



Ricerca di Sistema elettrico

Progettazione e realizzazione di banche prova per la cattura ed il riuso di CO₂ e ottimizzazione dei relativi materiali sorbenti e catalitici

S. Stendardo, N. Lisi, I. Luisetto, A. Di Nardo, G. Calchetti, M.R. Mancini,
M.L. Grilli, F. Bozza, R. Chierchia, A. Agostini, C. Carbone

PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DI BANCHI PROVA PER LA CATTURA ED IL RIUSO DI CO2 E OTTIMIZZAZIONE DEI RELATIVI MATERIALI SORBENTI E CATALITICI

S. Stendardo, N. Lisi, I. Luisetto, A. Di Nardo, G. Calchetti, M.R. Mancini, M.L. Grilli, F. Bozza, R. Chierchia, A. Agostini, C. Carbone
(ENEA)

Con il contributo di: A. Assettati, S. Cassani, G. Guidarelli, G. Guidi, C. Mungiguerra, M. Nobili, S. Scaccia, E. Serra, G. Vanga, A.C. Violante, F. Zaza
(ENEA)

Dicembre 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 - III 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: LA3.10 - Progettazione di banchi prova per cattura e la valorizzazione di CO2

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti

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

Gli autori ringraziano U. Pasqual Laverdura, E. Savuto, A. Tacconi, A. Di Carlo

Indice

SOMMARIO.....	5
1 MODELLAZIONE E SIMULAZIONE DEL BANCO PROVA DOPPIO LETTO FLUIDO PER LA CATTURA DI CO ₂	7
1.1 INTRODUZIONE	7
1.2 DESCRIZIONE DEI MODELLI NUMERICI	8
1.2.1 <i>Modelli numerici CFD per letti fluidi</i>	8
1.2.2 <i>Equazioni di conservazione CPFD</i>	9
1.2.3 <i>Meccanismi di reazione in fase gassosa</i>	12
1.2.4 <i>Modello di cattura della CO₂</i>	12
1.2.5 <i>Modello di calcinazione</i>	13
1.3 VALIDAZIONE DEL MODELLO SE-SMR	14
1.4 DESCRIZIONE DEI PARAMETRI IN INGRESSO AL MODELLO DEL SISTEMA DOPPIO LETTO FLUIDO	14
1.5 RISULTATI DELLA SIMULAZIONE	15
1.5.1 <i>Simulazione del carbonatatore</i>	15
1.5.2 <i>Studio della fluidizzazione dei due letti attraverso l'analisi delle bolle</i>	15
1.5.3 <i>Simulazione dell'intero banco prova: produzione di idrogeno</i>	22
2 PROGETTAZIONE DEL BANCO PROVA A DOPPIO LETTO FLUIDO DFB PER LA CATTURA DI CO ₂	24
2.1 DIMENSIONAMENTO DEGLI ELEMENTI DI CONNESSIONE.....	24
2.2 DILATAZIONI TERMICHE: INSERIMENTO DI ELEMENTI DEFORMABILI	26
2.3 PIATTI DISTRIBUTORI	28
2.4 POLIGONALE DELLE PRESSIONI.....	30
2.5 RESISTENZE ELETTRICHE E SCELTA DEL MATERIALE COIBENTE.....	31
2.6 CONCLUSIONI E ULTERIORI CONSIDERAZIONI PROGETTUALI	33
2.7 SINTESI DI SORBENTI E CATALIZZATORI SU LARGA SCALA PER LA PRODUZIONE DI H ₂ DA REFORMING DEL METANO E DA GASSIFICAZIONE DI BIOMASSA	38
2.7.1 <i>Analizzatore termo gravimetrico (TGA)</i>	44
2.7.2 <i>Produzione di H₂ da reforming del metano intensificata dalla cattura di CO₂ (Sorption Enhanced Steam Methane Reforming)</i>	47
2.7.3 <i>Produzione di H₂ da gassificazione della biomassa intensificata dalla cattura di CO₂ (Sorption Enhanced Gasification, SEG)</i>	49
3 PROGETTAZIONE DI UN BANCO PROVA PER LA VALORIZZAZIONE DI CO ₂ MEDIANTE PLASMA FREDDO	53
3.1 INTRODUZIONE	53
3.2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	54
3.2.1 <i>Caratteristiche generali dei due reattori al plasma DC-GD e DBD</i>	54
3.2.2 <i>DC-GD validazione sperimentale della dissociazione della CO₂ in scariche luminescenti</i>	54
3.2.2.1 <i>Caratteristiche generali</i>	54
3.2.2.2 <i>Prime operazioni sul reattore Direct Current (DC-GD)</i>	56
3.2.2.3 <i>Diagnostica ottica OES</i>	56
3.2.3 <i>Progettazione e realizzazione del reattore a scarica dielettrica (DBD)</i>	57
3.2.3.1 <i>Principio di funzionamento e caratteristiche generali</i>	57
3.2.3.2 <i>Disegno e progettazione del banco prova DBD</i>	59
3.2.3.3 <i>Dimensionamento del sistema e simulazioni elettroniche</i>	59
3.2.3.4 <i>Valutazione dei materiali dielettrici del reattore e di supporto dei catalizzatori</i>	61
3.2.3.5 <i>Operazioni iniziali del reattore DBD</i>	62
3.2.3.6 <i>Diagnostica basata su spettroscopia di massa</i>	63
3.2.4 <i>Caratterizzazione dei materiali perovskitici per la separazione di O₂ durante la dissociazione di CO₂</i>	64
3.2.4.1 <i>Selezione e caratterizzazione termica dei supporti</i>	64
3.2.4.2 <i>Fase di rivestimento (coating) del supporto</i>	64
3.2.4.3 <i>Stabilità termica della perovskite: cattura e rilascio di O₂</i>	65

3.3	PRIMI TEST DI DISSOCIAZIONE DI CO ₂	68
3.3.1	<i>Caratterizzazione elettrica della scarica</i>	68
3.3.2	<i>Caratterizzazione del plasma mediante OES</i>	70
3.3.3	<i>Caratterizzazione del gas prodotto DBD</i>	71
3.4	PREPARAZIONE DI UNA MEMBRANA CILINDRICA PER LA SEPARAZIONE DI OSSIGENO A SUPPORTO METALLICO	72
3.4.1	<i>Deposizione elettroforetica di polvere di La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} su cilindro metallico poroso</i>	73
3.4.2	<i>Deposizione dello strato denso di Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} mediante sputtering a radiofrequenza</i>	76
3.5	CONCLUSIONI	78
4	VALORIZZAZIONE DI CO ₂ MEDIANTE BANCO PROVA TERMOCHIMICO: OTTIMIZZAZIONE DELLA SINTESI DI CATALIZZATORI	79
4.1	DESCRIZIONE SPERIMENTALE	80
4.1.1	<i>Sintesi per autocombustione</i>	80
4.1.2	<i>Tecniche di caratterizzazione</i>	80
4.1.3	<i>Prove catalitiche per la valorizzazione di CO₂</i>	81
4.2	RISULTATI E DESCRIZIONE	82
4.2.1	<i>Valutazione metodo di sintesi e studio chemiometrico</i>	82
4.2.2	<i>Caratterizzazione dei catalizzatori Ru supportati su CaZr_{0.85}Sm_{0.15}O_{3-δ}</i>	85
4.3	PROCESSI TERMICI PER LA VALORIZZAZIONE DELLA CO ₂	87
4.3.1	<i>Reazione di metanazione</i>	87
4.3.2	<i>Reforming a secco del metano (DRM)</i>	87
4.4	CONCLUSIONI	90
	APPENDICE AGLI STUDI DI LCA AL SETTORE NEL CEMENTO E DELL'ACCIAIO	93
5	DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	93
5.1	APPROCCIO METODOLOGICO	93
5.2	DEFINIZIONE DEGLI OBIETTIVI	93
5.3	PROCESSI DI DECARBONIZZAZIONE: CASI STUDIO E ANALISI DI INVENTARIO	94
5.4	VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI	95
5.5	RISULTATI (LIFE CYCLE IMPACT ASSESSMENT)	95
5.5.1	<i>Cementificio</i>	95
5.5.2	<i>Acciaieria con altoforno tradizionale e fornace ad ossigeno</i>	98
5.5.3	<i>Acciaieria a riduzione diretta e processo ad arco elettrico</i>	100
	CONCLUSIONI	103
	BIBLIOGRAFIA	105

Sommario

Il Capitolo 1 riporta la modellazione e la simulazione dell'intero banco prova a doppio letto fluido (*Dual Fluidised Bed*, DFB) per la cattura di CO₂ mediante sorbenti solidi. L'attività svolta è stata prevalentemente incentrata sulla formulazione di un modello di calcolo multifase per lo studio di un processo continuo di produzione di idrogeno da *steam reforming* del metano intensificato dalla cattura di CO₂ attraverso un ciclo CaO/CaCO₃ (i.e. *Sorption Enhanced Steam Methane Reforming* SE-SMR). Tale sistema a doppio letto fluido è composto da un reattore di carbonatazione (già esistente nell'infrastruttura di ricerca ZECOMIX) dove avviene la cattura di CO₂ integrato in un unico circuito da un reattore di calcinazione in cui il sorbente esausto viene rigenerato ad alta temperatura. Il modello del calcinatore formulato nella **LA3.11** e validato nella **LA3.12** è stato utilizzato nella linea **LA3.10** integrandolo in un modello numerico più generale che prevede lo studio idrodinamico dell'intero banco prova munito di connessioni tra il calcinatore ed il carbonatatore. In tale modello è stata implementata sia la cinetica chimica della reazione di SMR e che quella di cattura di CO₂. Il risultato principale riportato in questo capitolo è la conferma del valore di portata del materiale sorbente da ricircolare dal carbonatatore al calcinatore (3.8 g/s) e la produzione di un flusso di gas in uscita dal carbonatatore con una purezza in H₂ abbastanza elevata, circa l'87.7 % da *reforming* del metano. Il CH₄ residuo è inferiore al 2.5% segno che le reazioni di *reforming* del metano e la cattura della CO₂ avvengono in maniera efficace. La conversione del metano è invece di circa il 90 %.

Nel Capitolo 2 si riportano i dettagli della progettazione e della realizzazione del banco prova di cattura di CO₂. Grazie ai risultati ottenuti nel Capitolo 1 è stato possibile portare avanti la progettazione dell'intero banco prova DFB a doppio letto fluido. I due reattori di calcinazione e cattura di CO₂ sono stati accoppiati tramite opportune connessioni (ciclone, *loop seal* e *chute*). Tali connessioni sono state progettate in modo tale da garantire la circolazione del materiale solido ma allo stesso tempo di evitare il trafileamento di H₂ dal carbonatatore al calcinatore e di CO₂ dal calcinatore al carbonatatore. La chiusura del bilancio di pressione all'interno del banco prova è stata verificata mediante simulazione. In questo capitolo si riporta anche il protocollo adottato per la sintesi di materiali granulati sorbenti e catalizzatori a più grande scala (2-3 kg). La granulometria di questi sistemi è stata selezionata in modo tale da poter essere utilizzati sia in un reattore a tamburo rotante che in un reattore a letto bollente fluidizzato (gruppo B della mappa di Geldart). Per una reale implementazione dei processi di cattura mediante sorbenti solidi a scala pilota, questi devono essere prodotti in condizioni rilevanti dal punto di vista industriale, cioè in condizioni diverse da quelle che possono essere raggiunte di routine su piccola scala in un ambiente di laboratorio. Quindi, campioni di materiali sorbenti e catalitici sono stati prodotti da un fornitore industriale secondo la procedura iniziata nella **LA3.8** e proseguita nella **LA3.9**. In questa annualità, la sintesi su larga scala ha riguardato l'utilizzo di processi di granulazione mediante sferonizzazione industriale per la produzione di campioni resistenti alla frammentazione. Il processo di produzione di H₂ e contemporanea cattura di CO₂ è stato implementato sia a scala laboratorio (*Sorption Enhanced Steam Methane Reforming*, SE-SMR) sia su scala più grande in un banco prova a tamburo rotante (*Sorption Enhanced Gasification*, SEG). In particolare è stato impiegato un banco prova alimentato con circa 1 kg/h di biomassa e con un rapporto vapore/biomassa pari a uno. È stata registrata una produzione di H₂ a 650 °C simile a quella ottenuta convenzionalmente a più alta temperatura (>800 °C). Questo è probabilmente dovuto alla produzione di idrogeno da reazione di gas d'acqua intensificata dalla cattura di CO₂.

Il Capitolo 3 riporta la progettazione di un banco prova per la valorizzazione di CO₂. In particolare la prima parte riguarda la fattibilità del processo di decomposizione di CO₂ in CO e O₂ in un reattore a scarica luminescente (*Direct Current Glow Discharge*, DC-GD). Lo studio del processo di decomposizione di CO₂ è stato condotto in condizioni sub-atmosferiche utilizzando un reattore già esistente presso i laboratori dell'ENEA modificato allo scopo. L'operazione stabile delle DC-GD per la realizzazione di plasmi presenta delle importanti criticità rispetto alla stabilità delle condizioni di plasma nel tempo, data la tendenza della scarica elettrica a degenerare in archi. Successivamente è stato progettato e realizzato un banco prova a scarica dielettrica (*Dielectric Barrier Discharge*, DBD) che permette di ovviare a quasi tutti i problemi di instabilità sopra menzionati. Alla progettazione, realizzazione e utilizzo del DBD è dedicata la parte principale del Capitolo 3. Il reattore DBD è stato progettato con le seguenti caratteristiche: (i) una pressione operativa

dinamica fino a 1 bar negli opportuni gas di processo, (ii) un regime di scarica elettrica sub-kW, (iii) un sistema di raffreddamento ad acqua, (iv) la possibilità di inserire sfere (*beads*) destinate a supportare il materiale a base di perovskite per la separazione di O₂. Tale materiale è stato precedentemente analizzato e caratterizzato nella **LA3.9**. La spettroscopia di emissione ottica è stata inizialmente utilizzata per verificare la dissociazione della CO₂ nella regione interessata dal plasma. Si è proceduto anche alla definizione delle caratteristiche di un sistema diagnostico basato sulla spettroscopia di massa nel flusso gassoso a valle del plasma. La dissociazione di CO₂ nel banco DBD è stata testata con e senza l'introduzione del materiale perovskitico con una morfologia sferica. Il grado di dissociazione di CO₂ è risultato più basso nel caso di utilizzo di materiale sorbente di O₂. Questo è probabilmente dovuto alla presenza di O₂ nella matrice di perovskite che reso disponibile reagisce con il CO ricombinandolo nuovamente in CO₂. Questa evidenza ha suggerito la necessità di dotarsi di un modulo costituito da membrane per la separazione continua di O₂ dal volume di reazione. Per tale motivo è stato necessario continuare lo studio sulle membrane a base di perovskite e ossido di cerio portato avanti nelle scorse annualità. La deposizione di perovskite e ossido di cerio è stata ottimizzata su supporti metallici cilindrici di acciaio AISI 316 con porosità media inferiore rispetto a quella utilizzata nell'annualità precedente **L3.9**. I risultati ottenuti hanno dimostrato un chiaro miglioramento della densità e della qualità delle membrane. I processi di deposizione di un *interlayer* poroso di perovskite e uno strato denso di ceria hanno tuttavia evidenziato la necessità di utilizzare substrati metallici a più ridotta porosità.

