frazione di solido reagito, n è il grado di reazione e T è la temperatura in Kelvin. Nella maggior parte dei casi l'esponente n è unitario o frazionario e rimane costante durante la reazione, ipotesi adottata in questo studio. All'aumentare della temperatura, la velocità di reazione, proporzionale al segnale DSC in **Figura 1**, crescerà fino a un valore massimo e poi decrescerà al diminuire del reagente solido.

La velocità di reazione massima, ottenuta a partire dalla (1) si verifica alla temperatura T_m , ottenibile dalla seguente espressione.

$$\frac{E\varphi}{RT_m^2} = A n (1-x)_m^{n-1} e^{-E/RT_m} \quad (2)$$

Integrando l'equazione (1), ipotizzando che la velocità di riscaldamento sia costante, si ottiene una funzione esponenziale integrale che può essere semplificata con delle approssimazioni soddisfacenti. Combinando poi le espressioni ottenute, si ottiene:

$$n(1-x)_m^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (3)$$

In cui si può inserire la dipendenza da φ all'interno della temperatura T_m . Combinando le precedenti espressioni, differenziando e trascurando gli infinitesimi si ottiene:

$$\frac{d\left(\ln\frac{\varphi}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (4)$$

Avendo a disposizione i dati di TGA/DSC a diversi valori di φ , è possibile ricavare una retta di fitting dalla quale estrapolare la pendenza, pari a $-\frac{E}{R}$ e quindi l'energia di attivazione E della reazione di calcinazione (vedi **Figura 2**).

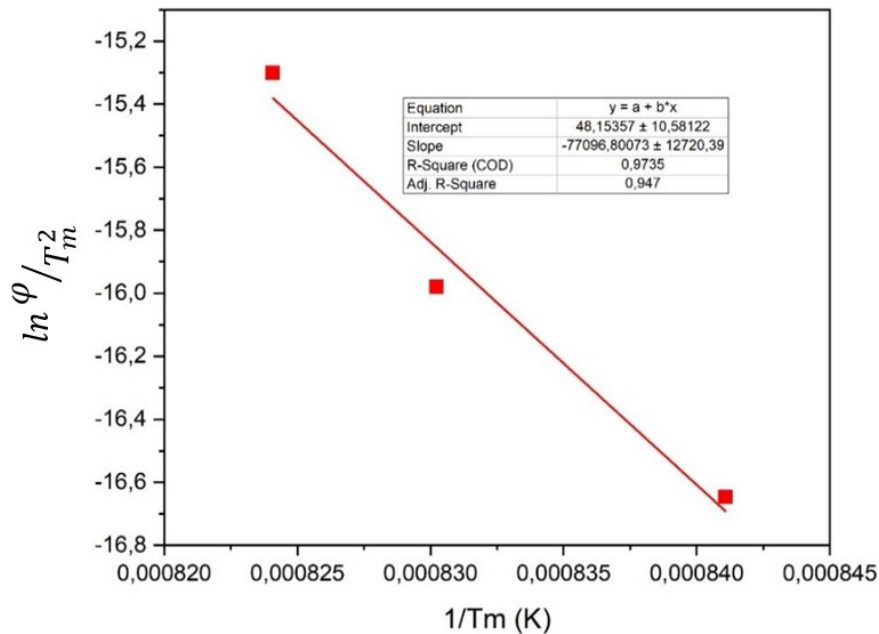


Figura 2 – Fitting di dati delle analisi TGA/DSC per il calcolo dell'energia di attivazione E [J/mol] per la reazione di calcinazione

Per caratterizzare il picco della DSC viene definito un indice di forma S , pari al valore assoluto del rapporto tra le pendenze delle tangenti alla curva nei punti di flesso.

$$S = \left| \frac{\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_1}{\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)_2} \right| = \left| \frac{\left(\frac{dq}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dq}{dt}\right)_2} \right| \quad (5)$$

Ottenuto il valore dell'indice S è possibile ricavare il grado di reazione n attraverso la formula riportata da Kissinger [9]:

$$n = 1.26 \cdot S^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

È quindi possibile calcolare il fattore pre-esponenziale A della cinetica di calcinazione, attraverso l'espressione (2), in cui il valore x di conversione nel punto di massima velocità si può ricavare dal grafico della Δm ottenuto dall'analisi in TGA.

Grazie ai risultati ottenuti dalle analisi TGA/DSC effettuate per i tre valori di φ , è stato possibile calcolare il grado di reazione medio (n medio), l'energia di attivazione E ed il fattore pre-esponenziale A che descrivono la cinetica di reazione. Grazie alla misura di peso registrato dalla bilancia termo-gravimetrica è stato inoltre possibile stimare la quantità di CO_2 liberata rispettivamente dal MgCO_3 e dal CaCO_3 , e quindi risalire alle quantità di Mg e Ca presenti nella dolomite. I risultati ottenuti sono riassunti in **Tabella 1**.

Tabella 1 – Risultati ottenuti da analisi TGA/DSC di dolomite

	$\varphi = 5 \text{ }^\circ\text{C/min}$	$\varphi = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$	$\varphi = 20 \text{ }^\circ\text{C/min}$
S	0.88	0.90	0.41
n	1.18	1.20	0.80
n medio	1.06		
T_m	916	931	940
E_{TGA} (J/mol)	6.41e+5		
A_{TGA} (1/s)	6.28e+25		
Δt_{TGA} (s)	202.82		
Ca/Mg (mol/mol)	1.09		

La cinetica di reazione ricavata quindi per la calcinazione del CaCO₃ è:

$$\frac{dx}{dt} = A_{TGA}(1-x)^n e^{-E_{TGA}/RT} = k_{TGA} (1-x)^n \quad (7)$$

Che può essere integrata per calcolare il tempo necessario per la conversione completa del CaCO₃.

$$\Delta t = \frac{-(1-x_{fin})^{(1-n)}}{k_{TGA}(1-n)} + \frac{1}{k_{TGA}(1-n)} \quad (8)$$

Con i valori estrapolati, per una temperatura di reazione pari a 950 °C si ottiene che il tempo necessario per ottenere una conversione $x_{fin} = 0.99$ è di 202.82 s.

In [10] gli autori, Fang et al., riportano il seguente modello di cinetica apparente per la calcinazione di CaCO₃:

$$\frac{dX_{calci}}{dt} = k_{calci} (1-X_{calci})^{\frac{2}{3}} (C_{eq,CO_2} - C_{CO_2}) \quad (9)$$

Le differenze principali con il modello da noi estrapolato sono: (i) il grado di reazione n è pari a 2/3, (ii) il salto motore funzione della concentrazione della CO₂, per tener conto dei casi in cui si è in presenza di concentrazioni di CO₂ minori di quella di equilibrio alla temperatura operativa. La pressione parziale di CO₂ all'equilibrio è calcolata con la seguente formula:

$$P_{e,CO_2} = 4.137 \times 10^7 e^{\frac{-20474}{T}} \quad (10)$$

Il modello di cinetica estrapolato dai dati sperimentali in TGA può essere espresso in una forma simile a quella di Fang, inserendo la dipendenza dalla concentrazione di CO₂ all'interno dell'espressione di k_{TGA} . Il termine $\Delta C_{CO_2} = (C_{eq,CO_2} - C_{CO_2})$ può essere espresso in forma esponenziale in funzione della temperatura, in modo da poter essere incorporato nell'espressione di k .

$$\frac{dx}{dt} = k_{TGA} (1-x)^n = k^* \Delta C_{CO_2} (1-x)^n \quad (11)$$

$$\Delta C_{CO_2} \approx A_{\Delta C} e^{-E_{\Delta C} R/RT} \quad (12)$$

$$A_{TGA} e^{-E_{TGA}/RT} = A^* e^{-E^*/RT} A_{\Delta C} e^{-E_{\Delta C} R/RT} \quad (13)$$

$$A^* = A_{TGA}/A_{\Delta C} \quad (14)$$

$$E^* = E_{TGA} - E_{\Delta C} R \quad (15)$$

Dai calcoli illustrati si sono quindi ottenuti due nuovi valori di A^* ed E^* da applicare per la cinetica di calcinazione in cui compare anche il fattore ΔC_{CO_2} . Il tempo necessario per il completamento della reazione di calcinazione a 950 °C è pari a 174 s, valore simile a quello ottenuto precedentemente dalla cinetica riportata in formula (8). I parametri A^* ed E^* sono riportati in **Tabella 2**.

Tabella 2 – Parametri per la cinetica di calcinazione secondo il modello riportato in [10]

A^* (1/s)	9.21e+7
E^* (J/mol)	2.47e+5
Δt^* (s)	174.40

La nuova espressione cinetica riportata in formula (11) è stata comparata ai dati sperimentali ottenuti dall’analisi TGA/DSC; è stata usata una funzione di ottimizzazione di MATLAB per ottenere valori di A ed E che permettessero riprodurre al meglio i risultati dell’analisi. I risultati ottenuti, indicati con il pedice “opt”, ed il relativo tempo necessario per il completamento della reazione di calcinazione sono riportati in **Tabella 3**.

Tabella 3 – Parametri per la cinetica di calcinazione ottimizzati

A_{opt} (1/s)	1.00e+8
E_{opt} (J/mol)	2.51e+5
Δt_{opt} (s)	230.44

I valori di Δt ottenuti sono simili tra di loro ed approssimativamente pari a 200 s; il valore Δt_{opt} verrà quindi considerato nei prossimi calcoli come valore minimo del tempo di residenza del solido all’interno del riser-calcinatore, in modo da garantire la completa conversione del $CaCO_3$ in CaO .

2.2 Bilanci di materia e di energia del sistema a doppio letto fluidizzato

Il sistema a due reattori può essere schematizzato come in **Figura 3** in cui A è il carbonatatore, in cui avviene la reazione di steam reforming del metano con simultanea cattura della CO_2 da parte della dolomite (sorption enhanced steam methane reforming, SER), e B è il calcinatore da dimensionare, in cui avverrà la rigenerazione del sorbente ad elevata temperatura. La dolomite, dopo aver catturato la CO_2 generata dalle reazioni di steam reforming nel reattore A, viene inviata al reattore B in cui l’elevata temperatura permette la reazione di calcinazione e quindi la rigenerazione del sorbente; infine la dolomite calcinata viene nuovamente inviata al reattore A per rendere continuo il processo di cattura della CO_2 e quindi la produzione di H_2 .

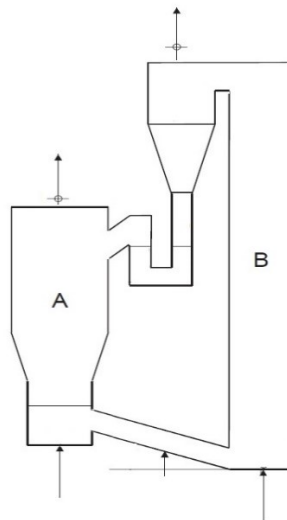


Figura 3 – Rappresentazione schematica del sistema a doppio letto fluidizzato: (A) carbonatatore già presente nel banco prova Valchiria, (B) calcinatore

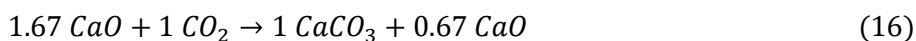
Il calore necessario al reattore B per la reazione endotermica di calcinazione è fornito attraverso la combustione di carbonio con ossigeno; un flusso di CO₂ è inoltre previsto per limitare temperature elevate, e per fornire il flusso di gas necessario per fluidizzare il solido nel reattore B. In **Tabella 4** si riportano i dati principali relativi ai reattori A e B, in termini di temperature operative, reazioni chimiche, flussi di gas e solidi in input e output.

Tabella 4 – Dati operativi dei reattori A e B

	A: carbonatatore	B: calcinatore
Dimensioni	D=0.15 m	-
T (°C)	600	950
Input	CH ₄ , H ₂ O, CaO, MgO	CaCO ₃ , CaO, MgO, CO ₂ , C, O ₂
Output	H ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ , CaCO ₃ , CaO, MgO	CO ₂ , CaO, MgO
Reazioni chimiche	$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$ (206.13 kJ/mol) $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ (-41.15 kJ/mol) $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$ (-178.49 kJ/mol)	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ (178.49 kJ/mol) $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (-393.51 kJ/mol)

Grazie al rapporto molare tra Ca e Mg calcolato mediante l'analisi TGA/DSC, abbiamo valutato il rapporto CaO/MgO pari a 1.52 wt/wt.

Non tutto il Ca presente nella dolomite partecipa alla reazione di carbonatazione, parte del calcio rimane in forma di ossido; si è ipotizzato in maniera conservativa che la frazione in moli del Ca che non prende parte alla reazione di carbonatazione sia il 40% [11]. Sulla base di questa assunzione, la reazione di carbonatazione può essere scritta con i seguenti coefficienti stechiometrici:



Si è inoltre impostato per il carbonatatore un rapporto H₂O/CH₄ = 3, per garantire sufficiente vapore per lo steam reforming del metano, per la reazione di Water Gas Shift (WGS) e per mantenere un eccesso di vapore che aiuti a spostare le reazioni verso i prodotti.