Nel Capitolo 4 sono riportati i risultati di test sulla valorizzazione di CO₂ mediante processi termo-chimici. È stato utilizzato il banco prova utilizzato in **LA3.9** che in questa annualità è stato equipaggiato da un sistema analitico costituito da un gas cromatografo e da uno spettrometro di massa. La combinazione di fondamentali parametri chimico fisici ottenuti dall'impiego dei reattori termici ha permesso l'ottimizzazione di materiali innovativi cataliticamente attivi. Grazie ai risultati ottenuti nell'annualità precedente (**LA3.9**), le attività di quest'anno si sono focalizzate sull'ottimizzazione della sintesi del catalizzatore a base di Rutenio. È stato preso in considerazione il solo sistema catalitico rutenio supportato da perovskite (CaZrO₃) e ne è stata ottimizzata la sintesi. In particolare, è stato valutato tramite approccio di *Design of Experiment* (DoE) il rapporto *fuel to oxidant* tale da avere sia una maggiore area specifica superficiale che una maggiore resa. Il materiale è stato testato sia per la reazione metanazione sia per la reazione di reforming a secco (*Dry Reforming of Methane*, DRM). Viene confermato in analogia a quanto riportato in **LA3.15**, il valore di 3 w/w% come carico di catalizzatore ottimale sia per la reazione di DRM che per quella di metanazione. Tale valore è stato, altresì utilizzato per la sintesi di altro campione catalitico da testare nella reazione di *reverse water gas-shift* come ulteriore processo di valorizzazione di CO₂. Anche in questo test, alle alte temperature è stata ottenuta una conversione della CO₂ prossima al valore termodinamico. Rispetto al lavoro svolto in **LA3.15** l'attività catalitica dal sistema 3% di Ru supportato CaZr_{0.85}Sm_{0.15}O_{3-δ} studiato in questa annualità ha mostrato, la capacità di promuovere le reazioni endotermiche, ovvero DRM e RWGS (*Reverse Water Gas Shift*), sia quelle esotermiche, ovvero la metanazione, raggiungendo conversioni prossime ai valori termodinamici operando ad una elevata GHSV (*Gas Hourly Space Velocity*). Tali materiali verranno utilizzati nel DBD in prossime future attività.

Infine, in Appendice si riporta un approfondimento di quanto riportato precedentemente in **LA3.29**. In particolare è stata approfondita l'analisi LCA applicata al settore del cemento e dell'acciaio utilizzando la metrica GWP20 ed il bilancio di materia ed energia dei sistemi formulati nella **LA3.8** e approfonditi nella **LA3.13**. Questa metrica permette di fare una valutazione degli impatti su un orizzonte temporale più breve (20 anni) permettendo così di valutare l'effetto delle emissioni degli agenti climalteranti che presentano un tempo di vita più breve in atmosfera, e.g. il metano. Inoltre, sono state valutate altre due categorie di impatto ambientale ((i) *Resource Depletion – Mineral and Metals; Primary* (ii) *Energy Demand from non-renewables*) con l'obiettivo di identificare eventuali *trade-off* e situazioni *win-win* o *win-lost*, associati alla richiesta aggiuntiva di materie prime, combustibile ed energia (elettricità e calore) dovuti alla cattura di CO₂ mediante sorbenti e al ciclo Rankine. Infine, è stata condotta un'analisi parametrica al fine di valutare gli eventuali impatti associati all'implementazione futura di questa tecnologia, quando il mix nazionale di fornitura elettrica potrebbe essere dominato da fonti di energia rinnovabili (e.g. eolico e fotovoltaico).

1 Modellazione e simulazione del banco prova doppio letto fluido per la cattura di CO₂

Autori: Antonio Di Nardo, Giorgio Calchetti, Elisa Savuto, Stefano Stendardo

1.1 Introduzione

Attualmente più del 95% dell'idrogeno prodotto a scala mondiale deriva da combustibili fossili (gas naturale e carbone) ed è responsabile di circa 830 Mt di CO₂ emessa ogni anno (IEA, 2019). Il processo di *steam methane reforming* (SMR) è uno dei processi industriali più diffusi per la produzione di idrogeno. Al fine di produrne una così grande quantità e soddisfare le future massive richieste di questo gas, la comunità scientifica ha concentrato i propri sforzi sull'implementazione di sistemi di cattura di CO₂ negli attuali processi di produzione. Il metodo più promettente per la produzione di idrogeno su larga scala è il *Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming* (SE-SMR). Questo processo è in grado di aumentare la produzione di idrogeno e abbassare le temperature di esercizio (650 °C). Questo processo accoppia la reazione di SMR con la cattura di CO₂ ad alta temperatura, tramite il processo di "calcium looping" (CaL). Il processo SE-SMR utilizza sorbenti solidi ad alta temperatura, per la separazione simultanea di CO₂ e la conversione di gas contenenti carbonio (CO e CH₄) sia in H₂ che in CO₂. Ciò comporta un aumento dell'efficienza di conversione, perché viene separata il CO₂ a temperature elevate (>600 °C), con un utilizzo del calore più efficiente. Tale integrazione non è possibile nelle tecnologie in cui la separazione avviene a temperature più basse.

La simulazione CFD (*Computational Fluid Dynamics*) gioca un ruolo importante nella progettazione e nell'integrazione di studi sperimentali. Le simulazioni basate su CFD presentano notevoli vantaggi rispetto alle misurazioni sperimentali, come ad esempio i tempi di progettazione ridotti, l'analisi o la valutazione preliminare di sistemi in condizioni difficili da replicare sperimentalmente ed il calcolo di variabili di sistema difficili da misurare. In particolare, per i letti fluidi la tecnica CFD può essere uno strumento prezioso per comprendere le interazioni particella-fluido e i fenomeni macroscopici riscontrati nei sistemi formati da particelle. Diversi lavori che indagano sulla fluidodinamica di sistemi multi-fase a letto fluido, utilizzando il metodo avanzato CFPD (*Computational Fluid Particle Dynamics*) sviluppato nel software Barracuda® (Snider e Banerjee, 2010; Snider et al., 2011; O'Rourke et al., 2009) per lo studio dell'interazione gas-particella. Un modello tridimensionale di un letto fluido circolante su scala di laboratorio è stato validato da Thapa et al. (2016), utilizzando dati sperimentali e trovando validazione sperimentale per quanto riguarda i valori di caduta di pressione e la velocità di circolazione dei solidi, a varie velocità di alimentazione dell'aria. Il modello è stato utilizzato anche per ottimizzare il posizionamento dell'alimentazione dell'aria al fine di massimizzare la velocità di circolazione dei solidi. Liu et al. (2015) hanno simulato un gassificatore di biomassa a ciclo completo, inclusa la cinetica chimica. La composizione del gas prevista ed i profili di temperatura del reattore corrispondevano bene alle misurazioni sperimentali. Clark et al. (2013) hanno effettuato simulazioni di un letto fluido circolante, a freddo, per il processo di cattura della CO₂. Gli autori hanno concluso che il modello predice in modo soddisfacente le misurazioni sperimentali della pressione. Un letto fluido bollente di particelle di tipo Geldart B è stato, inoltre, simulato da Liang et al. (2014) mediante una simulazione pseudo-2D, confrontando i risultati del Two-Fluid Model (TFM) (Gidaspow, 1994; Gidaspow et al., 2004) e Barracuda® con i dati sperimentali disponibili. Gli autori hanno concluso che quest'ultimo metodo riproduce bene le velocità delle particelle, ma risultava meno accurato per quanto riguarda la formazione di bolle e la coalescenza. Karimipour e Pugsley (2012) hanno studiato un letto fluido bollente di particelle di tipo Geldart A, concentrandosi sulle proprietà delle bolle. Questi autori, hanno verificato una buona capacità predittiva del modello, senza la necessità di modificare il *drag-model*, diversamente da quanto riportato in studi simili condotti dallo stesso gruppo e basati sull'approccio TFM. Gli autori Feng et al. (2018) hanno eseguito uno studio parametrico su letti fluidi bollenti, utilizzando la tecnica *Multi-Phase Particle-In-Cell* (MP-PIC) (Snider, 2001), su cui si basa il metodo CFPD, sostituendo il modello di drag omogeneo con il modello *Energy Minimization Multi-Scale* (EMMS) (Li e Kwauk, 1994). L'adozione del modello EMMS ha aumentato il livello di accuratezza dei risultati rispetto ai dati sperimentali (es. distribuzione dei solidi e altezza del letto).

La scelta di un adeguato modello di *drag* (i.e. forse di trascinamento) è fondamentale per una corretta previsione dei parametri di funzionamento di un letto fluido (e.g. flussi gassosi e solidi, tempi di residenza).

Chen et al. (2013) hanno confrontato i risultati della simulazione Barracuda® e TFM di un letto fluido a flusso trascinato circolante (CFB). Il metodo CPFD di Barracuda® con il modello di *drag* omogeneo Wen-Yu/Ergun, ha consentito di individuare efficacemente le strutture eterogenee presenti, ma si è notato che il trasferimento di quantità di moto era sovrastimato, mentre il TFM in combinazione con il modello EMMS ha fornito risultati più accurati. A questo proposito Li et al. (2012) hanno introdotto il modello EMMS in un codice MP-PIC per simulare il flusso gas-solido in un *riser* CFB. I risultati del calcolo hanno mostrato una maggiore accuratezza nel prevedere la distribuzione di particelle nelle varie parti del reattore, rispetto ai modelli di *drag* omogenei. Anche Tu e Wang (2018) hanno confrontato l'EMMS e il modello omogeneo di Wen-Yu, nella simulazione di un *riser* CFB tridimensionale, utilizzando Barracuda®. Essi hanno dimostrato le prestazioni superiori del modello EMMS nel prevedere la distribuzione della pressione assiale, specialmente nella regione a più alta densità di particelle e i profili delle frazioni di volume del solido, sia nella direzione assiale che in quella radiale.

Questo lavoro affronta gli aspetti cinetici e fluidodinamici del processo di SE-SMR, utilizzando il software Barracuda® utilizzando il modello EMMS per il calcolo delle forze di trascinamento (i.e. *drag model*). L'obiettivo del lavoro è studiare il processo di SE-SMR in continuo in un sistema a doppio letto fluido. A tale scopo, è stato integrato in questo modello più generale, il singolo modello di un calcinatore formulato nella LA3.11 e validato sperimentalmente nella LA3.12 per la rigenerazione del sorbente. Inoltre è stato simulato anche il sistema di collegamento con il carbonatatore esistente, per rendere continuo l'intero processo del ciclo di cattura della CO₂. I dati sperimentali di Di Carlo et al. (2010) sono stati utilizzati per la validazione del modello per quanto riguarda la composizione del gas in uscita. Inoltre è stata scritta una routine di post-elaborazione, al fine di analizzare le dimensioni e la velocità delle bolle all'interno del letto fluido. I risultati numerici ottenuti in questo lavoro consentiranno di guidare in modo efficace le attività sperimentali, con un notevole risparmio di tempo e risorse tecniche ed economiche.

1.2 Descrizione dei modelli numerici

1.2.1 Modelli numerici CFD per letti fluidi

La simulazione CFD dei letti fluidi può essere affrontata principalmente attraverso tre diversi metodi: *Two-Fluids Model* (TFM) (Gidaspow, 1994; Gidaspow et al., 2004), *Discrete Element Method* (DEM) (Deen et al., 2007; Zhu et al., 2007) e il metodo *Multi-Phase Particle-In-Cell* (MP-PIC) (Snider, 2001). Mentre il primo appartiene alla classe dei modelli Euleriano-Euleriano, gli altri appartengono ai metodi Euleriano-Lagrangiano. Nel TFM le fasi sia solido che gas, sono trattate come uno pseudo-continuo. In questo caso è necessario modellare diversi termini nelle equazioni, come ad esempio gli stress viscosi e gli stress particella-particella e le equazioni devono essere risolte per ciascuna dimensione spaziale e per ogni dimensione delle particelle. Ciò porta ad un set molto ampio di equazioni che richiedono risorse di calcolo spesso eccessivamente onerose. Inoltre, se la descrizione continua della fase solida può essere giustificata in alcuni regimi di flusso, diventa inaccurata nei flussi solidi diluiti e l'ipotesi di frequenze di collisione elevate potrebbe non essere verificata. Inoltre, il modello potrebbe comportare una miscelazione dei solidi sovrastimata e presenta anche limitazioni nella descrizione delle interazioni gas-particella, particella-particella e particella-parete.