Il flusso da mandare in ingresso al carbonatatore è stato scelto in modo da garantire una velocità pari a 2.5 volte quella di minima fluidizzazione, calcolata a partire dalle dimensioni geometriche del reattore, e dal diametro della particella di dolomite, ipotizzato pari a 500 µm. Il flusso totale è composto da CH₄ e H₂O, nelle proporzioni scelte per garantire la quantità di vapore necessario per le reazioni.

Le condizioni di input e le assunzioni utilizzate sono riassunte in **Tabella 5**.

Tabella 5 – Condizioni input per modello ChemCAD

Sorbente	Dolomite
Dimensione particelle dolomite (µm)	500
CaO/MgO (wt/wt) dol calcinata	1.52
CaO/CaCO₃ (mol/mol) dol carbonata	0.67
U_A/U_{mf}	2.5
Gas flow input A (NI/min)	97.14
CH₄ input A (mol/h)	65.05
Steam/CH₄	3

In **Figura 4** si riporta il flowsheet sviluppato mediante un simulatore commerciale (ChemCAD®) del sistema a doppio letto fluidizzato. Il carbonatatore ed il calcinatore sono stati modellati come reattori di Gibbs adiabatici; l'acqua viene vaporizzata e successivamente pre-riscaldata insieme al metano, per far entrare nel carbonatatore il flusso a 415 °C. All'uscita del carbonatatore i gas vengono separati ed i solidi inviati al

calcinatore. La combustione di C con O₂ avviene in un reattore posto immediatamente a monte di quello di calcinazione; il flusso ad elevata temperatura, composto dai fumi di combustione e dalla CO₂ aggiuntiva necessaria per la fluidizzazione del letto, vengono quindi inviati al calcinatore. In uscita dal calcinatore infine la dolomite rigenerata e ad alta temperatura viene inviata nuovamente al carbonatore. I flussi di materia e le relative temperature di ingresso sono stati scelti in modo da raggiungere uno stato stazionario in cui la temperatura del carbonatore sia pari a 600°C e quella del calcinatore pari a 950 °C.

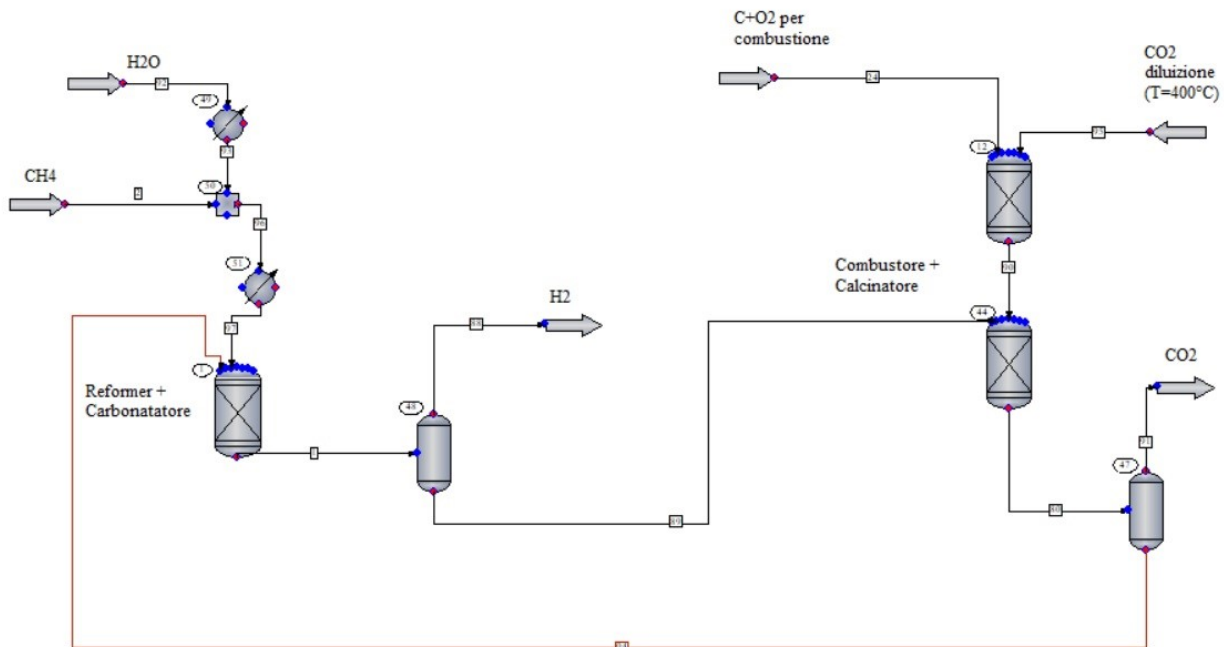


Figura 4 – Flowsheet della simulazione in ChemCAD del sistema carbonatore-calcinatore

I flussi di materia in ingresso e uscita dai reattori A e B sono riportati in **Tabella 6**.

Tabella 6 – Flussi di materia in ingresso ed uscita dai reattori A e B

	A: carbonatore	B: calcinatore
Input (g/h)	CH ₄ = 1040.79 H ₂ O = 3512.68 CaO = 6071.30 MgO = 3991.65 (Dol calc = 10062.94) TOT = 14616.42	CaCO ₃ = 5188.23 CaO = 3173 MgO = 4021.94 (Dol carb = 12383.16) CO ₂ = 6161.40 C = 624.57 O ₂ = 1663.95 TOT = 20833.08
Output (g/h)	H ₂ = 456.63 CO = 78.26 CO ₂ = 118.79 CH ₄ = 123.85 H ₂ O = 1500.35 CaCO ₃ = 5188.23 CaO = 3173 MgO = 4021.94 (Dol carb = 12344.13) TOT = 14616.67	CO ₂ = 10731.13 CaO = 6079.87 MgO = 4021.94 (Dol calc = 10101.81) TOT = 20832.94

I flussi di energia termica sono riportati in **Tabella 7**. La colonna Pre-A si riferisce ai contributi di calore da fornire ai reagenti a monte del reattore di carbonatazione, per l'evaporazione dell'acqua e il pre-riscaldamento di metano e vapore.

Tabella 7 – Flussi termici richiesti e prodotti dai reattori A e B

	Pre-A	A: carbonatore	B: calcinatore
Q richiesto	H ₂ O: T= 25→110 °C 2.54 kW H ₂ O: T= 110→415 °C 0.59 kW CH ₄ : T= 25→415 °C 0.33kW	CH ₄ + H ₂ O → 3H ₂ + CO 3.53 kW CH ₄ ; H ₂ O: T= 415→600 °C 0.59 kW	CaCO ₃ ; CaO; MgO: T= 600→950 °C 2.09 kW CO ₂ : T= 400→950 °C 1.14 kW CaCO ₃ → CaO + CO ₂ 2.57 kW
Q prodotto		CO + H ₂ O → H ₂ + CO ₂ 0.55 kW CaO + CO ₂ → CaCO ₃ 2.48 kW CaO; MgO: T= 950→600 °C 1.23 kW	C + O ₂ → CO ₂ 5.68 kW
ΣQ	3.45 kW	-0.13 kW	-0.11 kW

Dalla **Tabella 7** si evince che le portate in massa e le temperature scelte per i flussi in ingresso permettono il mantenimento delle temperature di processo desiderate per i due reattori (A=600°C; B=950°C), ad eccezione del flusso di CH₄ e H₂O in ingresso al carbonatore, che deve essere pre-riscaldato a 415°C prima di entrare nel reattore A. Il flusso termico da fornire per pre-riscaldare i flussi in ingresso è di 3.45 kW, con riferimento ai flussi di materia scelti e riportati in **Tabella 6**.

I calcoli qui riportati sono stati fatti considerando di fornire calore al reattore di calcinazione attraverso la combustione di C con O₂. Per semplicità costruttiva nell'impianto da realizzare presso la piattaforma Zecomix tale calore verrà fornito mediante forni scaldanti a resistenza elettrica; in questo caso la potenza termica del forno elettrico deve essere pari al calore totale prodotto nell'opzione con combustione di carbonio, cioè pari a circa 5.68 kW.

2.3 Calcolo delle pressioni attraverso il circuito a doppio reattore

In questa sezione viene riportato il calcolo delle pressioni all'interno del circuito composto da calcinatore, carbonatore e i due elementi di connessione (i.e. loop seal, chute). Per il calcolo delle pressioni è fondamentale conoscere i valori di densità della dolomite calcinata e carbonata. Le quantità di CaO, MgO e CaCO₃ presenti nella dolomite calcinata e carbonata sono state ricavate dai risultati ottenuti dall'analisi termogravimetrica come riportato in **Tabella 5**. Le composizioni in massa di dolomite calcinata e carbonata sono riportate in **Tabella 8**.

Tabella 8 – Composizioni di dolomite calcinata e carbonata

	calcinata	carbonata
CaO	0.26	0.60
MgO	0.32	0.40
CaCO₃	0.42	-

Considerando le composizioni in massa riportate in **Tabella 8** e le densità di scheletro per i tre composti, pari a 2710 kg/m³ per il CaCO₃, 3313 kg/m³ per il CaO e 3603 kg/m³ per il MgO, sono state utilizzate formule trovate in letteratura [11] per il calcolo delle densità. I risultati ottenuti, comprensivi delle rispettive porosità di particella, sono 1804 kg/m³ per la dolomite carbonata e 1469 kg/m³ per la dolomite calcinata.

2.3.1 Contributi di pressione del calcinatore

Per il calcinatore è stata scelta una geometria iniziale composta da un cilindro verticale di diametro pari circa a 106.3 mm (corrispondente al diametro interno di un tubo di acciaio standard da 4" con spessore 4 mm),

con al suo interno un ulteriore cilindro di diametro inferiore pari a 22.7 mm; in questo modo è possibile costituire nel cilindro con diametro maggiore una zona in cui il sorbente sia fluidizzato in regime di letto bollente (bubbling bed), e nel cilindro con diametro inferiore (tubo riser), fluidizzato con un flusso di gas più elevato in uscita dall'ugello, una zona in cui la velocità di fluidizzazione sia tale da trascinare il sorbente solido verso la parte alta del reattore. I due cilindri concentrici convergono poi in un unico volume (transport bed) in cui i flussi di solido e di gas si uniscono e confluiscono verso l'uscita, alla sommità del reattore. Le altezze sia del tratto con i cilindri concentrici, sia del transport bed sono state scelte pari a 1 m, in modo da avere un'altezza complessiva del calcinatore pari circa a 2 m. L'imbocco del tubo riser si trova a 20 mm dal fondo del calcinatore; l'uscita dell'ugello ha un'altezza di 10 mm. La geometria a tubi concentrici è una soluzione nota in letteratura [12].

In **Figura 5** è rappresentata la geometria iniziale (*Geometria 1*) e sono illustrati i singoli elementi descritti nel testo.

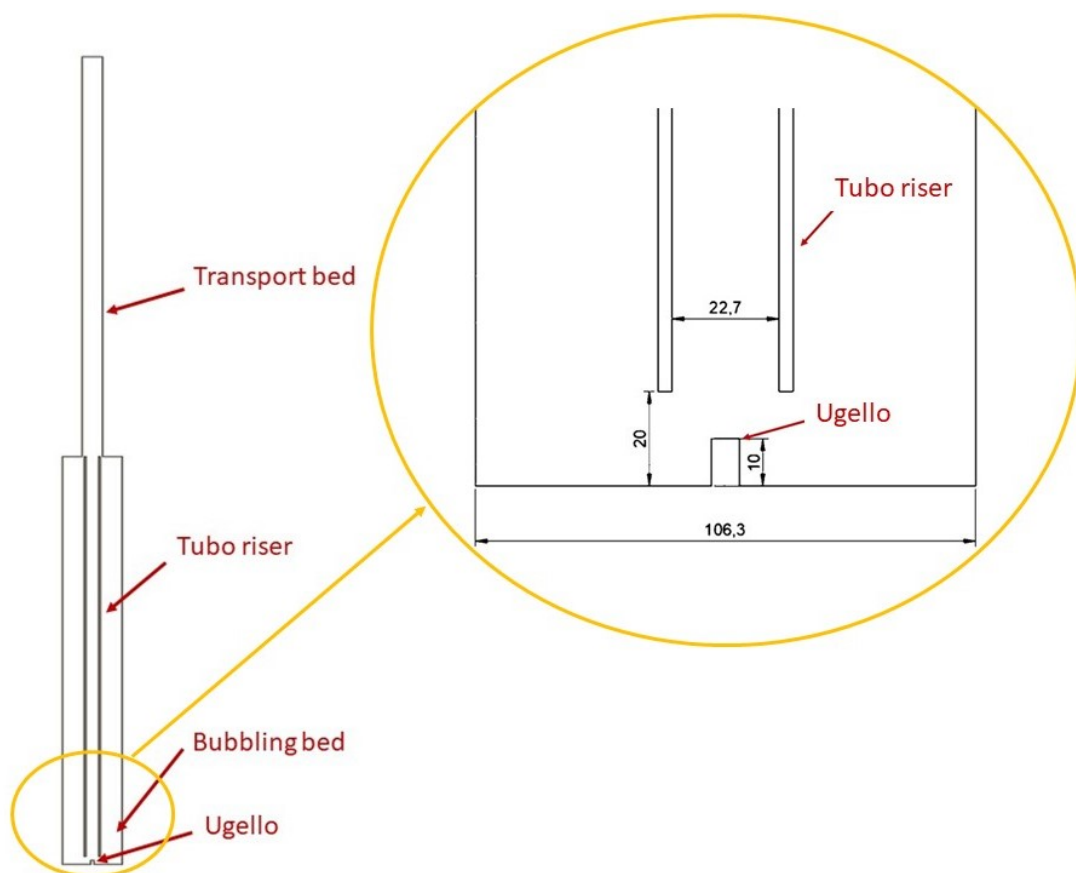


Figura 5 – Geometria iniziale (*Geometria 1*) 2D del calcinatore, con ingrandimento e dettaglio sulla parte inferiore

Si è quindi considerato un flusso di gas (CO_2) in ingresso dalla parete inferiore del reattore cilindrico, per mantenere fluidizzata la regione a letto bollente a circa 3 volte la velocità di minima fluidizzazione (U_{mf}); per il tubo riser è stato previsto un ugello in corrispondenza del suo imbocco, da cui viene inviato un flusso di gas tale da trascinare verso l'uscita del reattore la portata di solido desiderata.

In base alle dimensioni del carbonatore esistente e dei bilanci di materia ed energia riportati in **Tabella 6** e **Tabella 7**, è stata fissata la portata in massa di dolomite carbonatata in ingresso al calcinatore. In base poi alla diversa densità della dolomite dopo la rigenerazione, è stata quindi calcolata la portata in massa di dolomite calcinata che dovrà uscire dal calcinatore. Le portate di solido in ingresso e in uscita dal calcinatore sono riassunte in **Tabella 9**.

Tabella 9 – Portate di dolomite carbonatata e calcinata in ingresso e uscita dal calcinatore

Portata in massa (kg/s)	
Dolomite carbonatata input	3.5 E-3
Dolomite calcinata output	2.8 E-3

Per il transport bed si è considerata la somma dei flussi di solido e gas provenienti dal bubbling bed e dal tubo riser. Sono state quindi calcolate le cadute di pressione (ΔP) per ognuna delle 3 zone del calcinatore.

Bubbling bed

Per il calcolo della ΔP del bubbling bed si è utilizzata la formula:

$$\Delta P_{bubb} = \rho_{calc} g h_{bubb} (1 - \varepsilon_{void bubb}) \quad (17)$$

Dove ρ_{calc} è la densità della dolomite calcinata, h_{bubb} è l'altezza del letto espanso fino all'imbocco del riser (20 mm) e $\varepsilon_{void bubb}$ è il grado di vuoto del letto espanso. Per il calcolo di $\varepsilon_{void bubb}$ si è partiti dall'assunzione che il grado di vuoto di un letto di particelle a minima fluidizzazione sia pari a $\varepsilon_{void mf} = 0.415$ [13], e successivamente sono state utilizzate le formule proposte da Abrahamsen [14] per il calcolo dell'altezza del letto espanso e del suo grado di vuoto:

$$\frac{h_{bubb}}{h_{mf}} = \left(\frac{U_{bubb}}{U_{mf}} \right)^{0.178} \quad (18)$$

$$\frac{h_{bubb}}{h_{mf}} = \frac{(1 - \varepsilon_{void mf})}{(1 - \varepsilon_{void bubb})} \quad (19)$$

Con U_{mf} e U_{bubb} velocità di fluidizzazione minima e del letto espanso, rispettivamente. Dalle formule riportate sono stati calcolati il grado di vuoto del letto espanso $\varepsilon_{void bubb}$ e conseguentemente la caduta di pressione ΔP_{bubb} relativa al tratto compreso tra il bubbling bed e l'imbocco del riser.

Perdita di carico concentrata – ugello

È stata considerata la perdita di carico concentrata in corrispondenza dell'ugello e dell'imbocco del tubo riser (vedi **Figura 6**); si è infatti considerato che l'elevato flusso di gas uscente dall'ugello che punta nel tubo riser dal diametro ridotto possa costituire un contributo di caduta di pressione.

Per il calcolo di questa perdita di carico concentrata, è stata presa in considerazione la formula proposta da Bhattacharya [15] per la circolazione di solido attraverso un orifizio.

$$M_s = C_D F [2\rho_s (1 - \varepsilon_{mf}) \Delta P_{conc}]^{0.5} \quad (20)$$

$$C_D = 0.79 \sqrt{M_s / A_{or} \rho_s} \quad (21)$$

$$F = \frac{1}{4} \pi (d_{or} - L d_p)^2 \quad (22)$$

Con M_s flusso di circolazione del solido (kg/s), d_{or} e A_{or} diametro e superficie dell'orifizio, in questo caso assunta pari alla sezione del tubo riser, ed L fattore di correzione pari a 2.9 per la sabbia.

Tubo riser

Il tubo riser si trova in regime di fluidizzazione veloce (fast fluidization), grazie al quale avviene il trascinarsi e trasporto di solidi dalla parte bassa del reattore, in regime di fluidizzazione bollente, verso il transport bed ed infine verso l'uscita del calcinatore. Per il calcolo delle pressioni e del grado di pieno del

solido in questa sezione del calcinatore sono state usate le formule riportate da Kunii e Levenspiel in [16]. Nel testo si propone per il riser il modello riportato in **Figura 6**, in cui si ha un grado di pieno ϵ_{sd} nella sezione inferiore del reattore, in corrispondenza del letto bollente denso.

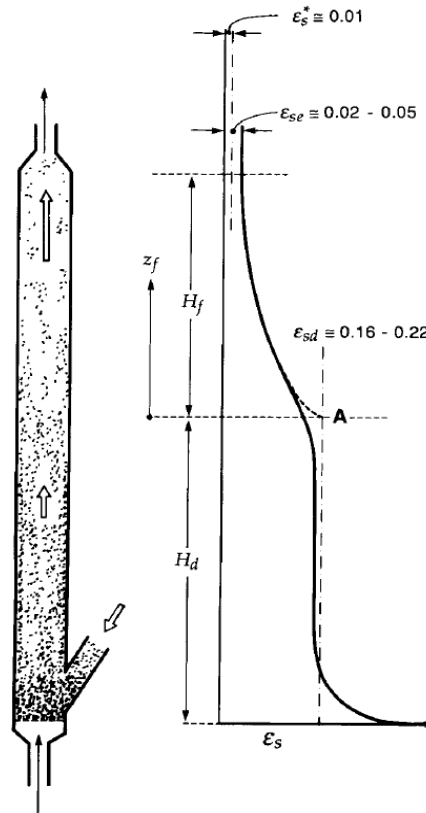


Figura 6 – Riser in regime di fast fluidization (adattata da [16])

Superiormente al letto bollente si ha una sezione meno densa, denominata freeboard, in cui il grado di pieno diminuisce progressivamente con andamento esponenziale in funzione di una costante (i.e. decay constant) a , fino a portarsi al valore di ϵ_{se} , grado di pieno corrispondente all'uscita superiore del riser. Il valore ϵ_{se} all'uscita deve essere superiore ad un grado di pieno di saturazione ϵ_s^* , valore limite per il trasporto di solido da parte del gas. Conoscendo quindi l' ϵ_{sd} , la densità del solido e l'altezza del reattore è possibile ricavare la velocità del gas u_0 e quindi calcolare l'hold-up W e l' ϵ_{se} con le seguenti formule:

$$\frac{W}{A_{riser} \rho_{calc}} = \frac{\epsilon_{sd} - \epsilon_{se}}{a} + H_t \epsilon_{sd} - H_f (\epsilon_{sd} - \epsilon_s^*) \quad (23)$$

$$G_s = \rho_{calc} \epsilon_{se} u_s \quad (24)$$

$$u_s = \frac{u_0}{1 - \epsilon_{se}} - u_p \quad (25)$$

$$\epsilon_{se} = \epsilon_s^* + (\epsilon_{sd} - \epsilon_s^*) e^{-a H_f} \quad (26)$$

Con A_{riser} sezione del riser, H_t altezza totale del riser e H_f altezza del freeboard. G_s è il grado di circolazione di solido, espresso in $\text{kg/m}^2 \text{s}$, calcolato a partire dal flusso di solido desiderato in uscita, pari a $2.8 \text{ E-}3 \text{ kg/s}$ di dolomite calcinata (vedi **Tabella 6**). u_s è la velocità del solido e u_p è la velocità terminale di Stokes.

Il valore di a è stato scelto secondo il range consigliato da [16] e i valori riportati in [17].

Gli input inseriti per il calcolo sono riportati in **Tabella 10**.

Tabella 10 – Valori di input per il calcolo della perdita di carico attraverso il tubo riser

ρ_{calc} (kg/m ³)	1468.84
A_{riser} (m ²)	4.12E-4
ϵ_{sd}	0.2
ϵ_s^*	0.001
a (m ⁻¹)	4
H_f (m)	1

È stato quindi possibile ricavare la velocità del gas necessaria per trascinare la quantità di solido desiderata; successivamente è stato possibile tracciare l'andamento dell' ϵ lungo il riser ed il suo valore all'uscita. Infine è stato possibile ricavare l'hold-up del reattore, il tempo di residenza ed il ΔP secondo la formula

$$\Delta P_{riser} = \frac{W g}{A_{riser}} \quad (27)$$

Transport bed

Per il transport bed, di altezza 1 m, si è considerato che i flussi di gas e solido del tubo riser e del cilindro del bubbling bed si uniscano, portando quindi ad un nuovo valore del grado di pieno ϵ_{transp} , assunto costante per tutta la lunghezza verticale del transport bed.

Sommando quindi i contributi del bubbling bed, del riser e del transport bed, e la perdita di carico concentrata dovuta all'ugello si ottiene il contributo di pressione totale del calcinatore $\Delta P_{calc} = \Delta P_{bubb} + \Delta P_{conc} + \Delta P_{riser} + \Delta P_{transp}$

2.3.2 Contributi di pressione del carbonatore

Il carbonatore si trova in regime di letto fluidizzato bollente, con $U = 2.5 u_{mf}$; per il calcolo del relativo ΔP è quindi necessario conoscere il grado di vuoto del letto, calcolato con la formula di Abrahamsen già menzionata:

$$\frac{h_{carbon}}{h_{mf}} = \frac{(1 - \epsilon_{void mf})}{(1 - \epsilon_{void carbon})} \quad (28)$$

In cui h_{mf} è l'altezza del letto a minima fluidizzazione e h_{carbon} è l'altezza del letto espanso, pari a 0.30 m; per il calcolo sono state utilizzate le formule riportate da Darton [18] e Fu [19]:

$$d_b(z) = 0.54 \frac{\left(\frac{Q(z)}{A} - u_{mf}\right)^{0.4}}{g^{0.2}} \left[z + 4 \sqrt{\frac{A}{N_{or}}} \right]^{0.8} \quad (29)$$

$$u_b(z) = 0.71 \sqrt{g d_b} - \left(\frac{Q(z)}{A} - u_{mf} \right) \quad (30)$$

con d_b diametro delle bolle, Q flusso di gas, A sezione del letto e z altezza del letto; il termine $\frac{A}{N_{or}}$ è =0 per piatti distributori, come nel nostro caso. La velocità media delle bolle \bar{U}_b è stata calcolata con:

$$\bar{U}_b = \int_0^H u_b dh/H \quad (31)$$

Infine il calcolo di Y permette di ricavare h_{mf} con le seguenti formule:

$$Y = 1.72 Ar^{-0.133} (U_g - U_{mf})^{0.024} \quad (32)$$

$$\frac{H - H_{mf}}{H} = Y(U_g - U_{mf})/\overline{U}_b \quad (33)$$

È stato quindi possibile ricavare il grado di pieno del carbonatore ε_{carbon} , pari a 0.42 in base alle formule riportate in [13], ed il relativo ΔP totale del carbonatore ΔP_{carbon} .

A causa della geometria del sistema a doppio reattore, il ΔP del letto del carbonatore che contribuisce al loop delle pressioni è quello relativo alla parte di letto superiore all'imbocco della connection, che poi conduce al calcinatore (vedi **Figura 10**). L'altezza del letto del carbonatore sopra l'imbocco della connection, funzionale al calcolo del contributo di pressione del carbonatore, è pari a 0.10 m.

2.3.3 Contributi di pressione delle connessioni

Una volta definiti i contributi di pressione dei due reattori, sono stati calcolati le perdite i carico attraverso i componenti di connessione tra le due camere: il ciclone, il loop seal e i tubi i connessione superiore ed inferiore. La sequenza dei singoli tratti componenti il circuito tra i due reattori è raffigurata in **Figura 7**.