Nell'approccio Euleriano-Lagrangiano la fase gassosa viene trattata, invece, come un continuo mentre la fase solida dispersa viene calcolata risolvendo l'equazione del moto delle particelle, data dalla seconda legge di Newton, tenendo conto della turbolenza della fase fluida e dell'interazione di questa con la fase solida, degli scambi di calore, massa e quantità di moto. I metodi DEM si basano sul calcolo di un numero limitato di particelle, supposte sferiche e di diametri diversi, che interagiscono tra loro mediante forze di contatto e con la fase fluida, attraverso un modello di *drag*. Anche il metodo CPFD del software Barracuda® (Snider and Banerjee, 2010; Snider et al., 2011; O'Rourke et al., 2009), utilizzato nel presente lavoro, che si basa sul metodo MP-PIC, utilizza un approccio Euleriano-Lagrangiano, ma invece di calcolare le traiettorie di ogni singola particella, queste vengono raggruppate per valori analoghi, ad esempio, di diametro, specie. Tali particelle prendono il nome di *parcels* o particelle computazionali. La fase gassosa è trattata come un fluido continuo con densità, temperatura e velocità proprie, mentre la fase solida è modellata come fase lagrangiana discreta. Le collisioni tra particelle non vengono calcolate direttamente ma modellate come

gradienti spaziali calcolati sulla griglia euleriana, mediante una funzione legata agli stress, che dipende dalla frazione di volume del solido e quindi, mediante un processo di interpolazione, il risultato è applicato alle particelle. Per un'interpolazione accurata la dimensione delle particelle fisiche deve essere sufficientemente piccola rispetto alla griglia euleriana. Le fasi gassosa e solida sono completamente accoppiate per ciò che riguarda il trasferimento di specie, quantità di moto e di energia. In questo modo i sistemi con un gran numero di particelle possono essere simulati con un costo computazionale relativamente basso e risulta possibile sfruttare i vantaggi dei processori grafici GPU (*Graphics Processing Unit*) per il calcolo parallelo. Le equazioni di conservazione sono risolte con il metodo dei volumi finiti. La distribuzione delle dimensioni delle particelle e la cinetica di reazione sono facilmente modellabili con questo modello, poiché ogni particella viene tracciata individualmente e l'interazione particella-particella e particella-fluido viene calcolata direttamente. Il metodo è adatto a diversi regimi di flusso fluido-solido, da letti bollenti, come nel carbonatore, a regimi diluiti come nel calcinatore.

1.2.2 Equazioni di conservazione CPFD

Le equazioni di trasporto per la quantità di moto, l'energia e le specie chimiche, nella formulazione ai volumi finiti sono:

Conservazione della massa per i gas

$$\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g) = \delta \dot{m}_p$$

Conservazione della quantità di moto (gas)

$$\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g \mathbf{u}_g) = -\nabla p + \mathbf{F} + \varepsilon_g \rho_g \mathbf{g} + \nabla \varepsilon_g \boldsymbol{\tau}_g$$

dove ε_g , ρ_g , \mathbf{u}_g la frazione di volume del gas, la densità e la velocità rispettivamente, p è la pressione del gas, \mathbf{F} è il rateo del trasferimento della quantità di moto interfase (fluido-particelle), definito di seguito, e $\boldsymbol{\tau}_g$ è il tensore degli sforzi:

Tensore degli sforzi

$$\tau_{g,i,j} = \mu_g \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \frac{2}{3} \mu_g \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k}$$

dove μ_g è la somma della viscosità laminare e turbolenta.

Conservazione dell'energia (Gas)

$$\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g h_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g h_g \mathbf{u}_g) = \varepsilon_g \left(\frac{\partial p}{\partial t} + \mathbf{u}_g \cdot \nabla p \right) + \Phi - \nabla \cdot (\varepsilon_g \mathbf{q}) + \dot{Q} + S_h + \dot{q}_D$$

dove h_g è l'entalpia del gas, Φ è la dissipazione viscosa, \dot{Q} è la sorgente di energia per unità di volume, il termine S_h rappresenta lo scambio di energia tra la fase solida e quella gassosa, \dot{q}_D è il termine legato all'entalpia di diffusione e \mathbf{q} è lo scambio energetico per conduzione.

Equazioni di trasporto delle specie (Gas)

$$\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g Y_{g,i})}{\partial t} + \nabla(\varepsilon_g \rho_g Y_{g,i} u_g) = \nabla \cdot (\rho_g D \varepsilon_g \nabla Y_{g,i}) + \delta \dot{m}_{i,chem}$$

dove $Y_{g,i}$ è la frazione di massa di ciascuna specie gassosa, D è la diffusività turbolenta e l'ultimo termine è il termine sorgente dovuto alle reazioni chimiche.

La turbolenza è stata modellata con il modello *Large Eddy Simulation* (LES) (Piomelli, 1999) ed il modello di sottogriglia di Smagorinsky (Smagorinsky, 1963). Nel modello LES, le strutture turbolente di larga scala sono calcolate, mentre quelle di piccola scala sono modellate con un modello eddy-viscosity.

Scale non risolte di sottogriglia per la viscosità turbolenta nella Large Eddy Simulation

$$\mu_t = C \rho_g \Delta^2 \sqrt{\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)^2}$$

Il flusso è supposto comprimibile e la fase gassosa è considerata come un gas perfetto.

Le equazioni del moto delle particelle sono derivate dal bilancio delle forze agenti sulle particelle stesse:

Equazione per l'accelerazione delle particelle

$$A_p = \frac{du_p}{dt} = D_p(u_g - u_p) - \frac{1}{\rho_p} \nabla p + g - \frac{1}{\varepsilon_p \rho_p} \nabla \tau_p + g + \frac{\bar{u}_p - u_g}{\tau_D}$$

dove ε_p , ρ_p e τ_p sono la frazione di volume delle particelle, la densità e lo sforzo di contatto normale e D_p dipende dal modello di drag utilizzato:

EMMS drag model (Li and Kwauk, 1994)

$$D_p = \frac{9 \mu_g f_e}{2 \rho_p r_p^2}$$

$$f_e = \begin{cases} \frac{1}{180 \varepsilon_g} \left(c_0 \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_g} + c_1 \Re \right) \varepsilon_g < 0.74 \\ (c_2 + c_3 \Re^{n_0}) \omega \varepsilon_g \geq 0.74 \wedge \Re < 1000 \\ c_4 \frac{\Re}{24} \omega \varepsilon_g \geq 0.74 \wedge \Re \geq 1000 \end{cases}$$

$$\omega = \begin{cases} c_5 + \frac{c_6}{4(\varepsilon_g + c_7)^2 c_8} 0.74 \leq \varepsilon_g < 0.82 \\ c_9 + \frac{c_{10}}{4(\varepsilon_g + c_{11})^2 c_{12}} 0.82 < \varepsilon_g \leq 0.97 \\ c_{13} + c_{14} \varepsilon_g 0.97 < \varepsilon_g \leq 1 \end{cases}$$

$$\Re = \frac{\rho_g |u_g - u_p|}{\mu_g} \wedge r_p = \left(\frac{m_p}{\frac{4}{3} \pi \rho_p} \right)^{1/3}$$

dove:

$c_0=150$, $c_1=1.75$, $c_2=1.0$, $c_3=0.15$, $c_4=0.44$, $c_5=-0.576$, $c_6=0.0214$, $c_7=-0.7463$, $c_8=0.0044$, $c_9=-0.0101$, $c_{10}=0.0038$, $c_{11}=-0.7789$, $c_{12}=0.0040$, $c_{13}=-31.8295$, $c_{14}=32.8295$, $n_0=0.687$.

La posizione di una particella è calcolata come:

$$\frac{dx_p}{dt} = u_p$$

Le collisioni tra particelle sono modellate a partire dagli stress normali τ_p .

$$\tau_p = \frac{P_p \varepsilon_p^\beta}{\max[(\varepsilon_{cp} - \varepsilon_p), \varepsilon(1 - \varepsilon_p)]}$$

Si assume che la temperatura della particella sia uniforme e che lo scambio termico, che dipende solo dalle reazioni superficiali, sia un termine sorgente per la fase gas. Lo scambio termico dovuto alle interazioni fluido/parete (Yang, 2003) e fluido/particelle (Fan and Zhu, 1998), sono calcolate da correlazioni empiriche. L'equazione dell'energia per le particelle è quindi:

Equazione dell'energia per le particelle

$$C_V \frac{dT_p}{dt} = \frac{1}{m_p} \frac{\lambda_g Nu_{g,p}}{2r_p} A_p (T_g - T_p)$$

La dinamica della fase solida è ottenuta risolvendo l'equazione di trasporto per la funzione di distribuzione delle particelle (PDF) f_p :

Funzione di distribuzione delle particelle:

$$\frac{df_p}{dt} + \frac{\partial(f_p u_p)}{\partial x} + \frac{\partial(f_p A_p)}{\partial u_p} = \frac{f_D - f_p}{\tau_D}$$

dove f_d è la funzione di distribuzione delle particelle relativa alla velocità media pesata con la massa media locale. A partire da f_p è possibile calcolare i termini di trasferimento per la frazione di volume delle particelle ε_p , La quantità di moto F , la massa $\delta \dot{m}_p$ e l'energia S_h :

Frazione di volume delle particelle

$$\varepsilon_p = - \iiint f_p \frac{m_p}{\rho_p} dm_p du_p dT_p$$

Scambio di quantità di moto tra fasi

$$F = - \iiint f_p \left\{ m_p \left[D_p (u_g - u_p) - \frac{\Delta p}{\rho_p} \right] + u_p \frac{dm_p}{dt} \right\} dm_p du_p dT_p$$

Scambio di massa tra fasi

$$\delta \dot{m}_p = - \iiint f_p \frac{dm_p}{dt} dm_p du_p dT_p$$

La massa delle particelle cambia a seguito delle reazioni chimiche, in base alla velocità di reazione riportate nella sezione 1.2.3.

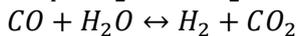
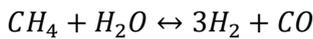
Termine di trasferimento energetico

$$S_h = \iiint f_D \left\{ m_p \left[D_p (u_p - u_g)^2 - C_V \frac{dT_p}{dt} \right] - \frac{dm_p}{dt} \left[h_p + \frac{1}{2} (u_p - u_g)^2 \right] \right\} dm_p du_p dT_p$$

1.2.3 Meccanismi di reazione in fase gassosa

Il processo SMR è stato ampiamente studiato e sono disponibili diversi modelli cinetici, ciascuno relativo a determinate condizioni operative. La fisica del processo coinvolge diversi fenomeni da considerare, come la resistenza al trasferimento di massa relativa al film di gas attorno alle particelle, la diffusione nei pori e le reazioni chimiche. Come riportato in Aloisi et al. (2017), in caso di letti fluidi e piccole dimensioni delle particelle, il gradiente di concentrazione dei reagenti nei pori è molto piccolo per le varie concentrazioni di gas, così come il gradiente sulla superficie delle particelle e questo fornisce una stima dell'*effectiveness factors* di oltre il 90%. Il meccanismo di reazione scelto in questo rapporto è il meccanismo di Numaguchi e Kikuchi (NK) (1988).

Numaguchi-Kikuchi



$$r_{SMR} = \frac{k_{SMR}^0 \cdot e^{\left(\frac{-E_{SMR}}{RT}\right)} \cdot \left(P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_{eq,SMR}} \right)}{P_{H_2O}^{1.596}}$$

$$r_{WGS} = \frac{k_{WGS}^0 \cdot e^{\left(\frac{-E_{WGS}}{RT}\right)} \cdot \left(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq,WGS}} \right)}{P_{H_2O}}$$

Per quanto riguarda la costante di equilibrio K_{eq} , il coefficiente di assorbimento K_i e le costanti di reazione k_i , vedere i rispettivi rimandi.

1.2.4 Modello di cattura della CO₂

Per il meccanismo di cattura dell'anidride carbonica $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$ è stato utilizzato il modello di Stendardo e Foscolo, (2009). In questo modello viene applicato un approccio denominato "*shrinking core*" o a nucleo contraente per la propagazione del fronte di reazione all'interno della particella. Durante la carbonatazione del CaO si sviluppa uno strato esterno di $CaCO_3$, che diventa progressivamente sempre più compatto. Questo comporta che la CO_2 incontra una crescente resistenza nel diffondere all'interno del nucleo (*core*) della particella e quindi a reagire con CaO fresco. Si ottiene anche una progressiva riduzione della porosità in conseguenza dell'aumento del volume dei grani e del diverso rapporto molare tra $CaCO_3$ e CaO. L'approccio *shrinking core* è caratterizzato da un coefficiente di diffusione che decresce esponenzialmente (con conversione di CaO) attraverso lo strato di $CaCO_3$ e da una reazione superficiale del primo ordine. L'espressione del tasso di assorbimento, r_s è:

$$r_s = \frac{N_{CaO}^0 \cdot \sigma_{CaO}^0 \cdot k_{CBN} (1 - X_{CaO})^{2/3} (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})}{1 + \frac{N_{CaO}^0 \cdot k_{CBN} \cdot \delta_{CaO}^0}{2D_{pl}} \sqrt[3]{1 - X_{CaO}} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{1 - X_{CaO}}{1 - X_{CaO} + X_{CaO}^5}} \right)}$$

dove:

$$\sigma_{CaO}^0 = 6 \frac{f_{CaO}^0}{\delta_{CaO}^0}$$

σ_{CaO}^0 è la superficie per unità di volume della particella di CaO, calcolata nella condizione di completa reazione di calcinazione e δ_{CaO}^0 è il diametro iniziale della particella di CaO.

$$D_{pl} = D_{pl,0} \exp(-aX_{CaO}^b)$$

è il coefficiente di diffusività nello strato; ζ è il rapporto molare tra $CaCO_3$ e CaO; N_{CaO}^0 è il numero di moli di CaO per unità di volume in condizioni di particella completamente calcinata e f_{CaO}^0 è la corrispondente frazione volumica. Il rateo di variazione della conversione dell'ossido di calcio X_{CaO} è:

$$N_{CaO}^0 \frac{\partial X_{CaO}}{\partial t} = r_s$$

Le costanti del modello, ottenute dai test TGA, sono riportate nella Tabella 1.

Tabella 1. Parametri di carbonatazione.