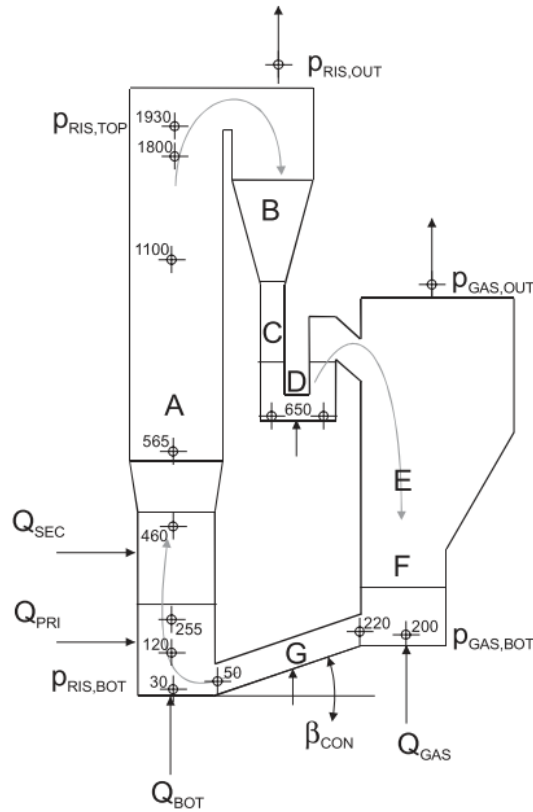


Figura 7 – Schema del sistema a doppio reattore compressivo dei tratti di connessione (adattata da [20])

Ciclone

Per il calcolo del contributo del ciclone, è stata usata la formula riportata da [20]:

$$\Delta P_{cyc} = k_{cyc} \rho_g U_g^2 \quad (34)$$

Con U_g calcolata a partire dal flusso totale di gas in uscita dal calcinatore, e dalla sezione di ingresso del ciclone $H*W$ (vedi **Figura 8**).

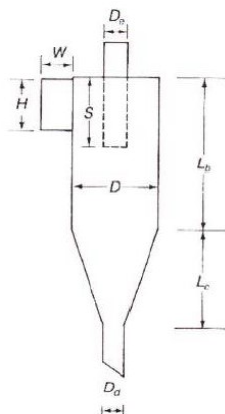


Figura 8 – Schema del ciclone

Il diametro del ciclone è stato dimensionato con il software ChemCAD®; le altre dimensioni sono state calcolate in relazione al diametro, secondo le proporzioni riportate in **Tabella 11**.

Tabella 11 – Proporzioni tra diametro e altre dimensioni del ciclone

H/D	0.8
W/D	0.35
Lb/D	1.7
Lc/D	2
Dd/D	0.4

Il diametro del ciclone è stato quindi scelto pari a 0.054 m, da cui è stato possibile ricavare le altre dimensioni del ciclone, tra cui l’altezza e la velocità del gas, ed infine il relativo ΔP del ciclone.

Loop seal

Il loop seal è un componente fondamentale per la connessione dei due reattori, garantendo allo stesso tempo la separazione tra i flussi di gas ad alto contenuto di H₂ (carbonatore) e di CO₂ (calcinatore). È stato considerato un loop seal composto da un downcomer alimentato dall’uscita del ciclone, un tratto horizontal ed infine una standpipe da cui fuoriesce il solido che alimenta il carbonatore.

Il loop seal è quindi costituito da un tubo cilindrico di diametro 0.15 m e di altezza 0.2 m, in cui un setto centrale con un orifizio (horizontal) divide il downcomer dalla standpipe. Uno schema del loop seal è rappresentato in **Figura 9**.

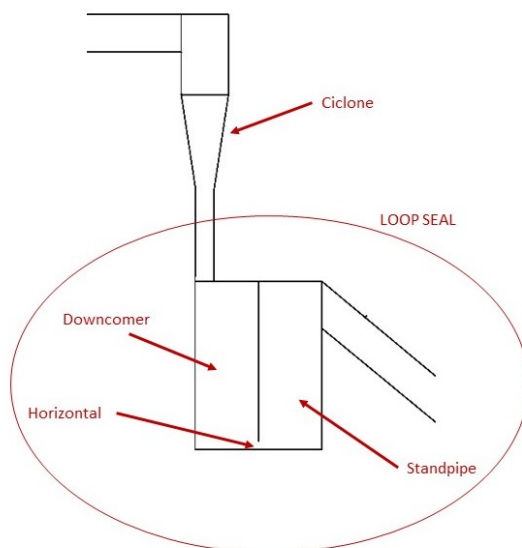


Figura 9 – Schema del loop seal

Per il downcomer e la standpipe i contributi di pressione sono stati calcolati similmente a quanto fatto per il calcolo del letto del carbonatatore, utilizzando le formule di Kaiser [20], Darton [18] e Fu [19]; il downcomer è fluidizzato a $U = u_{mf}$ e la standpipe a $U = 1.5 u_{mf}$, entrambi sono fluidizzati con vapore.

Per il calcolo del tratto horizontal si è invece utilizzata la formula proposta da Cheng [21] per il calcolo della pressione attraverso un orifizio, considerando il tratto horizontal come una fessura tra le due camere del loop seal:

$$\Delta P_{hor} = 0.66 \left(\frac{A_g}{A_{sp}} \right)^{-1.2} G_s \quad (35)$$

Con A_g superficie dell'orifizio, pari a $4.4 \text{ E-}4 \text{ m}^2$, A_{sp} sezione della camera di alimentazione (downcomer) e G_s flusso di ricircolo dei solidi calcolato sulla sezione di alimentazione del loop seal (tratto finale del ciclone).

Connection inferiore

Il contributo di pressione della connection inferiore (chute), il tratto di tubo inclinato che collega il letto del carbonatatore con quello del calcinatore, è stato calcolato secondo le seguenti formule riportate in [20]:

$$\Delta P_{conn_inf} = \Delta P_{con,hydr} - \Delta P_{con,fr} \quad (36)$$

$$\Delta P_{conn_inf,hydr} = g \rho_s (1 - \varepsilon_{void\ con}) l_{con} \sin \beta \quad (37)$$

$$\Delta P_{conn_inf,fr} = \lambda \frac{u_s^2}{2} \frac{A_{wall}}{A_{cross}} \rho_s (1 - \varepsilon_{void\ con}) \quad (38)$$

Dove ε_{conn} è stata assunta pari a ε_{mf} , ρ_s e u_s sono rispettivamente la densità e la velocità del solido, A_{wall} la superficie della parete della connection e A_{cross} la sua sezione. λ è un fattore comprensivo dell'attrito tra solido e parete, e secondo [20] è calcolabile come:

$$\lambda = \frac{k_{con}}{u_s} \quad (39)$$

con $k_{con}=3.5$. Le dimensioni geometriche della connection sono riportate in **Tabella 12**.

Tabella 12 - Dimensioni della connection inferiore

d_{conn_inf} (m)	0.06
ε_{conn}	0.415
L_{conn_inf} (m)	0.25
β (°)	35

2.3.4 Bilancio delle pressioni lungo il circuito a doppio reattore

La rappresentazione in 2D del sistema a doppio reattore carbonatatore-calcinatore e connessioni con le caratteristiche di ogni singolo tratto descritte nei paragrafi precedenti è riportata in **Figura 10**.

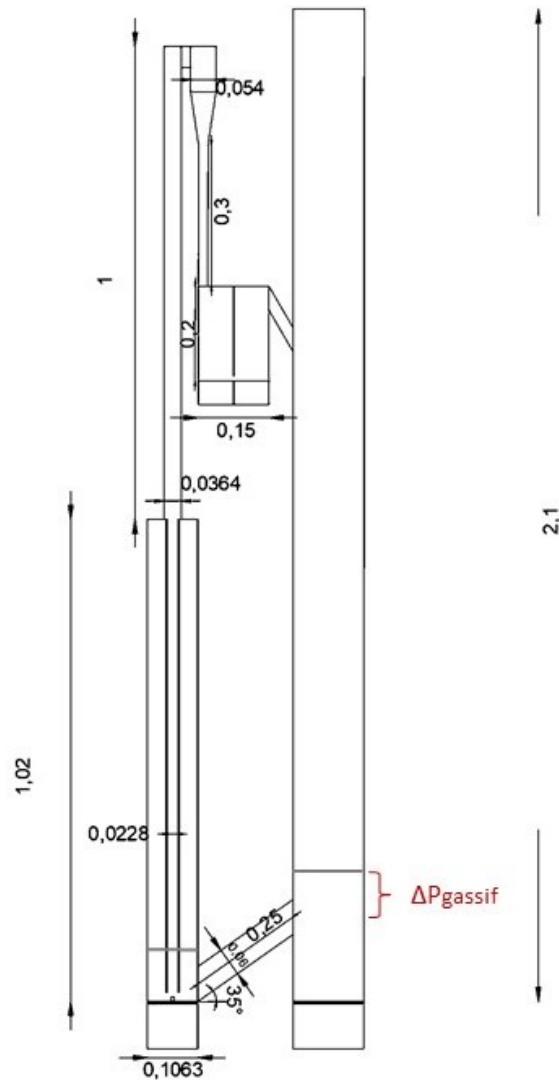


Figura 10 – Design del sistema a doppio reattore carbonatore-calcinatore

Una volta calcolati tutti i contributi di pressione relativi ad ogni singolo tratto del circuito, le geometrie di ogni componente sono state scelte in modo da chiudere il l'equilibrio delle pressioni, secondo i bilanci riportati da Kaiser [20]:

$$P_{out,calc} - P_{out,carbon} = \Delta P_{carb} + \Delta P_{conn_inf} - \Delta P_{calc} - \Delta P_{cyc} \quad (40)$$

$$P_{out,calc} - P_{out,carbon} = \Delta P_{dwnc} - \Delta P_{stdp} - \Delta P_{hor} \quad (41)$$

Avendo scelto la pressione all'uscita del carbonatore pari alla pressione atmosferica, combinando le due espressioni il bilancio di pressione del sistema a doppio reattore è il seguente:

$$\Delta P_{carbon} + \Delta P_{conn_inf} - \Delta P_{calc} - \Delta P_{cyc} = \Delta P_{dwnc} - \Delta P_{stdp} - \Delta P_{hor} = 0 \quad (42)$$

Accoppiando quindi i ΔP di ogni singolo tratto con le relative quote del sistema a doppio reattore, si ottiene il grafico della spezzata rappresentante le pressioni in ogni punto del circuito, riportato in **Figura 11**.

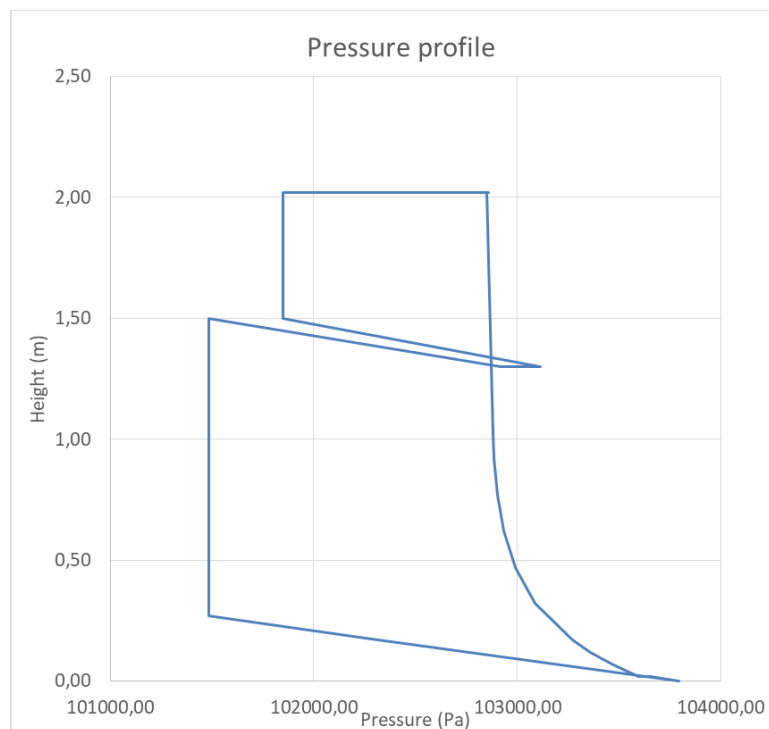


Figura 11 – Grafico delle pressioni attraverso il sistema a doppio reattore

2.4 Simulazioni con il software CPFD Barracuda®

Una volta definita la geometria 2D iniziale (*Geometria 1*, in **Figura 5**), si è utilizzato il software CPFD Barracuda® per simulare i processi all'interno del calcinatore, sia dal punto di vista fluidodinamico che da quello chimico. La geometria 3D per le simulazioni è stata ottenuta come solido di rotazione a partire dalla geometria 2D iniziale.

Le condizioni di input utilizzate per le simulazioni sono riassunte in **Tabella 13**.

Tabella 13 - Condizioni di input per simulazione del calcinatore con Barracuda®

Temperatura (°C)	950
Pressione (Pa)	101325
Gravità lungo y (m/s ²)	-9.81
$\epsilon_{\text{close-pack}}$	0.585
Drag model	EMMS-Yang

Per quanto riguarda i materiali, sono stati considerati: CO₂, CaO, CaCO₃, MgO. Due fasi solide sono state definite: dolomite carbonatata e dolomite calcinata, con differenti composizioni in massa. Le informazioni relative alle particelle sono riportate in **Tabella 14**.