N_{CaO}^0	21.9 kmol/m ³
σ_{CaO}^0	$2.22 \cdot 10^7$ m ² /m ³
k_{CBN}	$5.95 \cdot 10^{-7}$ m ⁴ /(kmol s)
δ_{CaO}^0	$0.100 \cdot 10^{-6}$ m
ζ	2.18
$D_{pl,0}$	$2 \cdot 10^{-5}$ m ² /s
a	22.5
b	0.03
f_{CaO}^0	0.37

1.2.5 Modello di calcinazione

Per quanto riguarda il modello cinetico della reazione di calcinazione $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$, attraverso la quale avviene la rigenerazione del sorbente esausto, si può supporre che la reazione avvenga uniformemente all'interno della particella. Sulla base di quanto riportato in letteratura (Fang et al., 2009; Martinez et al., 2012), per la conversione del $CaCO_3$ è stata utilizzata un'espressione cinetica, ottenuta utilizzando il modello "a grani". In questo modello si assume una struttura porosa della particella, che dipende dai vari cicli di calcinazione. La reazione avviene secondo il modello *shrinking-core*, ovvero il fronte di reazione si propaga dalla superficie del grano verso l'interno. La granulometria media influenza notevolmente la quantità di superficie attiva disponibile per la reazione. È stato osservato sperimentalmente (Martinez et al., 2012) che in queste condizioni la reazione di calcinazione è controllata praticamente solo dalla chimica, poiché la resistenza alla diffusione di massa all'interno delle particelle è trascurabile, per particelle relativamente piccole. Fondamentalmente la reazione di calcinazione dipende dalla temperatura e dalla pressione parziale di CO_2 , mentre non dipende dalla concentrazione di $CaCO_3$. L'equazione cinetica che descrive la conversione delle particelle X è:

$$\frac{dX}{dt} = k_c (1 - X)^{\frac{2}{3}} (C_{CO_2,eq} - C_{CO_2})$$

$$k_c = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

$k_0 = 23794$ m³/(mol·s), $E = 150000$ J/mol (Fang et al., 2009). La concentrazione di CO_2 all'equilibrio è calcolata come (Stanmore and Gilot, 2005):

$$P_{CO_2,eq} = 4.137e^7 \exp\left(\frac{-20474}{T}\right)$$

1.3 Validazione del modello SE-SMR

Per quanto riguarda la composizione del gas in uscita, il modello numerico presentato è stato validato, utilizzando i dati sperimentali riportati in Di Carlo et al. (2010), relativi ad un reattore bollente SE-SMR su scala di laboratorio esercito in condizioni simili. È un cilindro di diametro 8 cm e l'altezza statica del letto è di 20 cm. Il rapporto sorbente/catalizzatore è pari a 4 in volume e il gas di fluidizzazione è composto da vapore acqueo e metano, con un rapporto molare H₂O/CH₄ pari a 4. La velocità di fluidizzazione è stata impostata a 0.15 m/s, che è circa pari a tre volte la velocità minima di fluidizzazione. Le dimensioni delle particelle del catalizzatore e della dolomite calcinata variano da 180 a 425 μm. L'esperimento è stato condotto a diverse temperature di esercizio. Il modello NK è stato adottato per le reazioni chimiche gassose ed il tempo di simulazione (1 minuto) è quello adottato da Di Carlo et al. (2010). Come mostrato in Figura 1, dove è riportata la concentrazione di idrogeno, si è ottenuta una buona sovrapposizione tra i risultati della simulazione e le misurazioni sperimentali, con una differenza massima dell'1%. Sono state trascurate le resistenze alla diffusione sulla superficie delle particelle e nei pori, come suggerito da Aloisi et al. (2017).

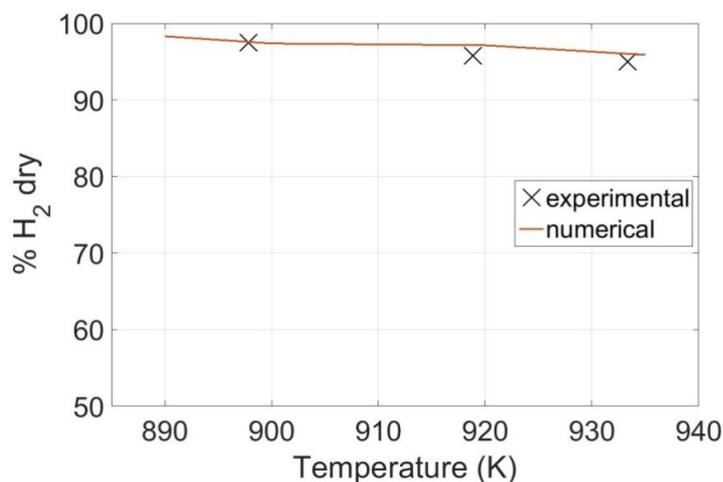


Figura 1. Validazione del modello. Concentrazione di idrogeno nel gas prodotto per il reattore sperimentale da laboratorio in Di Carlo et al. (2010).

1.4 Descrizione dei parametri in ingresso al modello del sistema doppio letto fluido

Il sistema a doppio letto fluido (DFB) può essere schematizzato come in Figura 2 in cui il reattore A rappresenta il carbonatatore, in cui avviene la reazione di steam reforming del metano a 650 °C con simultanea cattura di CO₂ da parte del sorbente mentre il reattore B è il calcinatore, che lavora a 950 °C, in cui avviene la rigenerazione del sorbente ad elevata temperatura. Il carbonatatore funziona in regime di fluidizzazione bollente, mentre il calcinatore è in parte bollente, per assicurare i tempi di residenza necessari alla calcinazione ed in parte trascinato, per consentire la circolazione del materiale. In questo studio in luogo di particelle di semplice dolomite, sono state usate particelle bifunzionali (Di Carlo et al., 2017), composte allo stesso tempo da dolomite (CaO, MgO, CaCO₃) e dal catalizzatore della reazione di reforming (Ni).

Il sorbente, dopo aver catturato il CO₂ generata dalle reazioni di steam reforming nel reattore A, viene inviato al reattore B in cui l'elevata temperatura permette la reazione di calcinazione e quindi la rigenerazione del sorbente esausto. Le particelle rigenerate vengono nuovamente inviate al reattore A per rendere continuo il processo di cattura della CO₂ e di produzione di H₂. Il calore necessario al reattore B per la reazione endotermica di calcinazione è fornito attraverso resistenze elettriche opportunamente dimensionate (vedi Capitolo 2). Un flusso di CO₂ è inoltre previsto per limitare le temperature e per fornire il flusso di gas necessario per fluidizzare il solido nel reattore. Per il carbonatatore è stato fissato un rapporto H₂O/CH₄ = 3, per garantire sufficiente vapore sia per la reazione di *steam reforming* del metano che per la reazione di *Water Gas Shift* (WGS) mantenendo quindi 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 utilizzando le dimensioni geometriche del reattore e il diametro della particella bi funzionale (i.e 500 μm). Le condizioni operative del DFB sono riassunte in Tabella 2. Tali condizioni assicurano il mantenimento delle temperature di funzionamento previste e sono state verificate con modelli a parametri concentrati.

Tabella 2. Parametri in ingresso al modello DFB.

Carbonatatore	
Portata flusso di fluidizzazione	$1.114 \cdot 10^{-3} \text{kg/s}$
Temperatura flusso di fluidizzazione	450 °C
Composizione flusso di fluidizzazione	25% CH_4 75% H_2O
Temperatura pareti	677 °C
Hold up	4.6 kg
Calcinatore	
Portata flusso di fluidizzazione	$1.169 \cdot 10^{-3} \text{kg/s}$
Temperatura flusso di fluidizzazione	450 °C
Composizione flusso di fluidizzazione	CO_2
Portata flusso ugello	$1.25 \cdot 10^{-3} \text{kg/s}$
Temperatura flusso ugello	574 °C
Composizione flusso ugello	CO_2
Temperatura pareti	1127 °C
Hold up	1 kg
Loop seal	
Portata flusso di fluidizzazione camera destra	$2.131 \cdot 10^{-4} \text{kg/s}$
Portata flusso di fluidizzazione camera sinistra	$1.421 \cdot 10^{-4} \text{kg/s}$
Temperatura flusso di fluidizzazione	450 °C
Composizione flusso di fluidizzazione	H_2O

1.5 Risultati della simulazione

1.5.1 Simulazione del carbonatatore

Prima di procedere alla simulazione dell'intero sistema DFB, sono stati studiati gli elementi che lo compongono singolarmente. Questo sia allo scopo di verificarne il comportamento, sia allo scopo di individuare le condizioni iniziali da usare per il sistema completo, vicine ad una sorta di *steady-state*, con simulazioni meno onerose dal punto di vista computazionale rispetto alla simulazione completa. Per lo studio del carbonatatore è stata utilizzata una *mesh* molto rada in modo da portare avanti il calcolo per un tempo sufficiente a raggiungere una condizione in cui la distribuzione di composizioni delle particelle di sorbente che hanno catturato il CO_2 non cambiasse più, imponendo un flusso di particelle in ingresso-uscita pari a quello di progetto, garantendo così l'invarianza del tempo di residenza. È stato necessario a questo scopo protrarre la simulazione per oltre 7 ore di tempo simulato e si è ottenuta la distribuzione di conversioni ($1 - \text{CaO}/(\text{CaO})_0$) in Figura 3, a partire da particelle calcinate, che è stata discretizzata in dieci composizioni da usare come condizione iniziale per il riempimento del carbonatatore e del tubo inclinato di collegamento.

1.5.2 Studio della fluidizzazione dei due letti attraverso l'analisi delle bolle

La presente analisi è stata condotta per studiare le dimensioni e l'evoluzione delle bolle all'interno dei letti fluidi del carbonatatore e del calcinatore. Lo studio della fluidizzazione in regime bollente è stato effettuato simulando i due reattori separatamente, utilizzando una griglia di calcolo sufficientemente fitta. Al riguardo va sottolineato che il metodo CPFD richiede dimensioni delle celle tali da poter contenere un numero statisticamente significativo di particelle per funzionare correttamente.

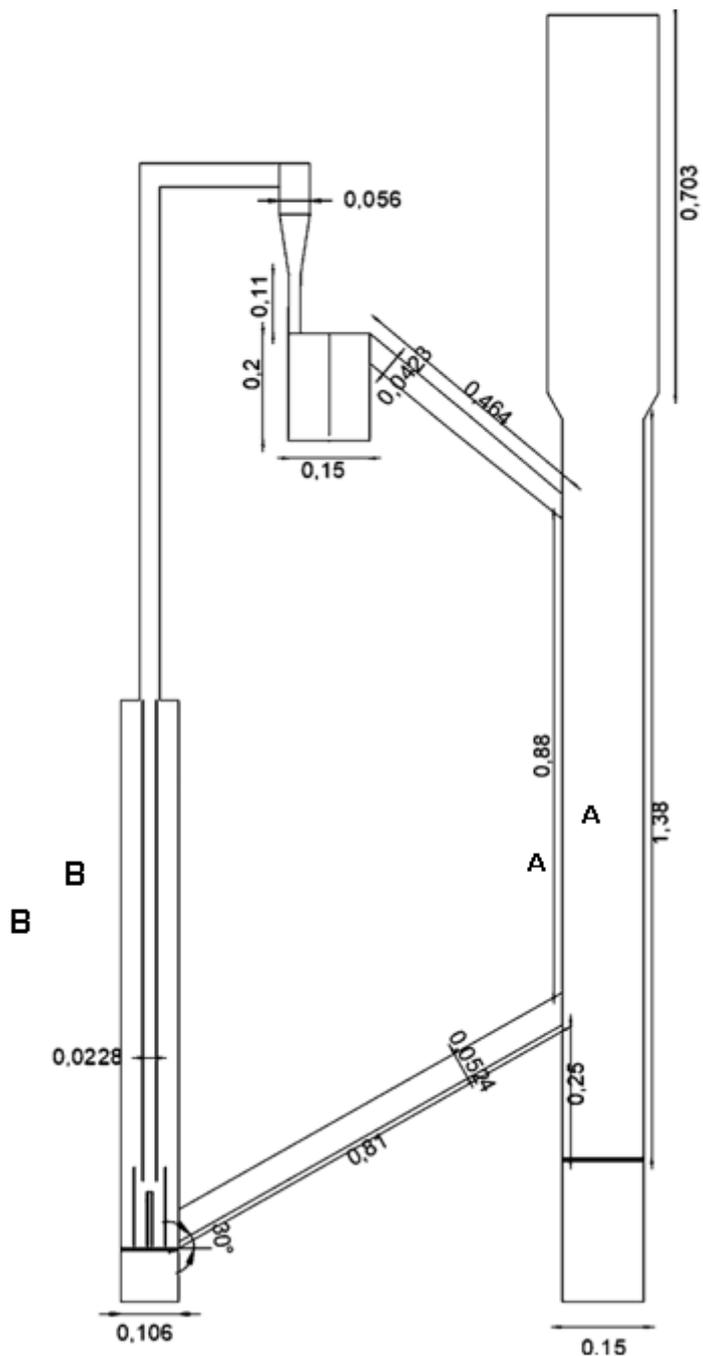


Figura 2. Schema dell'impianto di SE-SMR simulato. A: Carbonatore, B: Calcinatore.

A tale scopo è stata scritta una routine (diagramma di flusso in Figura 4) per post-elaborare il campo della frazione di volume delle particelle ottenuto dalle simulazioni, relativi ad un numero di *frames* consecutivi statisticamente sufficiente, di cui se ne descrive il funzionamento. Il primo passo consiste nell'identificare ed etichettare ciascun gruppo di celle collegate, aventi una frazione di volume di solido inferiore a una soglia fissa α^{th} (celle colorate in rosso nella Figura 4), che separa le bolle dal resto del dominio. Due celle sono connesse in 3D se condividono una faccia, un lato o un angolo. Ciascuna di quelle regioni di celle etichettate viene quindi dilatata aggiungendo uno strato di celle tutt'intorno, avendo quindi una frazione di volume superiore alla soglia (celle di colore blu nella Figura 4).

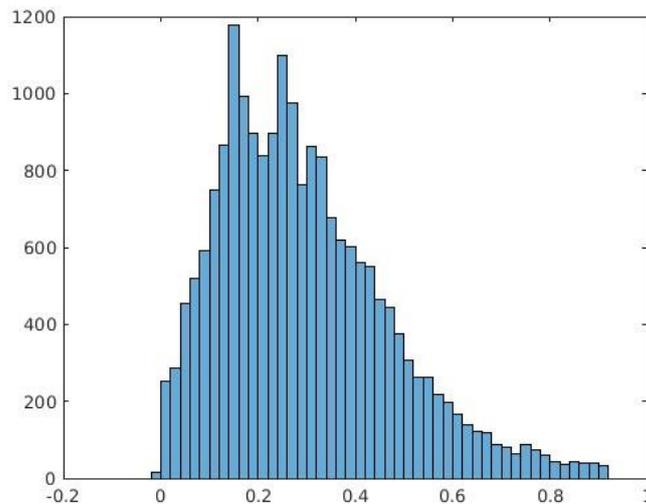


Figura 3. Distribuzione della conversione del materiale nel carbonatore a regime, a partire da particelle calcinate.

È stato possibile estrarre le iso-superfici, per la soglia fissata, sotto forma di una nuvola di punti che definiscono i confini delle bolle (linea tratteggiata e vertici della triangolazione in Figura 4) e calcolare ciascun centro di massa. Per ogni cluster di punti è stato applicato l'algoritmo 3D alpha-shape (Edelsbrunner e Mücke, 1994; Julián et al., 2016) per calcolare il volume della regione e quindi il diametro di una bolla sferica di volume equivalente. Rispetto ai metodi convessi, il metodo 3D alpha-shape consente forme concave, che si adattano in maniera più stretta attorno ai punti che definiscono il contorno della bolla. Uno svantaggio di questo metodo è che potrebbe restituire volumi con dei fori interni, se il raggio caratteristico utilizzato è troppo piccolo. Al contrario, un valore eccessivamente alto darebbe una forma lasca, vicina a quella convessa. Nel lavoro di Julián et al. (2016) dopo il calcolo di una singola iso-superficie correlata a una determinata soglia di frazione di volume, viene applicato il metodo 3D alpha-shape per dividere la singola zona vuota ottenuta nelle varie bolle. In questo modo il numero di bolle rilevate dipende dal raggio caratteristico fissato, che è correlato alla dimensione della *mesh*. Come specificato dagli autori, il metodo funziona meglio per una *mesh* uniforme e fenomeni di coalescenza e di rottura potrebbero compromettere un'accurata discretizzazione delle bolle. Nel caso in esame le bolle vengono rilevate utilizzando la procedura sopra discussa, prima dell'applicazione dell'algoritmo 3D alpha-shape, che viene utilizzato solo per il calcolo del diametro equivalente delle bolle. Nell'ultimo passaggio le velocità delle bolle vengono calcolate dallo spostamento del centro di massa di queste tra frame consecutivi (Figura 5). In Figura 6 e Figura 10 si riporta un'immagine delle bolle per i due reattori in un fissato istante. La distribuzione dei diametri delle bolle dipende ovviamente dalla soglia, insieme al numero totale di bolle. Ciò è dovuto al fatto che il passaggio dalla fase di vuoto a quella di emulsione avviene gradualmente, passando da una frazione in volume di particelle pari a zero ai valori maggiori di zero. In letteratura (Acosta-Iborra et al., 2011) diversi autori hanno utilizzato diversi valori di soglia per la frazione di volume che definisce il contorno delle bolle. Maggiore è la soglia più grandi sono le bolle rilevate. Qui si è usato un valore di soglia pari a 0.2. Negli strati più profondi del letto fluido si individua un numero maggiore di bolle piccole e il numero di esse si riduce salendo verso l'alto a causa della coalescenza ed aumentano le loro dimensioni. Come andamento generale, le dimensioni e la velocità delle bolle aumentano rapidamente all'inizio e poi lentamente durante la risalita (Figura 8, Figura 12), tranne in prossimità della superficie libera del letto, dove la diminuzione osservata è causata dalla presenza del pelo libero. Lo stesso fenomeno è stato osservato per le velocità di risalita delle bolle. Questo comportamento è qualitativamente coerente con quanto noto in letteratura e descritto da formule empiriche (Darton et al., 1977; Davidson e Harrison, 1963). Un confronto quantitativo non è tuttavia possibile a causa delle reazioni chimiche, con le conseguenti variazioni di composizione, temperature e proprietà fisiche, nel caso in esame. Per il carbonatore si calcolano bolle con diametro equivalente massimo di circa 10 cm (Figura 7), mentre per il calcinatore la dimensione massima calcolata è di circa 4.5 cm (Figura 11). Se nel calcinatore la dimensione delle bolle non rappresenta un parametro determinante nel carbonatore la presenza di bolle

di dimensioni eccessive potrebbe promuovere la formazione di canali preferenziali e quindi una caduta nella produzione di H₂. Infatti la miscela gassosa reagente in ingresso, racchiusa nelle bolle, è parzialmente inibita dal contatto con le particelle di sorbente e catalizzatore e di conseguenza lo sono anche le reazioni catalitiche di produzione di idrogeno e di cattura della CO₂. Per questo motivo è consigliabile evitare la formazione di grosse bolle, che penalizzano l'efficienza del processo. Per le velocità si calcola un valore massimo di 1 m/s in entrambi i casi. La routine consente di calcolare agevolmente anche l'espansione media dei due letti fluidi. In Figura 9 e Figura 13 sono riportati il *freeboard* medio del letto nel carbonatore e del calcinatore che risultano rispettivamente pari a circa 0.35 m e 0.20 m.

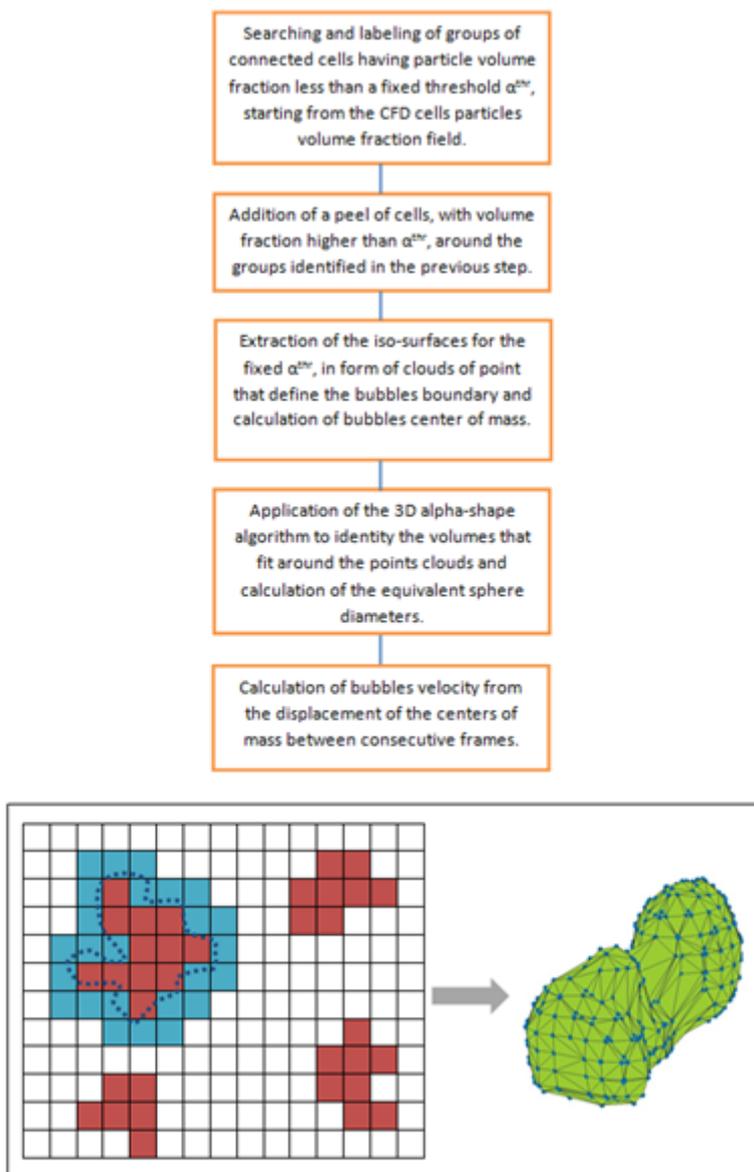


Figura 4. Flow chart e rappresentazione schematica della routine di rilevazione delle bolle.

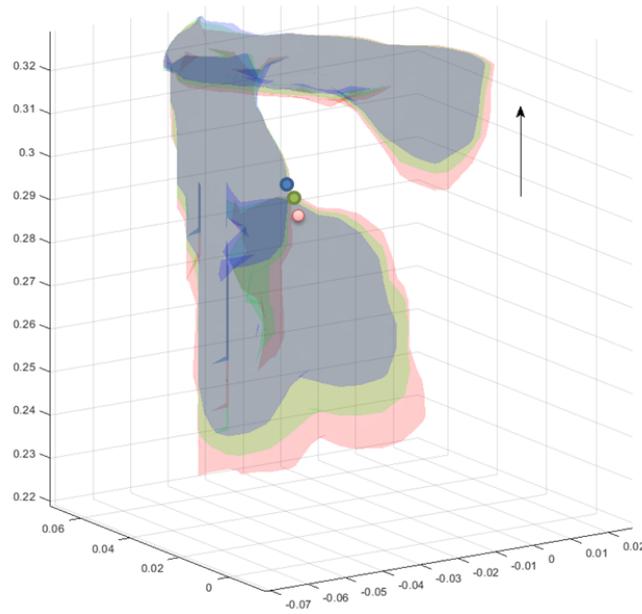


Figura 5. Movimento di risalita di una bolla e del suo baricentro.

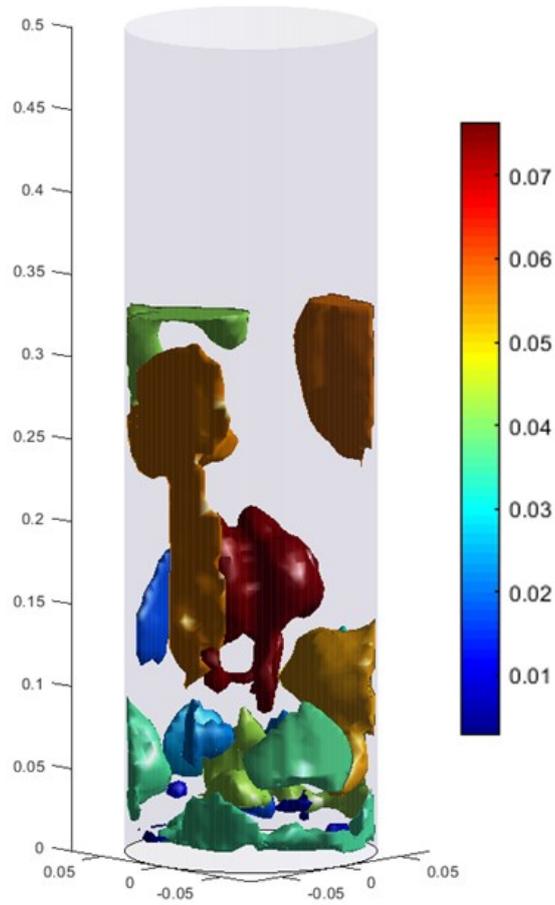


Figura 6. Rappresentazione tridimensionale delle bolle nel carbonatore, colorate con il diametro equivalente (m).

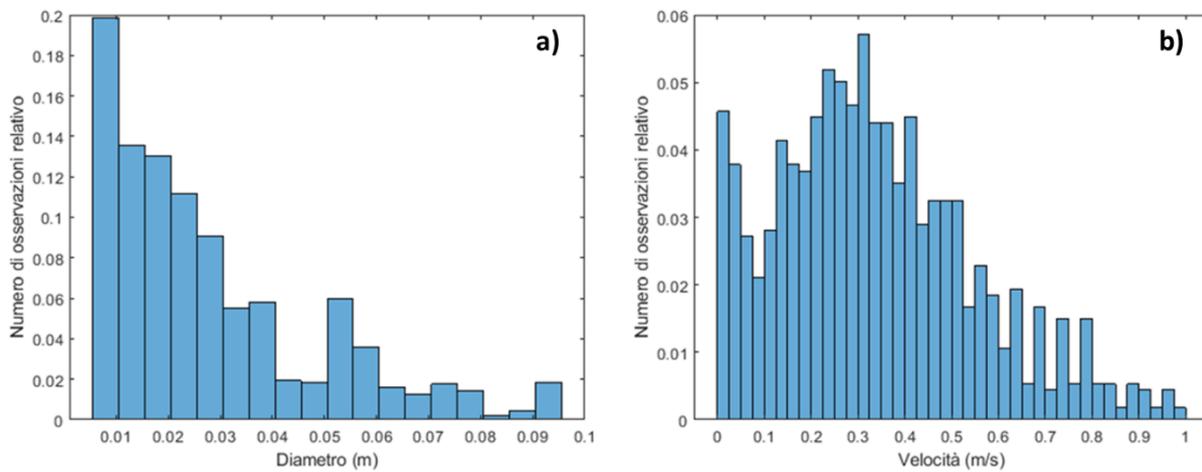


Figura 7. Istogrammi della distribuzione dei diametri (a) e delle velocità (b) nel carbonatore.

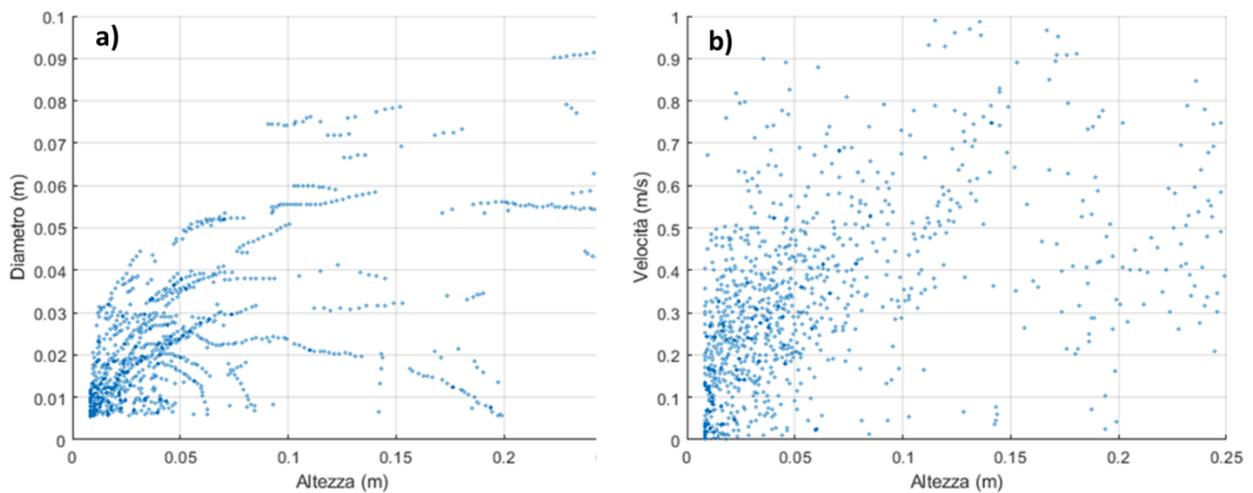


Figura 8. Scatter plot del diametro vs quota (a) e della velocità vs quota (b) delle bolle nel carbonatore.

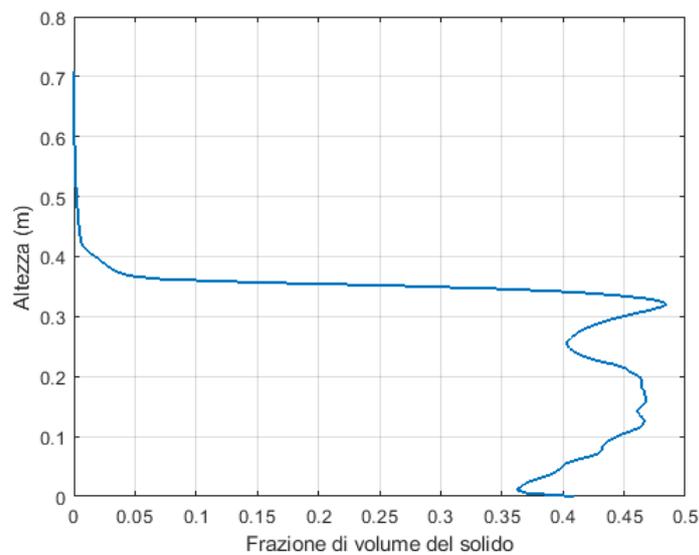


Figura 9. Freeboard medio nel carbonatore.