Tabella 14 – Condizioni di input delle particelle

Dolomite carbonatata	
	Mass fraction
CaCO ₃	0.42
CaO	0.26
MgO	0.32
Diametro particella (μ)	500
Densità particella (kg/m ³)	1804
Dolomite calcinata	

	Mass fraction
CaO	0.60
MgO	0.40
Diametro particella (μ)	500
Densità particella (kg/m^3)	1469

Inizialmente si è simulato il calcinatore considerando i flussi di gas e di solido in ingresso al reattore, senza considerare le reazioni chimiche. Il gas in ingresso, dal piatto distributore del calcinatore e dall'ugello, è CO_2 pura a 950°C ; le particelle inizialmente presenti nel calcinatore sono dolomite calcinata, mentre quelle in ingresso dalla parete verticale del reattore sono dolomite carbonatata, in modo da simulare una condizione a regime in cui le particelle interne al calcinatore sono già state rigenerate, mentre quelle in arrivo dal carbonatatore sono da rigenerare. Nel software l'ingresso delle particelle avviene dalla parete verticale del reattore, a circa 5 cm dal fondo del calcinatore, in modo da riprodurre il flusso di particelle di dolomite carbonatata proveniente dal carbonatatore attraverso il tubo di connection inferiore (vedi **Figura 12**).

Si è quindi cercato di ottimizzare le condizioni di flusso in modo da garantire il tasso di circolazione del materiale solido desiderato (2.8 E-3 kg/s) necessario per il sistema a due reattori carbonatatore-calcinatore. In **Figura 12** si riporta il dominio di calcolo della *Geometria 1* utilizzata per le simulazioni con in evidenza le condizioni al contorno: l'input del gas per la fluidizzazione, l'ugello, l'ingresso delle particelle di dolomite carbonatata e l'output superiore del reattore, da cui escono il gas e le particelle.

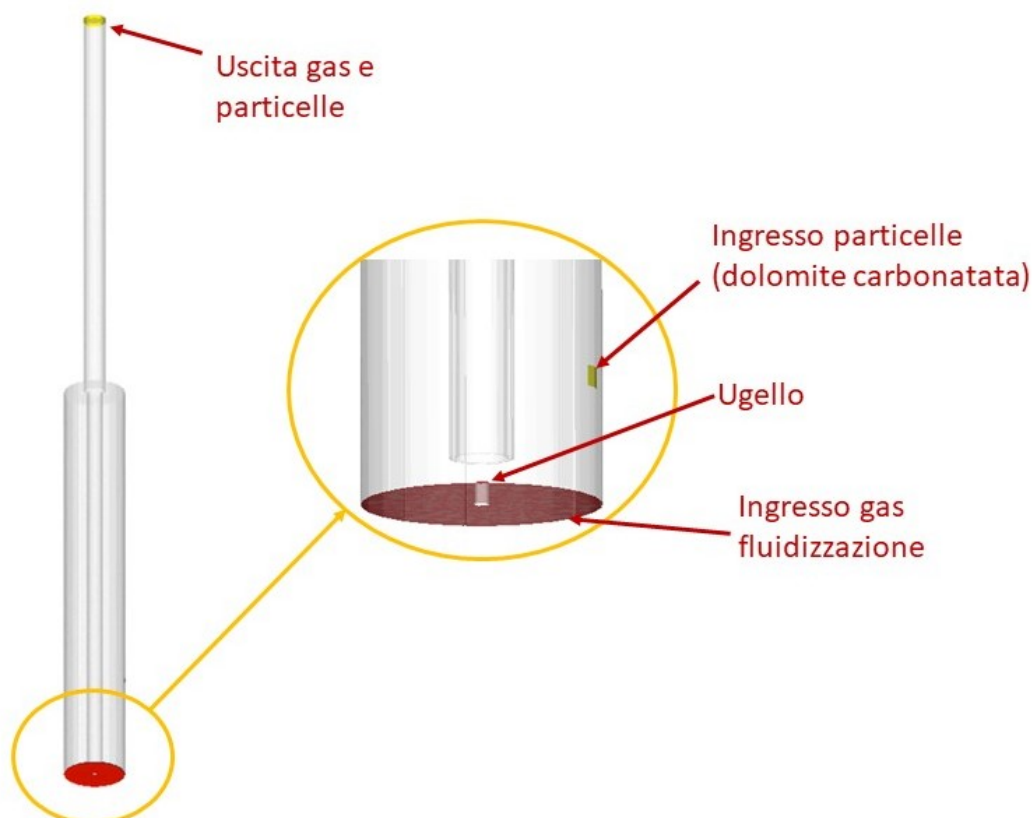


Figura 12 – Dominio di calcolo per la *Geometria 1* del calcinatore usata nelle simulazioni. A sinistra l'intero calcinatore; a destra un dettaglio della parte inferiore della geometria

Per le portate in ingresso ci si è basati sui calcoli effettuati per i bilanci e per i contributi di pressione; in particolare, si è imposto nella parte bubbling del calcinatore una velocità del gas pari a $u_{bubb} = 3u_{mf}$, in

modo da garantire in questa zona un elevato tempo di residenza, necessario per la conversione del CaCO_3 ; per l'ugello si è inviato il flusso di gas necessario per garantire il ricircolo di particelle nel sistema a doppio reattore dimensionato.

Tabella 15 – Flussi input di CO_2 e dolomite per simulazioni con *Geometria 1*

Velocità gas bubbling (m/s)	0.20
Flusso CO_2 bubbling (NI/min)	23.98
Velocità gas ugello (m/s)	67
Flusso CO_2 ugello (NI/min)	23.77
Flusso dolomite input (kg/s)	3.5 E-3

Con i flussi illustrati in **Tabella 15**, si ottiene il flusso di solido in uscita desiderato, pari a $2.8\text{E-}3$ kg/s. Si può quindi considerare che le condizioni di flusso così impostate possono garantire il ricircolo di materiale solido attraverso il calcinatore.

In **Figura 13** si riporta un'immagine della simulazione che rappresenta la frazione in volume delle particelle nel reattore di calcinazione (*Geometria 1*) simulato.

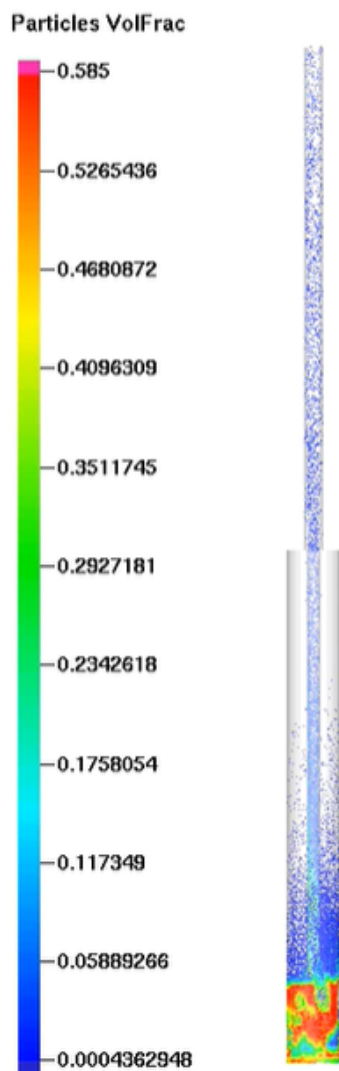


Figura 13 – Frazione volumetrica delle particelle nella simulazione con *Geometria 1*

Una volta validate le condizioni di flusso da impostare per ottenere la circolazione di solido, si è proceduto a inserire la reazione chimica di calcinazione nella simulazione.

Il software prevede l’inserimento di un coefficiente di Arrhenius per descrivere la cinetica di una reazione chimica. Sono stati quindi inseriti il fattore pre-esponenziale e l’energia di attivazione (A ed E) estrapolati dallo studio cinetico di calcinazione della dolomite in ambiente di CO₂, riportati in **Tabella 3**. I coefficienti sono stati adattati con fattori di conversione delle unità di misura, in modo da poter essere inseriti nelle impostazioni del software Barracuda®. L’espressione del coefficiente di Arrhenius inserito nel software è

$$k_0 = 4.445 E + 26 \cdot e^{-77097/T} \cdot m_{CaCO_3}^1$$

Il coefficiente k_0 , già comprensivo della dipendenza dalla concentrazione di CaCO₃ all’interno del termine $m_{CaCO_3}^1$ [kg/m³], si applica quindi alla reazione di calcinazione del CaCO₃, con un reaction rate $r_0 = k_0$.

Dopo circa 65 s si è verificato che le reazioni di calcinazione sono avvenute all’interno del volume di calcolo. L’efficacia della geometria scelta viene valutata in base al grado di conversione di CaCO₃ in uscita dal calcinatore. I risultati ottenuti dalla simulazione effettuata con la *Geometria 1* mostrati in **Figura 14** hanno mostrato che i valori di conversione del CaCO₃ in questa configurazione sono molto bassi, arrivando dopo 65 s a circa 9%.

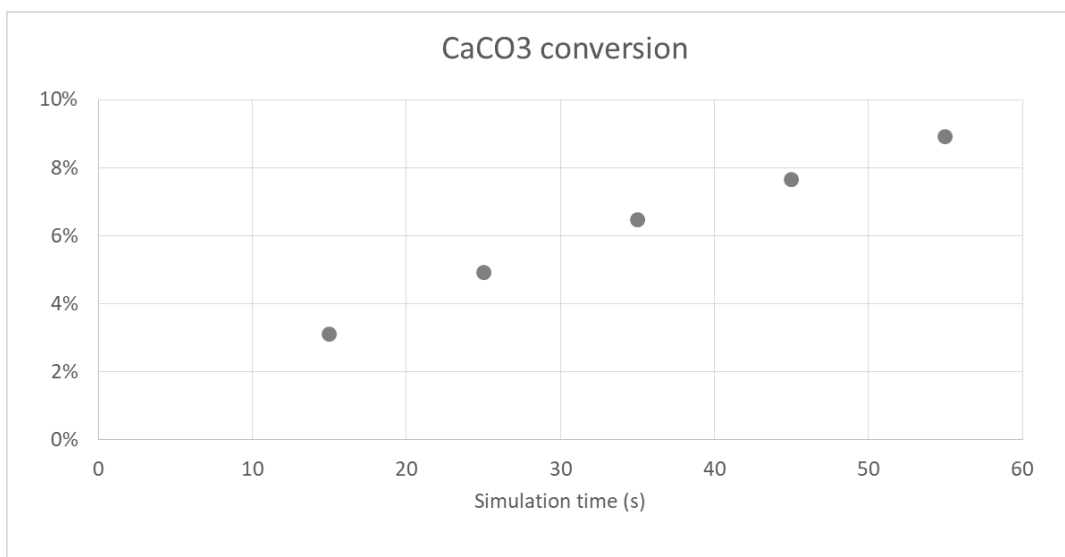


Figura 14 – Conversione di CaCO₃ nel tempo nella simulazione con Geometria 1

Molto probabilmente la bassa conversione è dovuta al basso tempo di residenza della dolomite carbonatata all’interno del calcinatore; la geometria utilizzata potrebbe portare il solido a confluire verso l’ugello e quindi verso il riser e l’uscita prima di avere il tempo necessario per raggiungere maggiori livelli di calcinazione. Questa ipotesi è supportata dall’elevata quantità di CaCO₃ nel solido in uscita, come mostrato in **Figura 15**.

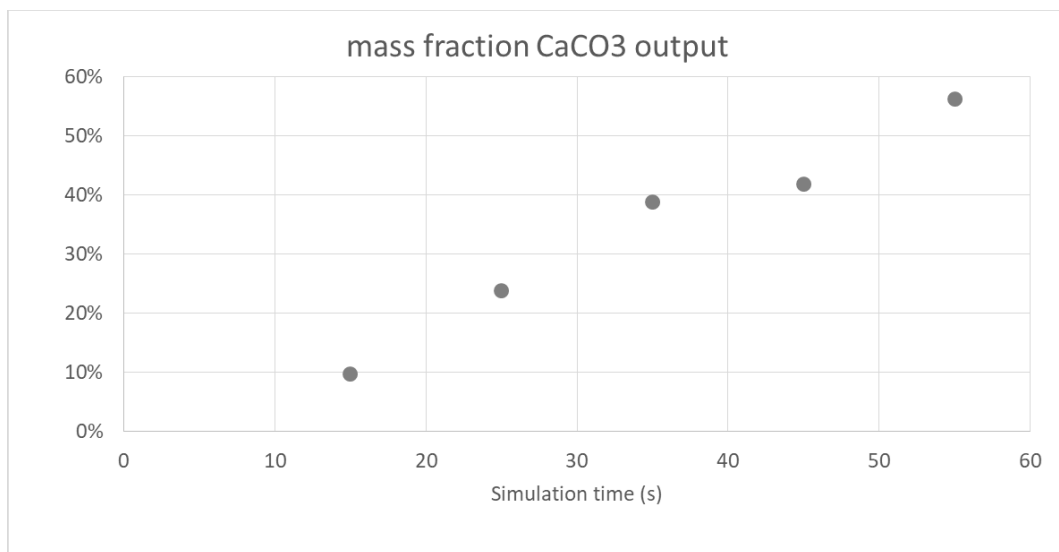


Figura 15 – Frazione di CaCO₃ in massa sui solidi totali in uscita nella simulazione con *Geometria 1*

Nella **Figura 16** si mostrano i tempi di residenza delle particelle nel volume simulato, con un dettaglio sulla parte inferiore del calcinatore, mostrando una sezione interna del reattore; l'immagine è relativa all'istante finale della simulazione, cioè al secondo 65. Si può notare che le particelle con minor tempo di residenza, cioè entrate da meno secondi nel volume di simulazione, si accumulano nella parte inferiore del reattore, vicino all'ugello e all'imbocco del riser. Si nota inoltre che all'interno del riser le particelle che vengono spinte verso l'uscita del reattore hanno un tempo di residenza medio di circa 20 s, mentre le particelle con tempo di residenza maggiore, intorno ai 60 s, sembrano rimanere nella parte superiore della zona bubbling senza che queste vengano trascinate all'uscita del calcinatore.

Queste osservazioni sembrano confermare l'ipotesi che la *Geometria 1* non permette un adeguato tempo di residenza delle particelle nel reattore, e che quindi non è ottimizzata per avere elevate conversioni di CaCO₃ in CaO.

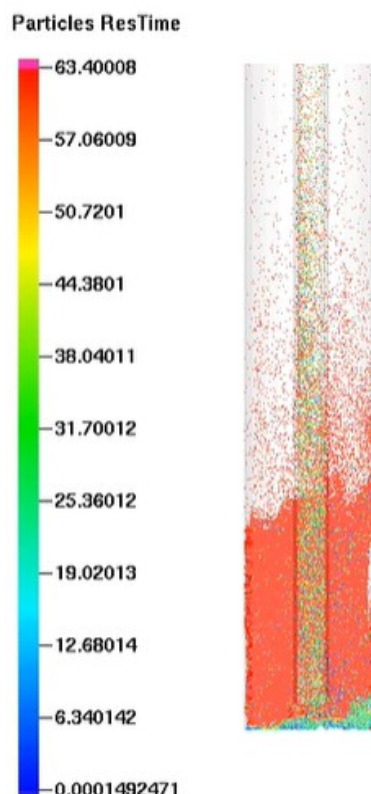


Figura 16 – Tempo di residenza delle particelle nella parte inferiore del volume di simulazione – *Geometria 1*

È stata quindi elaborata una nuova geometria per il calcinatore, in modo da cercare di aumentare il tempo di residenza della dolomite nella parte bubbling bed del reattore, in cui avrebbe più tempo per convertire il CaCO_3 e rigenerare il sorbente.

Per la nuova *Geometria 2* è stata quindi aggiunta una parete cilindrica (denominata tubo “camicia”) in modo da inserire un ostacolo tra l’ingresso laterale della dolomite carbonatata e l’imbocco del riser che porta le particelle verso l’uscita. In questo modo la dolomite dovrebbe aumentare il suo tempo di residenza nella zona bollente del letto. È stato inoltre innalzato l’imbocco del tubo riser e conseguentemente l’ugello centrale, in modo da aumentare ancora il tempo di residenza delle particelle nella parte inferiore del letto bollente.

Rispetto alla base inferiore del calcinatore l’altezza del tubo camicia è di 100 mm; l’imbocco del riser si trova ad un’altezza di 80 mm e l’uscita dell’ugello è ad un’altezza pari a 60 mm. Il tubo dell’ugello è stato inoltre allargato in modo da aumentarne la stabilità; la superficie dell’ugello non è stata però modificata (nella **Figura 17** è rappresentata dal quadrato rosso).

I dettagli in questa nuova soluzione denominata *Geometria 2* sono riportati in **Figura 17** e **Figura 18**.



Figura 17 – Dettaglio del dominio i calcolo della *Geometria 2*, con tubo “camicia” e ugello rialzato. Le superfici in rosso sono quelle di ingresso del gas, la freccia laterale indica l’ingresso delle particelle solide

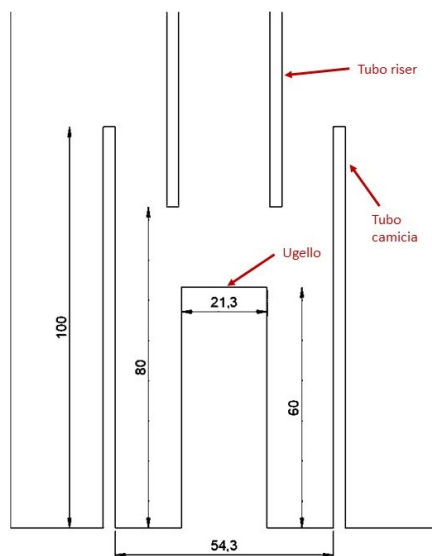


Figura 18 – Dettaglio e misure della *Geometria 2*

Le simulazioni sono state quindi ripetute utilizzando la *Geometria 2*. Le portate in ingresso di CO₂ sono state quindi modificate, in modo da garantire la fluidizzazione della zona bubbling a $3 \cdot u_{mf}$ ed il tasso di circolazione del solido desiderato (vedi **Tabella 9**) anche con la nuova geometria del reattore. La portata in ingresso di dolomite è rimasta invariata. Le portate aggiornate sono riportate in **Tabella 16**.

Tabella 16 – Flussi input di CO₂ e dolomite per simulazioni con *Geometria 2*

Velocità gas bubbling (m/s)	0.20
Flusso CO ₂ bubbling (NI/min)	23.98
Velocità gas ugello (m/s)	64
Flusso CO ₂ ugello (NI/min)	24.49
Flusso dolomite input (kg/s)	3.5 E-3

La simulazione del reattore con la *Geometria 2* ha mostrato subito degli evidenti miglioramenti rispetto ai risultati ottenuti con la *Geometria 1* in termini di conversione di CaCO₃, probabilmente a causa del maggiore tempo di residenza a disposizione per la reazione di calcinazione. Dopo circa 340 s, si è notata una stabilizzazione della conversione di CaCO₃ in uscita dal calcinatore a valori ben superiori rispetto alla *Geometria 1*. Il confronto dei risultati ottenuti con le *Geometrie 1 e 2* sono riportati in **Figura 19** e **Figura 20**.

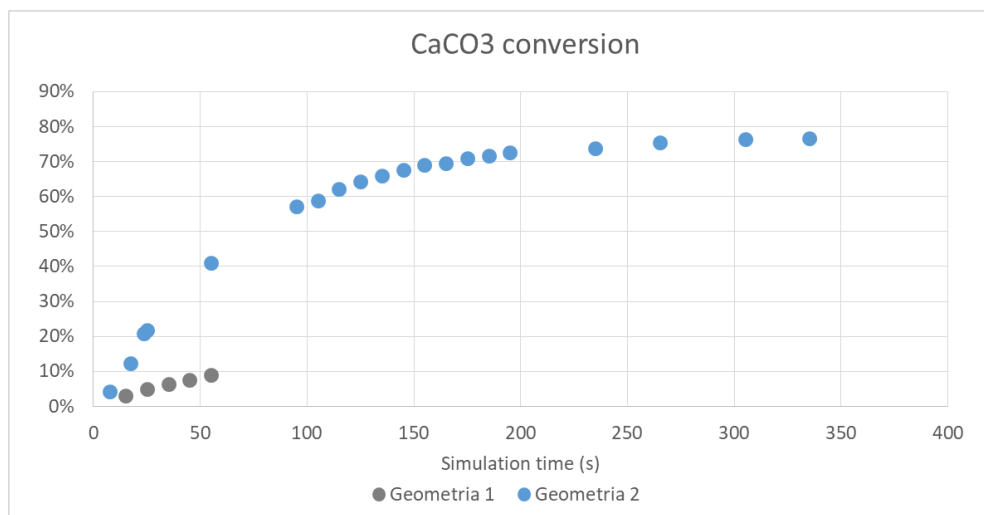


Figura 19 - Conversione di CaCO₃ nel tempo. Confronto tra risultati di *Geometria 1* e *Geometria 2*

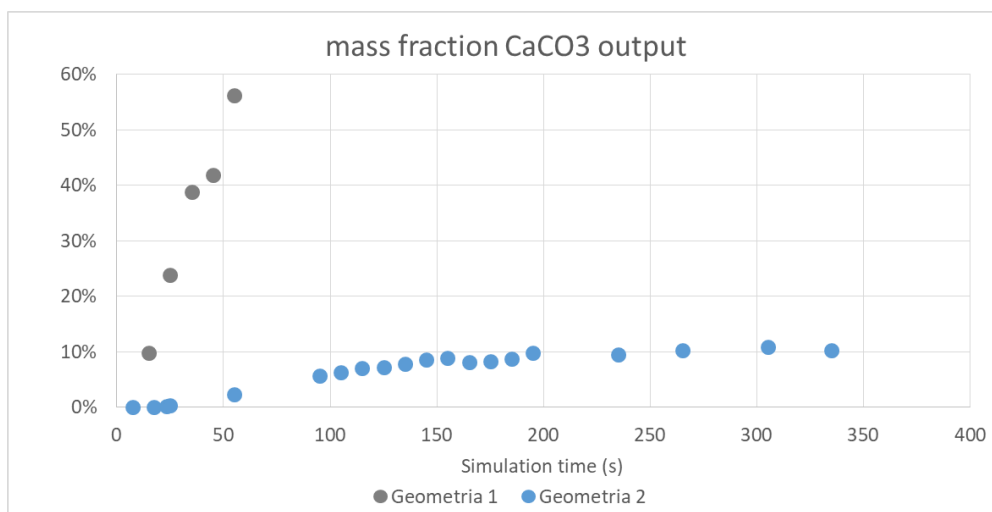


Figura 20 - Frazione di CaCO₃ in massa sui solidi totali in uscita. Confronto tra risultati di *Geometria 1* e *Geometria 2*

Dai risultati ottenuti è possibile osservare che la frazione di CaCO_3 in uscita si è stabilizzata su circa 10,9%, e la conversione di CaCO_3 su un valore di circa 76,7%.

Dagli output della simulazione è possibile ottenere il tempo di residenza medio delle particelle in uscita dal calcinatore; in **Figura 21** si riportano i tempi medi di residenza delle particelle durante la simulazione effettuata con la *Geometria 2*, in confronto con i tempi di residenza ottenuti dalla simulazione effettuata con la *Geometria 1*.

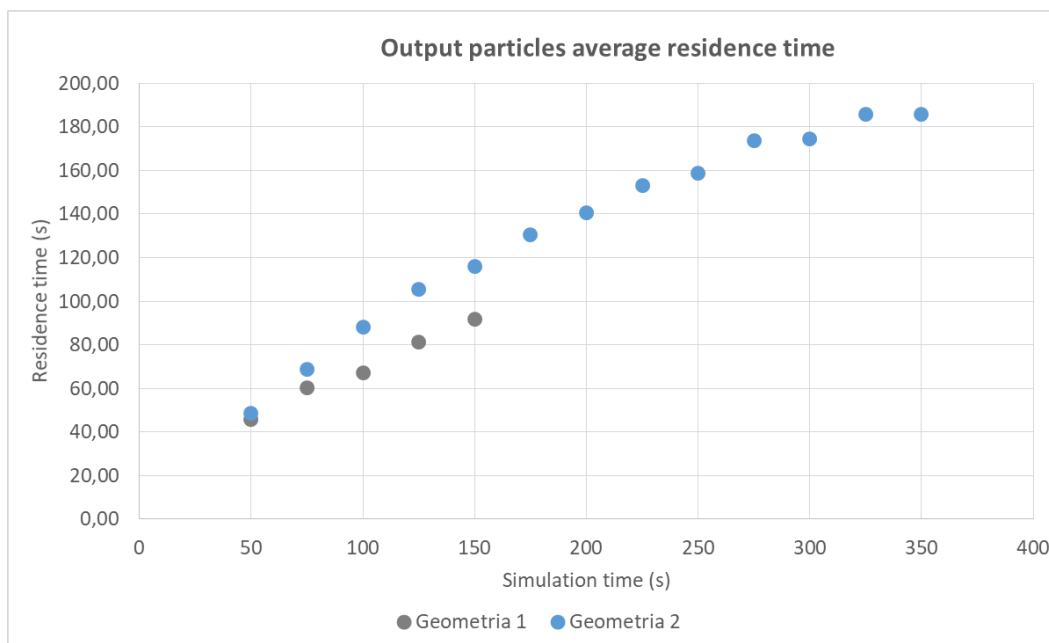


Figura 21 – Tempo di residenza medio delle particelle in uscita – confronto tra *Geometria 1* e *Geometria 2*

Dalla **Figura 21** è possibile notare un considerevole aumento del tempo di residenza medio delle particelle in uscita nella *Geometria 2* rispetto ai valori ottenuti dalle simulazioni effettuate con la *Geometria 1*; questo confronto conferma che l’aggiunta del tubo camicia contribuisce ad aumentare il tempo di residenza delle particelle all’interno del letto bollente, aumentando così il tempo disponibile per il completamento della reazione di calcinazione.