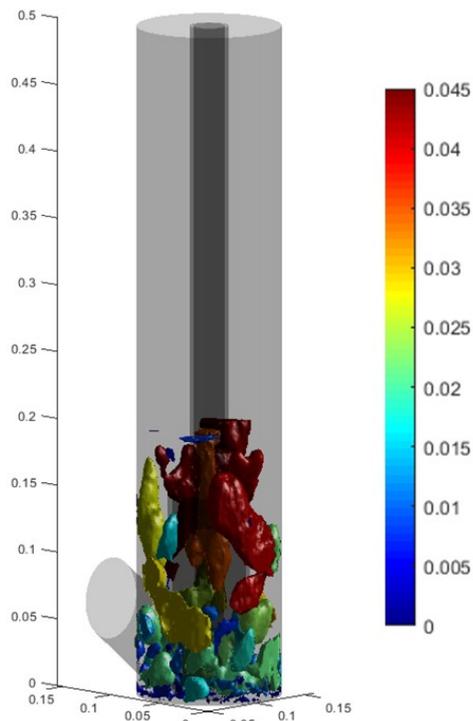


Figura 10. Rappresentazione delle bolle nel calcinatore, colorate con il diametro equivalente (m).

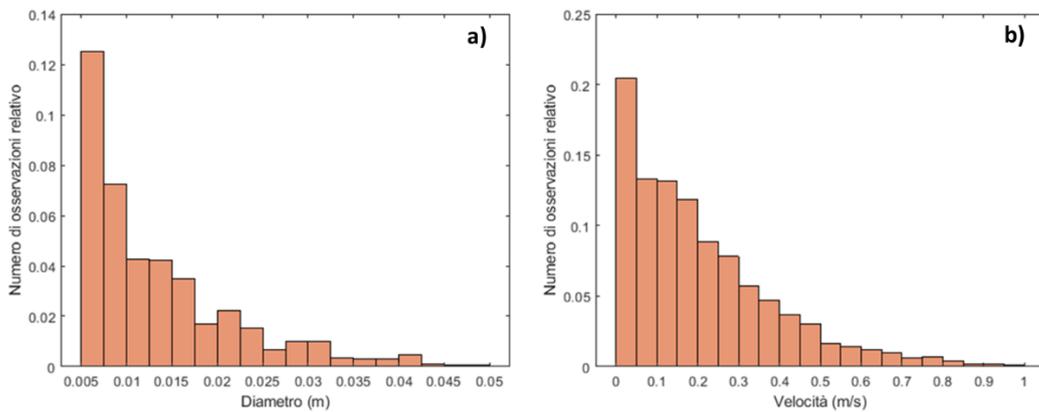


Figura 11. Istogrammi della distribuzione dei diametri (a) e delle velocità (b) nel calcinatore.

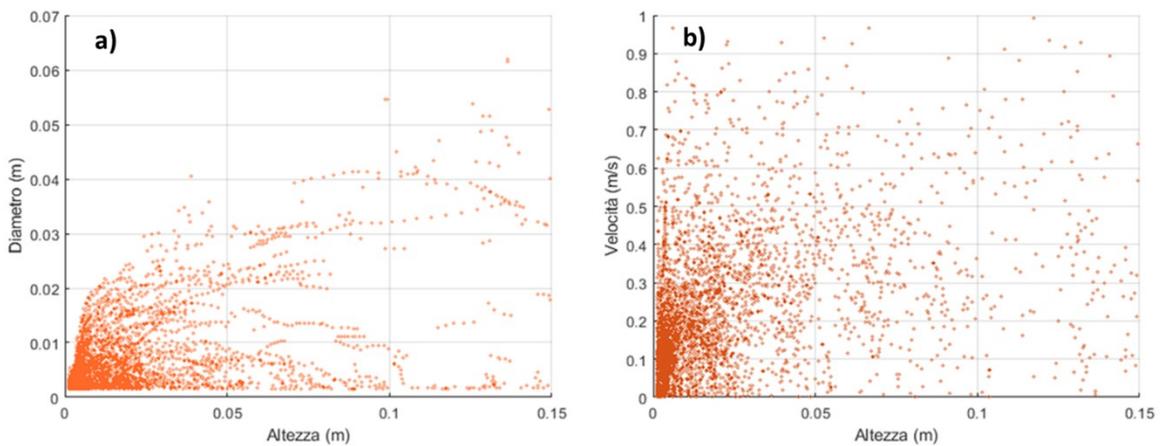


Figura 12. Scatter plot del diametro vs quota (a) e della velocità vs quota(b) delle bolle nel calcinatore.

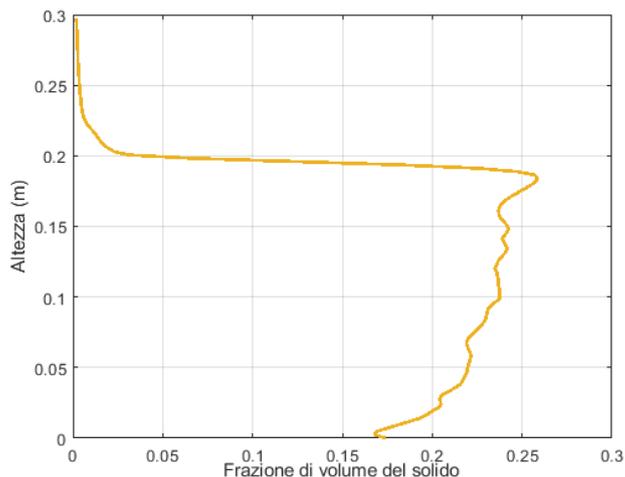


Figura 13. Freeboard medio nel calcinatore.

1.5.3 Simulazione dell'intero banco prova: produzione di idrogeno

La simulazione dell'intero banco prova a letto circolante è stata effettuata in base alle condizioni operative riportate in Tabella 2. Per assicurare il mantenimento delle temperature desiderate nei due reattori è necessario fornire calore dall'esterno: mediante riscaldatori elettrici posti alla base. A questo scopo è stato fissato un valore di temperatura pari a 1400 K e 950K rispettivamente per la parete interna del calcinatore e del carbonatatore verificando che il calore ceduto da esse fosse coerente con le richieste termiche calcolate nell'annualità precedente (Savuto e Di Carlo, 2020). Gli *input* termici richiesti risultano pari a circa 1.87 kW e 3.82 kW, per il carbonatatore ed il calcinatore rispettivamente.

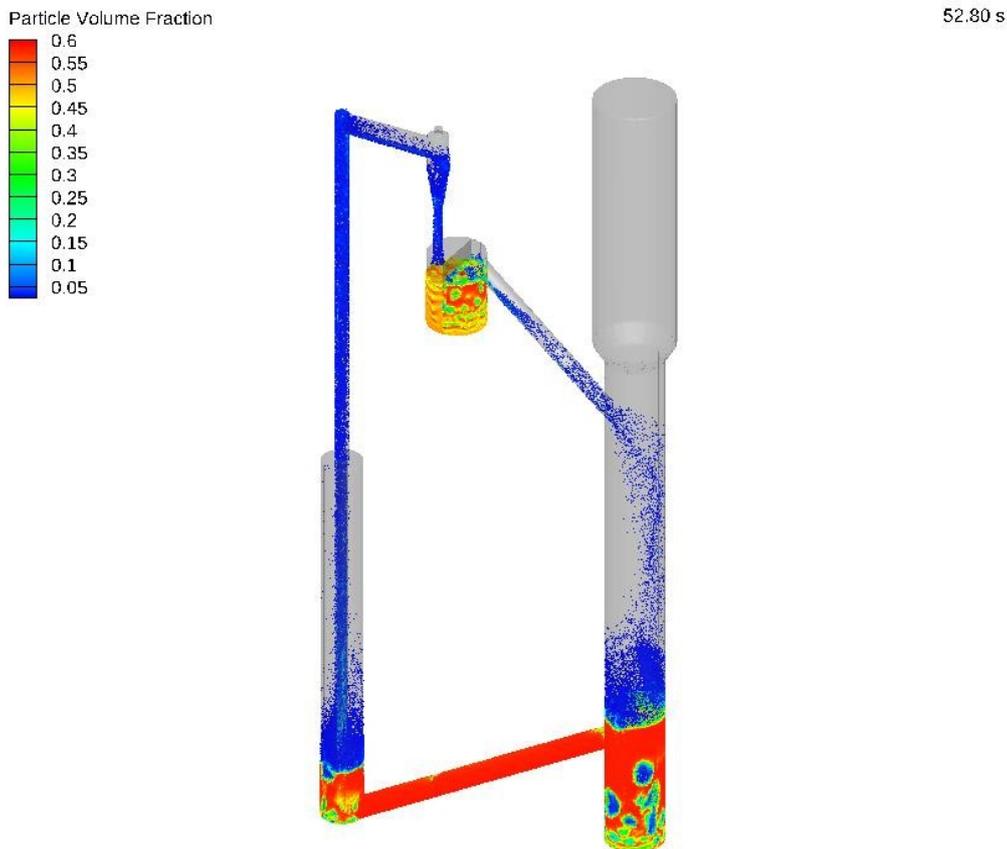


Figura 14. Frazione volumetrica del solido nell'intero sistema.

Il dato importante è rappresentato dalla conferma del valore di sorbente esausto che deve alimentare il calcinatore all'interno del DFB pari a quella prevista dal progetto, 3.8 g/s (vedi rapporto RdS Savuto e Di Carlo, 2020) e in grado di garantire una portata di H₂ di circa 73,5 NI/min. Dal punto di vista chimico, come si vede dalla Figura 15, dal carbonatore si ottiene un flusso di gas in uscita con una purezza in H₂ abbastanza elevata, circa l'87.7 %; il CH₄ residuo è inferiore al 2.5% segno che le reazioni di *reforming* del metano e la cattura della CO₂ avvengono in maniera efficace. La conversione del metano è invece di circa il 90 %. Come mostrato in Figura 16 anche il *loop seal* riesce a smaltire la portata di solido proveniente dal *riser* verso il carbonatore. I dettagli del dimensionamento di questo e degli altri elementi di connessione del banco prova DFB sono riportati nel seguente Capitolo 2.

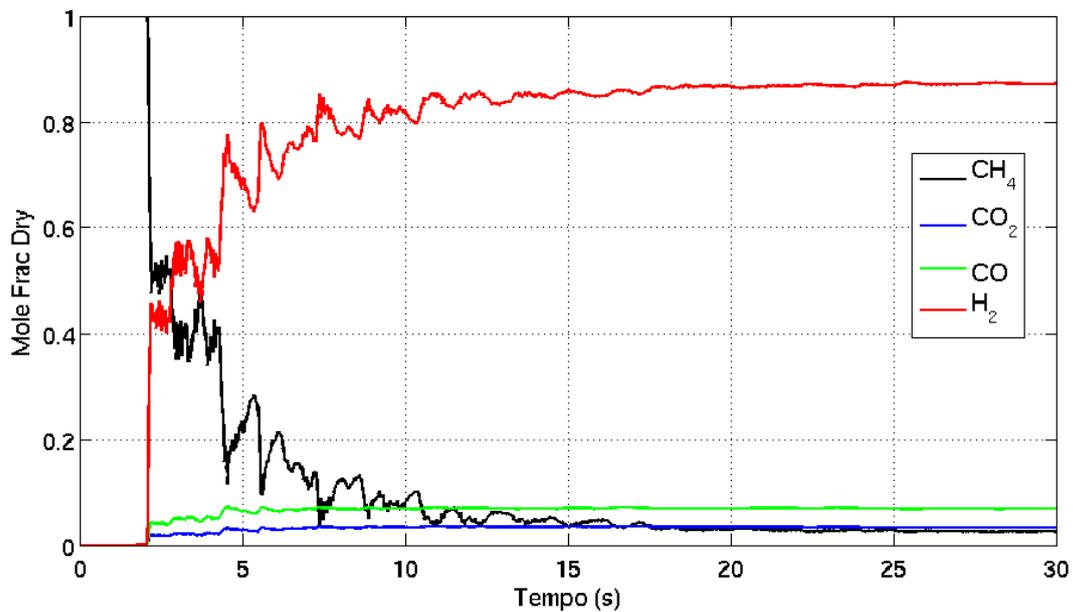


Figura 15. Composizione del gas in uscita dal carbonatore.