È inoltre possibile notare che durante i primi 100 s di simulazione, il tempo di residenza delle particelle in uscita ha un andamento circa lineare con il tempo di simulazione. Successivamente la pendenza della curva sembra diminuire, mantenendo comunque un tempo di residenza medio delle particelle in uscita intorno ai 185 s, all’istante $t=340$ s della simulazione.

Un’ulteriore geometria è stata quindi disegnata, con lo scopo di aumentare ancora il tempo di residenza delle particelle nella zona bubbling e quindi cercare di raggiungere un maggiore livello di conversione del CaCO_3 . Per la *Geometria 3* l’altezza del tubo camicia e dell’imbocco del riser sono state aumentate, in modo da posticipare ulteriormente l’ingresso delle particelle nel tubo riser, che conduce all’uscita del calcinatore. Il tubo camicia diventa quindi alto 150 mm, l’imbocco del riser 125 mm e l’ugello 105 mm.

Un dettaglio della parte inferiore della nuova *Geometria 3* è rappresentato in **Figura 22** e **Figura 23**.



Figura 22 – Dettaglio della zona inferiore (zona bubbling bed) della *Geometria 3* usata per le simulazioni

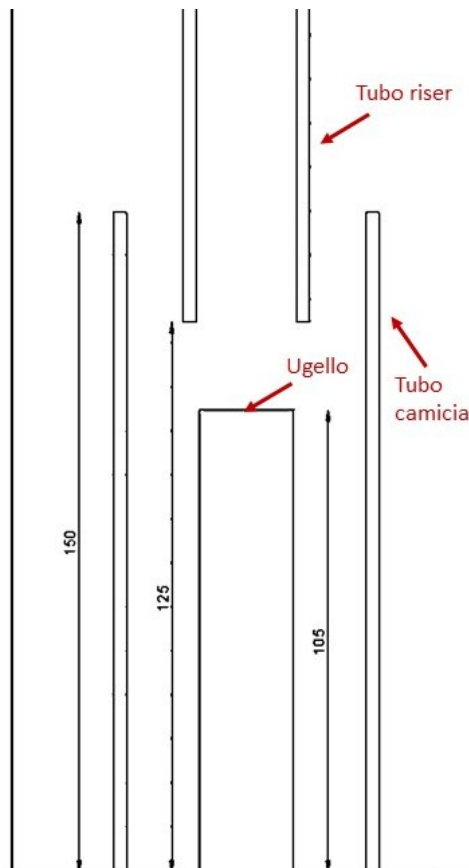


Figura 23 – Dettaglio delle dimensioni della *Geometria 3*

Le simulazioni sono state quindi ripetute utilizzando la *Geometria 3*. Le portate in ingresso di CO₂ sono state quindi modificate, in modo da garantire la fluidizzazione della zona bubbling a $3 \cdot u_{mf}$ ed il flusso di solido in

uscita desiderato anche con la nuova geometria del reattore. La portata in ingresso di dolomite è rimasta invariata. Le portate aggiornate sono riportate in **Tabella 17**.

Tabella 17 – Portate di CO₂ e dolomite in ingresso per le simulazioni con la Geometria 3

Velocità gas bubbling (m/s)	0.20
Flusso CO₂ bubbling (NI/min)	23.98
Velocità gas ugello (m/s)	38
Flusso CO₂ ugello (NI/min)	28.19
Flusso dolomite input (kg/s)	3.5 E-3

Con la nuova geometria si è notato un ulteriore lieve miglioramento delle conversioni di CaCO₃, rispetto ai risultati ottenuti con la *Geometria 2*. La simulazione è stata fatta girare per 380 s ottenendo conversioni finali di CaCO₃ pari all’81% e con una frazione in massa di CaCO₃ in uscita pari al 9.2%. I risultati confrontati con quelli ottenuti con le precedenti geometrie sono illustrati in **Figura 24** e **Figura 25**.

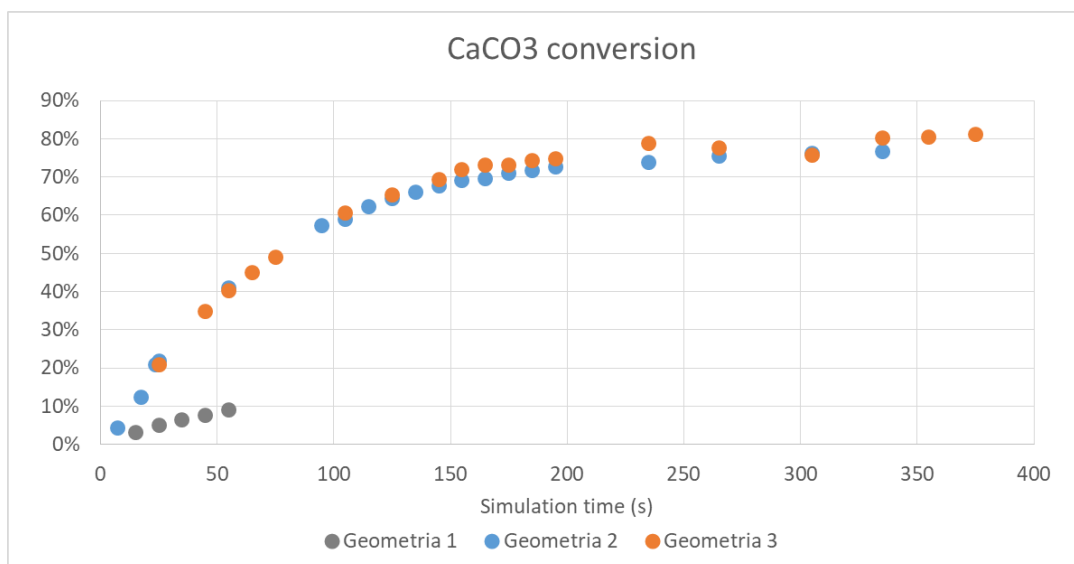


Figura 24 – Conversione del CaCO₃: confronto tra Geometrie 1, 2 e 3

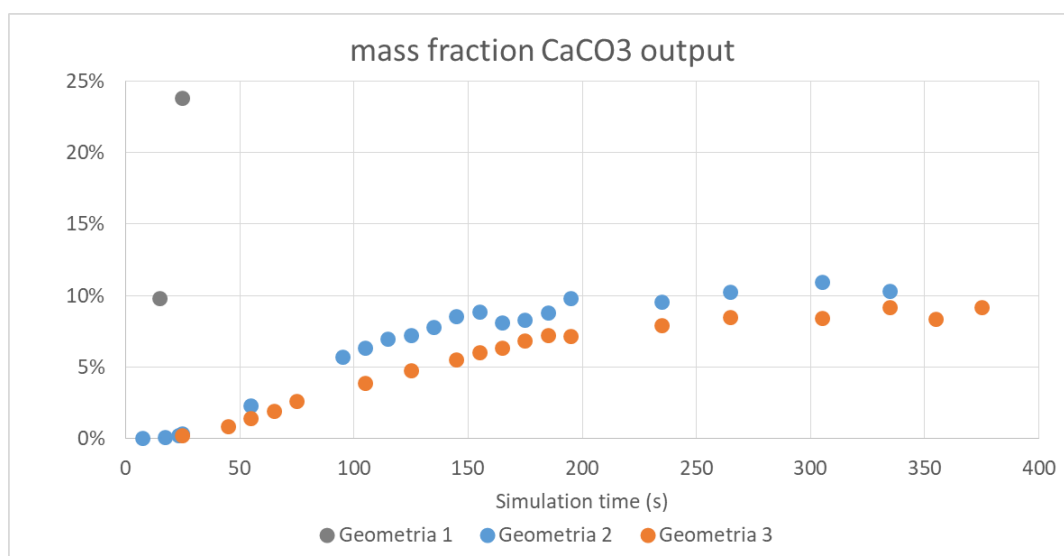


Figura 25 – Frazione in massa di CaCO₃ in uscita: confronto tra Geometrie 1, 2 e 3

In **Figura 26** si riporta l'andamento del tempo di residenza medio delle particelle in uscita dal calcinatore, si riportano per confronto i risultati ottenuti con le *Geometrie 1, 2 e 3*.

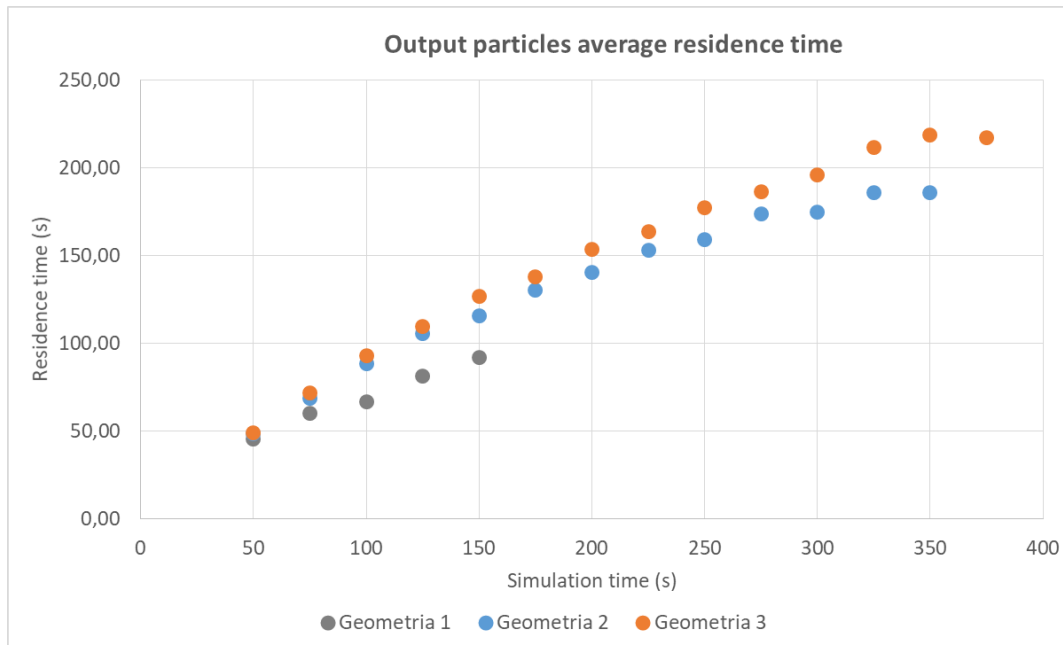


Figura 26 – Tempo di residenza medio delle particelle in uscita – Confronto tra *Geometria 1, Geometria 2 e Geometria 3*

È possibile notare che l'andamento del tempo di residenza delle particelle ottenuto con la *Geometria 3* è simile a quello mostrato in **Figura 21** per la *Geometria 2*, ma con un aumento rispetto alla geometria precedente, ottenendo un tempo di residenza medio di 218 s al tempo $t=350$ s della simulazione. La **Figura 26** mostra in generale l'aumento del tempo di residenza medio delle particelle in uscita tra le 3 versioni progressive della geometria del calcinatore, segno dei miglioramenti apportati dalle modifiche nel design del reattore.

Si può quindi concludere che la *Geometria 3* ha apportato un notevole miglioramento rispetto alle geometrie precedenti in termini di tempo di residenza delle particelle nel reattore e quindi di calcinazione di CaCO_3 .

Per il calcinatore è stata quindi scelta la *Geometria 3* per i risultati ottimali rispetto alle geometrie precedenti, come dimostrato dalle simulazioni CPF.

Inoltre, in previsione della realizzazione del sistema a doppio reattore, delle ulteriori modifiche sono state apportate ad altri elementi del sistema; in particolare è stata aumentata la distanza tra carbonatatore e calcinatore, in modo da poter inserire riscaldatori elettrici e materiale isolante per la coibentazione.

È stato necessario quindi allungare i componenti di connessione tra i due reattori, in particolare è stata allungata la connection inferiore (chute) e di conseguenza è stato inserito un tratto di tubo di lunghezza non trascurabile all'uscita della standpipe, per collegare il loop seal con l'ingresso del carbonatatore. Per il nuovo tratto di tubo inserito, denominato connection superiore, è stato quindi considerato il contributo di caduta di pressione, calcolato analogamente a quanto fatto per la connection inferiore.

La nuova geometria del sistema a doppio reattore è riportata in **Figura 27**.