2 Progettazione del banco prova a doppio letto fluido DFB per la cattura di CO₂

Autori: Stefano Stendardo, Elisa Savuto, Umberto Pasqual Laverdura, Alessandra Tacconi, Giorgio Calchetti, Antonio Di Nardo

2.1 Dimensionamento degli elementi di connessione

All'interno del banco prova DFB deve circolare la portata richiesta di sorbente (circa 3.8 g/s) verso il calcinatore (vedi rapporto RdS Savuto e Di Carlo, 2020). Si rende quindi necessario dimensionare diversi elementi di connessione tra il carbonatatore ed il calcinatore che possano permettere la circolazione di questa portata di massa. Il circuito completo deve quindi spostare i solidi dal reattore di carbonatazione a quello di calcinazione mediante un tubo di connessione (o *chute*) e dal ciclone in uscita dal calcinatore verso il carbonatatore. Inoltre bisogna garantire la separazione dei flussi di gas del calcinatore (ricco in CO₂) e del carbonatatore (ricco in H₂) mediante un dispositivo per permetta comunque il passaggio del solido tra i due reattori. Data l'elevata temperatura con la quale la massa di solido granulare viaggia tra i due reattori (>900 °C nel calcinatore, 650 °C nel carbonatatore), è sconsigliabile l'utilizzo di una qualsiasi valvola meccanica (e.g. roto-valvola motorizzata). A questo scopo si preferisce impiegare un dispositivo non meccanico senza parti in movimento. Diversi tipi di valvole non meccaniche sono disponibili per la movimentazione di solidi in un circuito (valvola ad L, valvola a V, sifone o *loop-seal*). In particolare nella parte superiore di collegamento tra i due reattori, a valle del ciclone, è stato deciso di inserire un tipo di collegamento a *loop seal* per la sua facilità di esercizio e per la sua diffusa applicazione in circuiti di movimentazione solidi. Tale elemento deve garantire la portata di ricircolo richiesta (2.8 g/s) (vedi rapporto RdS Savuto e Di Carlo, 2021) dal calcinatore al carbonatatore. L'assenza di parti in movimento rende le valvole non meccaniche robuste, economiche di semplice costruzione e di facile manutenzione. Tale elemento che agisce come una valvola non meccanica nel trasferimento di solido, impedisce da un lato il passaggio di gas dal carbonatatore al calcinatore e dall'altro consente il normale svuotamento del tubo di caduta del ciclone del calcinatore per l'alimentazione del carbonatatore. Anche una breve interruzione del funzionamento di questo dispositivo farà riempire il ciclone di solidi e fermare l'intero letto fluido circolante. Quindi una buona comprensione del suo principio di funzionamento è molto importante ai fini della progettazione del DFB. Le prestazioni migliori di questo dispositivo vengono raggiunte con particelle del gruppo B (>400 micron) della mappa di Geldart. Infatti in letteratura (Kunii e Levenspiel, 1991) vengono riportati esempi di malfunzionamento o cattivo esercizio di *loop seal* se alimentate con particelle del Gruppo D in quanto ciò richiederebbe un tubo di grande diametro e una maggiore quantità di aerazione per la fluidizzazione del materiale granulare. Inoltre particelle con bassi fattori di forma come le particelle di biomassa possono rappresentare un problema considerevole per il buon funzionamento dell'elemento di connessione anche se l'aggiunta di alcune particelle fini potrebbe facilitarne il buon deflusso. La portata di solidi attraverso questi sistemi è governata principalmente dalla velocità di aerazione o fluidizzazione attraverso la valvola. Un tipico *loop seal* consiste di due sezioni: una camera di alimentazione ed una camera di ricircolo Figura 16(a). La camera di alimentazione (chiamata anche camera discendente) è collegata direttamente al tubo verticale (i.e. stand-pipe) o, in alcuni casi, coincide con lo stesso tubo verticale del ciclone. Nel nostro caso per avere margine di manovra sulla portata da ricircolare si preferisce avere una camera di alimentazione separata dal tubo verticale. Questa camera dovrà fornire i solidi alla camera di ricircolo, che trasferisce a sua volta i solidi al carbonatatore attraverso un tubo di ricircolo. La camera di ricircolo quindi fluidizza questi solidi per consentire loro di salire e di essere immessi nel tubo di ricircolo, chiudendo quindi il circuito (*loop*) con la portata richiesta (i.e. 2.8 g/s). Le particelle cadono, quindi, per gravità verso il reattore di carbonatazione. Per i motivi riportati sopra, l'intero banco prova verrà alimentato con particelle di tipo B della mappa di Geldart (vedi paragrafo 2.7). Per poter essere messe in movimento all'interno del *loop seal*, tali particelle necessitano di un regime prossimo alla velocità di minima fluidizzazione nella camera discendente, e di una velocità di aerazione di circa 1.5 volte la velocità di minima fluidizzazione nella camera di alimentazione. In condizioni statiche, le particelle formeranno un letto fisso poiché le pressioni statiche nel fondo della camera discendente e di alimentazione sono entrambe uguali al battente idrostatico della colonna di solido granulare. Quando il gas viene iniettato nella parte inferiore della

camera di alimentazione, le particelle verranno allontanate le une dalle altre mediante una forza di trascinamento (*drag force*). Tale fenomeno ridurrà la densità apparente del solido granulare contenuto nella camera di alimentazione a causa della presenza del gas. La pressione idrostatica nel fondo della camera di ricircolo diminuisce permettendo una circolazione continua di particelle dalla camera discendente a tale camera di ricircolo. I solidi dalla camera di alimentazione si muoveranno orizzontalmente verso la camera di ricircolo attraverso un orifizio rettangolare posto in una parete centrale che separa le camere di alimentazione e di riciclo. La perdita di carico espressa in Pascal (Pa) attraverso tale apertura è calcolata mediante l'equazione:

$$\Delta P_g = 0.66 \left(\frac{A_g}{A_{sp}} \right)^{-1.2} G_s$$

Dove A_g rappresenta l'area di passaggio tra le due camere e A_{sp} è il valore della sezione trasversale della camera di alimentazione, G_s è il flusso specifico di particelle attraverso l'orifizio. Per il *loop seal* si è scelto un elemento a geometria cilindrica composto da due camere separate da un piano longitudinale passante per l'asse del *loop seal*. Le altre dimensioni principali sono riportate in Tabella 3. La Figura 16 (d) mostra la vista interna del *loop seal*; da notare la parete interna divisoria in cui è stato ricavato l'orifizio di passaggio tra le due camere.

Tabella 3 principali dimensioni del loop seal

d_{sp} [m]	0,022
d_{ls} [m]	0,15
Asp [m²]	8,84E-03
h_{orif} [m]	0,01
l_{orif} [m]	0,05
Ag [m²]	5,00E-04
Gs [kg m⁻² s⁻¹]	6,37

In Figura 16(a) sono riportate la posizione delle camere di alimentazione e ricircolo con le principali quote. La Figura 16(b) mostra lo stato stazionario del deflusso di solidi raggiunto dopo circa 50 secondi; non si assiste all'accumulo di materiale all'interno delle due camere.

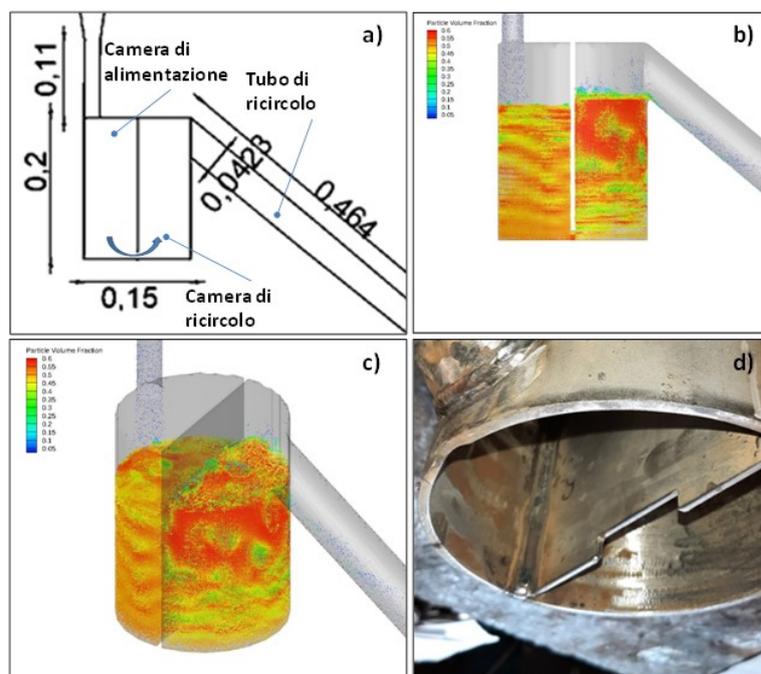


Figura 16 (a) dimensioni principali del loop seal progettato; (b) letto fluido all'interno delle due camere del loop seal; (c) vista 3D del loop seal; (d) vista interna del loop seal

In particolare, si vede come il solido granulare fluidizzato nella camera di ricircolo, raggiunta l'apertura verso il tubo di ricircolo, defluisce verso l'alto. Il letto fluido, quindi, si espande al di sopra dell'altezza del tubo di ricircolo, per la presenza di bolle, e i solidi fluidizzati vengono trasportati mediante tale tubo direttamente al carbonatatore. Da notare l'assenza di fasi dense all'interno del tubo di ricircolo che potrebbe ostacolare il normale deflusso dei solidi. In particolare la Figura 16 (c) dimostra come la velocità di fluidizzazione ($1,5U_{mf}=0,11$ m/s) all'interno della camera di ricircolo è tale da instaurare in questa un regime di fluidizzazione a bolle uniformemente distribuite all'interno del letto. Nella camera di alimentazione, invece una più bassa velocità di fluidizzazione ($U_{mf}=0,07$ m/s) garantisce da un lato il normale deflusso dei solidi e dall'altro evita la formazione di canali preferenziali che potrebbero compromettere il buon funzionamento dell'intero dispositivo. Il gas viene iniettato nella camera di alimentazione per ridurre la forza interparticellare permettendo al materiale granulare di muoversi sotto la forza gravitazionale. La velocità di minima fluidizzazione è stata calcolata tenendo conto della densità e della dimensione media delle particelle di sorbente (1469 kg/m³, diametro particella=500 micron). Il valore della temperatura all'interno di questo elemento è stato supposto pari a 750 °C, circa a 200 °C inferiore alla temperatura all'interno del calcinatore (900 °C).

Il collegamento tra la zona inferiore del carbonatatore e la zona inferiore del calcinatore è realizzata mediante un canale inclinato i.e. *chute*) che, come per il *loop seal* nella parte superiore, ha il compito di garantire da una parte il ricircolo della portata calcolata nel rapporto (vedi rapporto RdS Savuto e Di Carlo, 2020) e dall'altra prevenire il passaggio di gas combustibile dal carbonatatore al calcinatore. Per tale motivo si è resa necessaria una modifica al carbonatatore esistente. In particolare la parte interessata è stata la parte inferiore del reattore in cui è stato installato un elemento cilindrico tale da garantire alla connessione inferiore l'inclinazione di 30° superiore all'angolo di riposo (vedi Figura 17) del materiale granulare. In questo modo si ha un adeguato deflusso delle particelle per gravità dal carbonatatore al calcinatore senza l'ausilio di ulteriori forze esterne. Tale soluzione ha evitato importanti modifiche all'attuale configurazione del carbonatatore ad esempio la foratura del coibente che avvolge questo reattore.

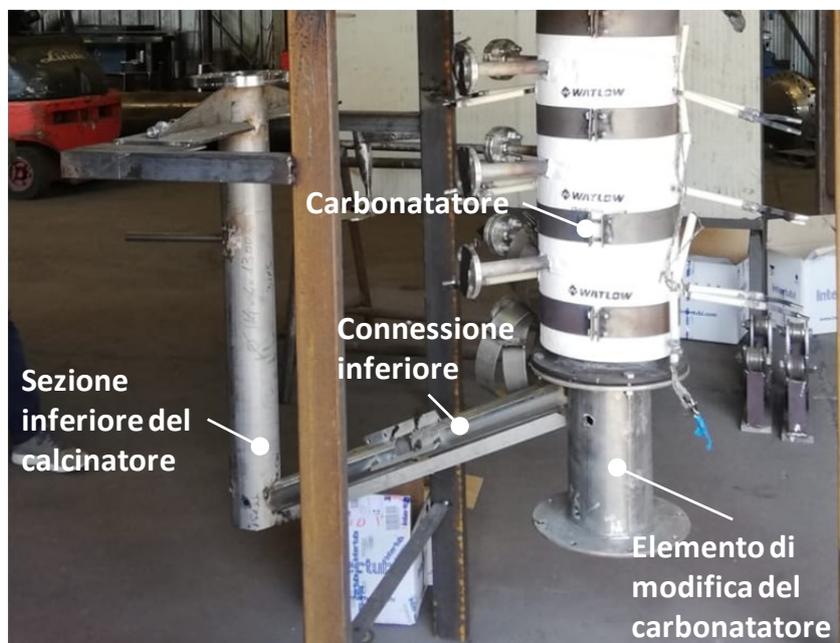


Figura 17 Connessione inferiore del banco prova ed elemento di modifica del carbonatatore

2.2 Dilatazioni termiche: inserimento di elementi deformabili

Una delle problematiche nella scelta degli elementi di connessione del DFB è stata la progettazione di parti del banco prova in grado di assorbire le dilatazioni termiche differenziali del carbonatatore e del calcinatore durante le normali operazioni di cattura di CO₂ e rigenerazione del sorbente. La temperatura operativa del

calcinatore è di circa 950 °C e considerando una lunghezza totale del reattore di 2120 mm potrebbe verificarsi un valore di dilatazione riportato in Tabella 4. In tale tabella viene riportata anche la dilatazione che si verifica lungo il carbonatore (temperatura operativa 650 °C) durante le fasi di avvio e spegnimento.

Tabella 4 Dilatazioni da compensare durante la fase di avvio e spegnimento del banco prova. Coefficiente di dilatazione 0,000017 C⁻¹

	Lun- ghezza	Tempera- tura	ΔL
Calcinatore	2120	950	33,34
tubo alimentazione carbonatore / Connection superiore	447	750	5,51
Carbonatore	2410	650	25,61
tubo alimentazione calcinazione / Connection inferiore	802	650	8,52

A causa di queste dilatazioni, si è reso necessario l’inserimento di un soffiutto con compensazione universale e flange piane fisse UNI EN 1092 PN 6 in AISI 310S da inserire nel tratto inferiore del banco prova. In Figura 18 è riportato il dimensionamento di questo elemento. Il numero di pieghe (o onde) per ciascuna delle due estremità è pari a 6 per un totale di 12 distribuite come in Figura 18.

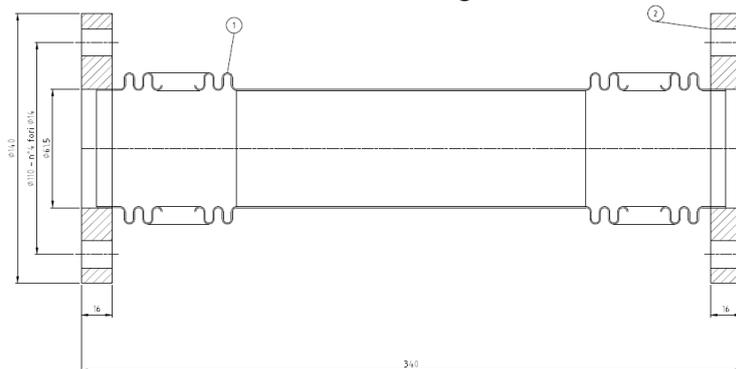


Figura 18 Principali quote del soffiutto a doppia flangia per la connessione inferiore

Per garantire un completo assorbimento delle dilatazioni differenziali è stato inserito nel tratto di connessione superiore tra il *loop seal* ed il carbonatore un secondo soffiutto anch’esso con compensazione universale. In questo caso per evitare interferenza con il coibente del *loop seal* del carbonatore si è scelto un elemento con una estremità dotata di flangia piana fissa UNI EN 1092 PN 6, l’altra estremità è stata dotata di un anello a saldare. Anche in questo caso, il materiale di costruzione di questo elemento con flangia ed anello è stato l’acciaio AISI 310S. Il numero di pieghe per ciascuna delle due estremità è pari a 6 per un totale di 12 distribuite come in Figura 19.