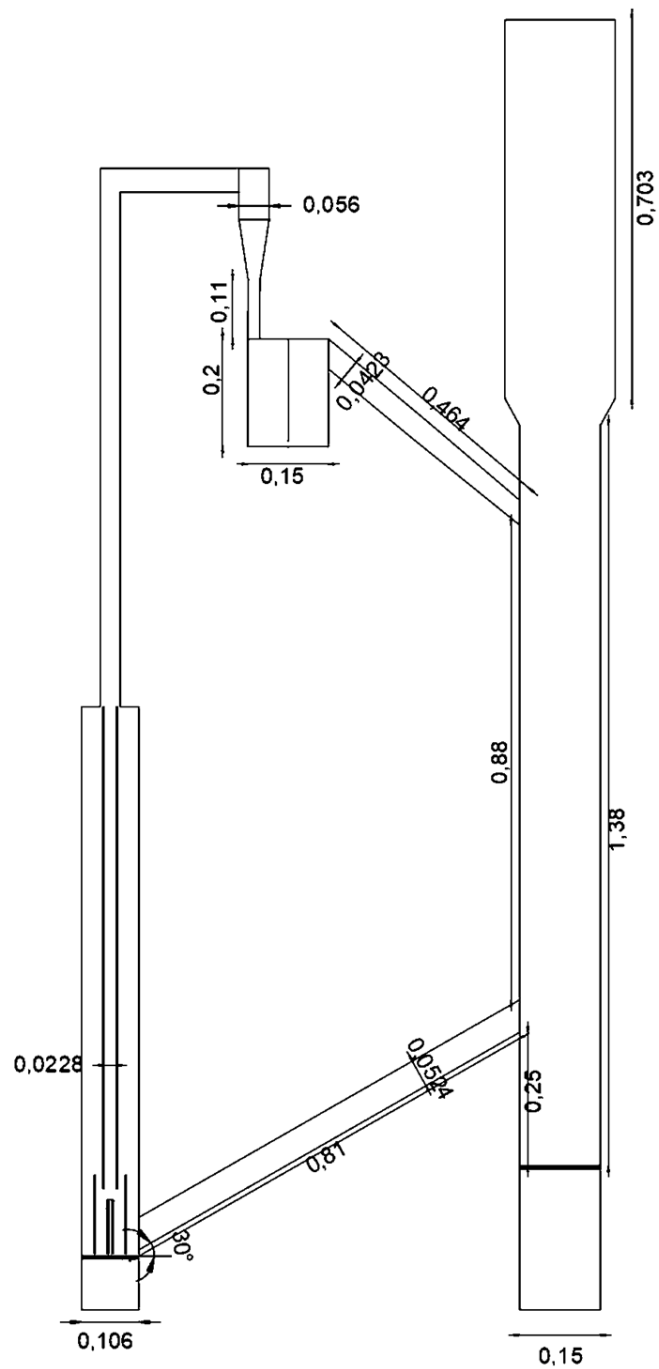


Figura 27 – Principali dimensioni del sistema a doppio reattore

Dopo aver apportato le modifiche al design del sistema, è stato quindi ricalcolato il bilancio delle pressioni attraverso il sistema a doppio reattore. Il grafico aggiornato è riportato in **Figura 28**.

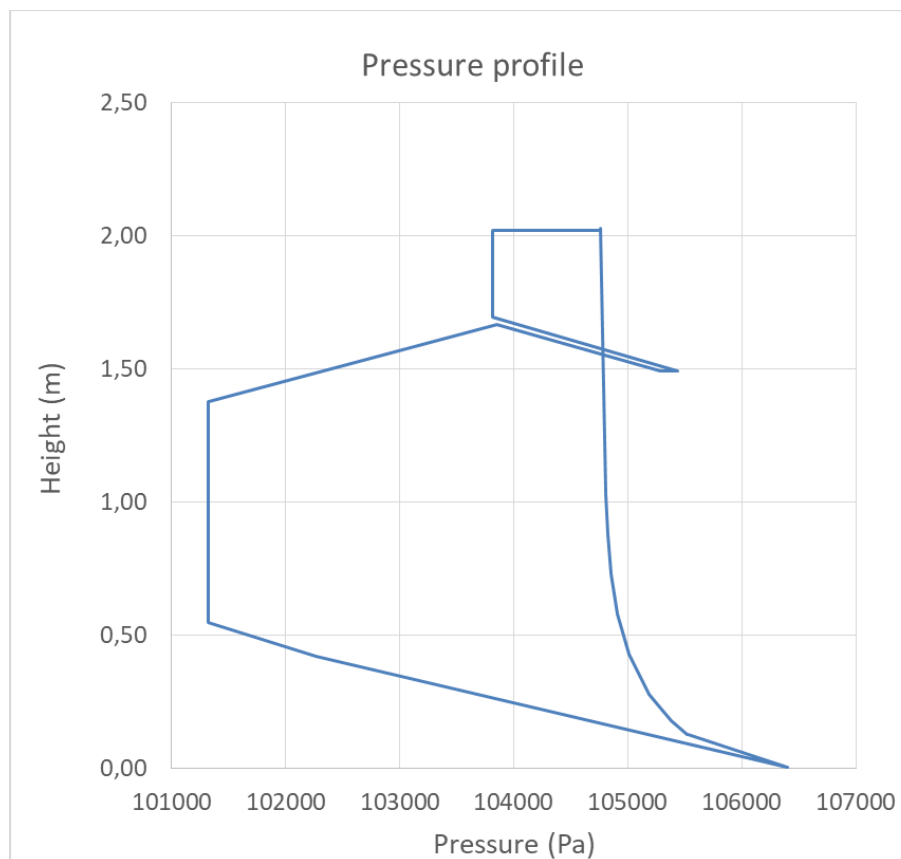


Figura 28 – Spezzata delle pressioni attraverso il sistema a doppio reattore, aggiornata secondo i dati della Geometria 3

3 Conclusioni

Il presente lavoro è stato incentrato sulla progettazione di un reattore di calcinazione da integrare insieme ad un carbonatore esistente nel banco prova Valchiria, in modo tale da costituire un sistema continuo per realizzare processi di reforming di metano o gassificazione di biomasse residuali con cattura della CO₂ e rigenerazione del sorbente.

Lo studio è iniziato con prove sperimentali in TGA sul sorbente designato, dolomite, per ricavare la cinetica di calcinazione. I dati sperimentali ottenuti sono stati usati per ottenere i parametri cinetici del materiale secondo modelli di cinetica trovati in letteratura. È stato quindi possibile calcolare il tempo necessario per la calcinazione completa alla temperatura desiderata (950°C).

Successivamente il sistema a doppio reattore carbonatore-calcinatore è stato simulato con un flowsheet mediante simulatore commerciale in modo da effettuare i calcoli per i bilanci di materia e di energia del sistema, in modo da fissare le portate di solido e di gas, ed i flussi termici del processo.

I principali componenti del sistema a doppio reattore sono stati quindi delineati: calcinatore (bubbling bed-riser-transport bed), ciclone, loop seal, carbonatore, connection inferiore (chute). Per ognuno di essi è stato calcolato il contributo di caduta di pressione in base a relazioni specifiche trovate in letteratura. I singoli contributi sono stati quindi combinati in modo da costruire il profilo di pressioni del sistema a doppio reattore.

Calcolati i parametri e gli input principali del sistema, si è disegnata una geometria iniziale (*Geometria 1*) per il calcinatore e la si è inserita nel software CPF_D Barracuda® per effettuare simulazioni sulla fluido-dinamica

e sulla chimica del sistema. Il design iniziale del calcinatore prevede una zona bubbling inferiore, in cui le particelle si trovano in regime di letto bollente, un tubo riser in cui le particelle vengono trascinate verso l'alto grazie ad un flusso elevato di gas in uscita da un ugello, e la zona transport bed, in cui gas e solido confluiscono verso l'uscita del calcinatore in alto.

Le prime simulazioni sono state effettuate senza inserire la cinetica delle reazioni chimiche, in modo da verificare la dinamica delle particelle all'interno del reattore. Successivamente, è stata aggiunta nella simulazione la reazione di calcinazione, con i parametri ottenuti sperimentalmente dalle prove in TGA. Le simulazioni hanno dimostrato che la reazione avviene nella regione bubbling del calcinatore, ma il tempo di residenza delle particelle è troppo ridotto per permettere una conversione soddisfacente del CaCO_3 .

Sono state quindi elaborate altre geometrie del calcinatore, con lo scopo di aumentare il più possibile il tempo di residenza delle particelle nel zona bubbling bed, in modo da aumentare la conversione e diminuire la frazione di CaCO_3 nelle particelle in uscita. Si è quindi giunti alla *Geometria 3* in cui, grazie alla presenza di un tubo-camicia intorno all'imbocco del riser, è stato possibile aumentare il tempo di residenza delle particelle nel reattore ed ottenere quindi una conversione di CaCO_3 pari all'81%.

Il design definitivo del calcinatore (*Geometria 3*) sarà quindi utilizzato come base per la realizzazione del sistema a doppio reattore in cui verranno in seguito effettuate le attività sperimentali di reforming del metano con cattura della CO_2 attraverso l'uso di dolomite come sorbente.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] T. Lepage, M. Kammoun, Q. Schmetz, and A. Richel, "Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment," *Biomass and Bioenergy*, vol. 144, no. December 2020, p. 105920, 2021, doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105920.
- [2] S. Sharma and S. K. Ghoshal, "Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 1151–1158, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2014.11.093.
- [3] S. Koppatz, C. Pfeifer, R. Rauch, H. Hofbauer, T. Marquard-moellenstedt, and M. Specht, "H2 rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO_2 absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 7–8, pp. 914–921, 2009, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.03.016.
- [4] D. P. Harrison, "Sorption-enhanced hydrogen production: A review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 17, pp. 6486–6501, 2008, doi: 10.1021/ie800298z.
- [5] E. J. Granite and T. O'Brien, "Review of novel methods for carbon dioxide separation from flue and fuel gases," *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 14–15, pp. 1423–1434, 2005, doi: 10.1016/j.fuproc.2005.01.001.
- [6] J. C. Abanades, E. J. Anthony, J. Wang, and J. E. Oakey, "Fluidized bed combustion systems integrating CO_2 Capture with CaO ," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 8, pp. 2861–2866, 2005.
- [7] A. Di Giuliano and K. Gallucci, "Sorption enhanced steam methane reforming based on nickel and calcium looping: a review," *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 130, pp. 240–252, 2018, doi: 10.1016/j.cep.2018.06.021.
- [8] K. Gallucci, S. Stendardo, and P. U. Foscolo, "CO2 capture by means of dolomite in hydrogen production from syn gas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 12, pp. 3049–3055, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.03.039.
- [9] H. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis," *Anal. Chem.*, vol. 29, pp. 1702–1706, 1957, doi: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)04-1042-05.
- [10] F. Fang, Z.-S. Li, and N.-S. Cai, "Experiment and modeling of CO_2 capture from flue gases at high temperature in a fluidized bed reactor with Ca-based sorbents," *Energy and Fuels*, vol. 23, pp. 207–216, 2009, doi: 10.1021/ef800474n.
- [11] S. Stendardo and P. U. Foscolo, "Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, no. 10, pp. 2343–2352, 2009, doi:

- 10.1016/j.ces.2009.02.009.
- [12] Y. Shen *et al.*, "Two-dimensional full-loop simulation of CO₂ capture process in a novel dual fluidized bed system," *Fuel Process. Technol.*, vol. 205, no. January, 2020, doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106429.
- [13] M. Asif, "Bed void fraction at minimum fluidization conditions for limiting cases," *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 41, no. 3, pp. 161–164, 2008, doi: 10.1252/jcej.07WE123.
- [14] A. R. Abrahamsen and D. Geldart, "Behaviour of gas-fluidized beds of fine powders part II. Voidage of the dense phase in bubbling beds," *Powder Technol.*, vol. 26, no. 1, pp. 47–55, 1980, doi: 10.1016/0032-5910(80)85006-6.
- [15] B. Bhattacharya, D. Sathiyamoorthy, V. Govardhana Rao, and S. P. Mahajan, "Solid circulation in a compartmented gas fluidized bed," *Powder Technol.*, vol. 101, no. 3, pp. 191–204, 1999, doi: 10.1016/S0032-5910(98)00179-X.
- [16] D. Kunii and O. Levenspiel, "High-Velocity Fluidization," in *Fluidization Engineering*, 1991, pp. 193–210.
- [17] M. J. Rhodes and D. Geldart, "A model for the circulating fluidized bed," *Powder Technol.*, vol. 53, no. 3, pp. 155–162, 1987, doi: 10.1016/0032-5910(87)80089-X.
- [18] R. C. Darton, R. D. LaNauze, J. F. Davidson, and D. Harrison, "Bubble growth due to coalescence in fluidized beds," *Trans. Inst. Chem. Eng.*, vol. 55, no. 4, pp. 274–280, 1977.
- [19] Z. Fu, J. Zhu, S. Barghi, Y. Zhao, Z. Luo, and C. Duan, "On the two-phase theory of fluidization for Geldart B and D particles," *Powder Technol.*, vol. 354, pp. 64–70, 2019, doi: 10.1016/j.powtec.2019.05.051.
- [20] S. Kaiser, G. Löffler, K. Bosch, and H. Hofbauer, "Hydrodynamics of a dual fluidized bed gasifier. Part II: Simulation of solid circulation rate, pressure loop and stability," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 18, pp. 4215–4223, 2003, doi: 10.1016/S0009-2509(03)00233-1.
- [21] L. Cheng and P. Basu, "Effect of pressure on loop seal operation for a pressurized circulating fluidized bed," *Powder Technol.*, vol. 103, no. 3, pp. 203–211, 1999, doi: 10.1016/S0032-5910(99)00018-2.