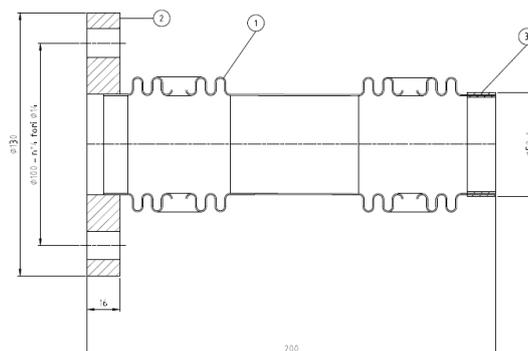


Figura 19 Principali quote del soffiutto a saldare e a singola flangia per la connessione superiore

I dettagli delle connessioni superiori e inferiori sono riassunte nella seguente Tabella 5

Tabella 5 Dimensioni principali delle tubi di connessione superiore ed inferiore

Connessione superiore		Connessione inferiore
Diametro (pollici)	1 ½ "	2 "
Diametro esterno (mm)	48,3	60,3
Spessore (mm)	3	4
Pressione (atm)	≈ 1	≈ 1
Temperatura (°C)	≈ 750	≈ 650
Connessioni	Flangiata/saldata	Flangiate

Per compensare le dilatazioni longitudinali del solo calcinatore è stato scelto di vincolarlo in maniera tale che tali deformazioni vengano assorbite da una serie di elementi (e.g. molla elicoidale) mostrata nella Figura 20. Questo è composto da una doppia mensola ai cui estremi sono posizionate 4 molle elicoidali in grado di assecondare l'elongazione elastica del reattore lungo l'asse z. Ogni molla elicoidale è composta da 7 spire, il diametro della spira è 44.5 mm, la sezione longitudinale della spira ha un diametro di 4 mm.



Figura 20 (a) posizione del vincolo deformabile del calcinatore per compensazioni longitudinali; (b) installazione del vincolo del calcinatore

2.3 Piatti distributori

Per permettere una buona fluidizzazione del materiale sorbente nel carbonatore e del materiale da rigenerare nel calcinatore, è stato scelto di installare in entrambi i reattori un piatto poroso. Anche l'elemento di connessione superiore (i.e. *loop seal*) tra il carbonatore ed il calcinatore è stato dotato di un piatto poroso per permettere un regime di fluidizzazione uniforme in ciascuna delle due camere che lo compongono. La perdita di carico attraverso il distributore secondo quanto riportato in letteratura da Kunii e Levenspiel, 1991 deve essere circa il 30% della perdita di carico dovuta alla presenza di materiale granulare che insiste su di esso. Le perdite di carico attraverso il letto e attraverso il distributore sono riportate in Tabella 6.

Dopo attenta analisi di mercato, il materiale selezionato è stato un acciaio AISI 904L le cui specifiche tecniche sono evidenziate in Figura 21.

In Figura 22 sono riportate le principali misure degli alloggiamenti dei dischi nel *loop seal* e nel calcinatore. Tali elementi permettono di avere una buona distribuzione dell'agente fluidizzante all'interno del reattore e del *loop seal* evitando quindi la formazione di canali preferenziali. In questo modo il gas risulta in contatto con il solido favorendo un migliore grado di conversione nella reazione gas solido (e.g. calcinazione). In reattori commerciali dove sono presenti invece piatti distributori forati di diversa geometria non è da escludere la formazione di macro bolle che renderebbe inefficiente il contatto tra la fase solida e quella gassosa. Per tenere conto di questi fenomeni, il DFB verrà dotato anche di distributori forati per il calcinatore,

loop-seal e carbonatore e studiare il comportamento dei reattori lontano dalle condizioni ideali indotte dai piatti porosi indurre.

Material	Name	Mat.No.	SIKA-			Fe	Cr	Ni	C	Mo	Si	Miscellany	Max. Temperature °C		Keyword
			R... IS	AX	AS								Reducing	Oxidizing	
High alloyed material	AISI 304L	1.4306	x	x	x	Bal.	18.0-20.0	8.0-12.0	≤0.03	≤0.1	≤2.5	-	600	500	Standard for food application
	AISI 316 L	1.4404	x	x	x	Bal.	16.0-18.0	10.0-14.0	≤0.03	2.0-3.0	≤2.5	-	540	400	
	AISI 904L	1.4539	x	x	x	Bal.	19.0-21.0	24.0-26.0	≤0.03	4.0-5.0	≤2.3	Cu 1.0-2.0	600	500	Resistant against sulphuric, phosphoric and hydrochloric acid
	AISI 310	1.4841				Bal.	24.0-26.0	19.0-22.0	≤0.20	-	≤2.5	-	800	600	Heat resistant
Nickel based alloys*	Hastelloy C22	2.4602	x		x	2.0-6.0	20.0-22.5	Bal.	≤0.03	12.5-14.5	≤0.5	W 2.5-3.5 Co ≤2.5	650	650	Corrosion resistant with various aggressive media. Duration application at > 400 °C possible.
	Hastelloy C 276	2.4819	x	x		4.0-7.0	14.5-16.5	Bal.	≤0.03	15.0-17.0	≤0.8	W 3.0-4.5 Co ≤2.5	650	650	
	Hastelloy X	2.4665	x	x		17.0-20.0	20.5-23.0	Bal.	≤0.15	8.0-10.0	≤1.0	W 0.2-1.0 Co 0.5-2.5	930	800	
	Inconel 600	2.4816	x	x	x	6.0-10.0	14.0-17.0	Bal.	≤0.03	-	≤2.5	-	700	600	
	Inconel 625	2.4856	x			≤4.00	20.0-24.0	Bal.	≤0.08	8.0-10.0	≤2.3	Nb 3.0-4.0	650	650	
	Monel 400	2.4360	x	x		≤1.0	-	>63.0	≤0.05	-	≤1.0	Cu 28.0-34.0	500	500	
Bronze	CuSn 11	2.1052 mod.				x	-	-	-	-	-	Sn 10.0-11.5 Cu bal.	300	250	Typically used for hydraulic and pneumatic
Titanium	Ti	-	x	x			-	-	-	-	-	Ti > 99 %	500	500	Medicine, acids and electrolysis

Figura 21 Specifiche tecniche del materiale per la costruzione dei dischi porosi sinterizzati

Le formule per la determinazione della velocità attraverso il foro ed il numero di fori sono riportate nelle formule seguenti.

$$u_{or} = C_{d,or} \left(\frac{2\Delta p_d}{\rho_g} \right)^{1/2}$$

$$u_0 = \frac{\pi}{4} d_{or}^2 u_{or} N_{or}$$

Tabella 6 Parametri progettuali per la scelta dei numeri di fori (diametro d=2mm) per i piatti distributori

	u_0 [m/s]	ΔP (l) [mbar]	ΔP (d) [mbar]	u_{or}	N_{or} [cm ⁻²]	numero fori [-]
Calcinatore	0.23	1700	510	21.6	0.338	30
Loop seal	0.11	1618	485.4	32.7	0.107	19
Carbonatore	0.30	3000	900	45.5	0.210	37

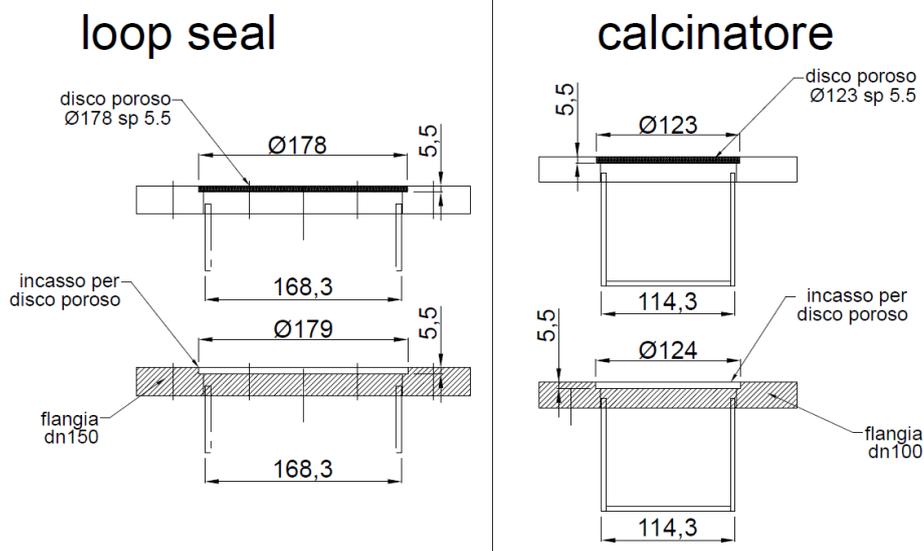


Figura 22 Dimensioni principali delle flange per il posizionamento dei piatti distributori

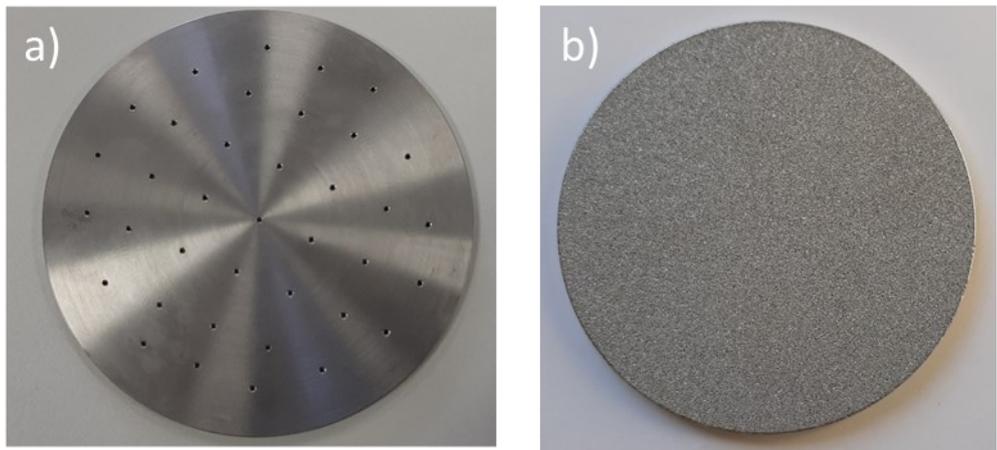


Figura 23 (a) Distributore forato per il reattore di carbonatazione; (b) Distributore poroso per il reattore di calcinazione

2.4 Poligonale delle pressioni

In Figura 24 (a-b) è rappresentata la distribuzione dei punti di calcolo della pressione lungo il banco prova e la relativa poligonale delle pressioni.

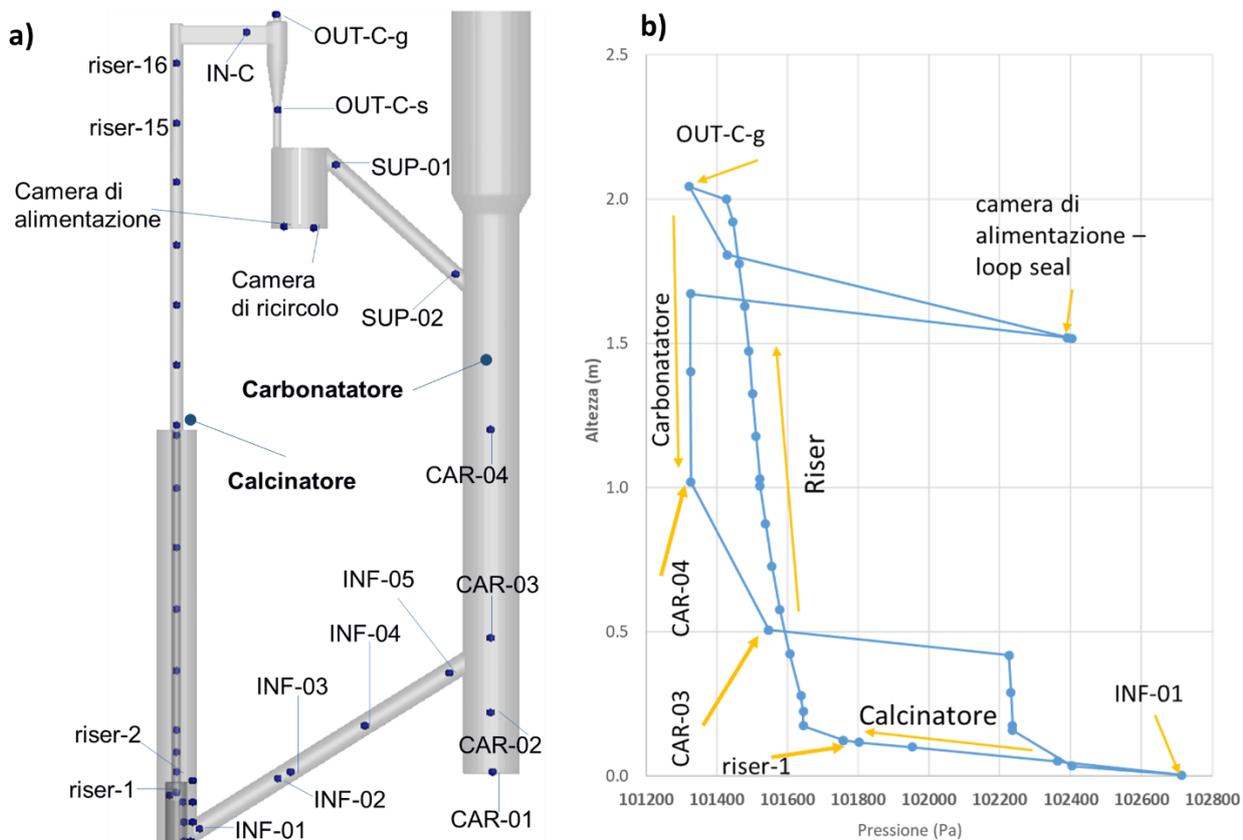


Figura 24. (a) distribuzione dei punti di calcolo della pressione all'interno del sistema circolante; (b) Poligonale delle pressioni: SUP: connessione superiore; INF: connessione inferiore; IN-C: ingresso ciclone; OUT-C-g: uscita gas ciclone; OUT-C-s: uscita solidi ciclone.

Come si vede la pressione più bassa regna nel *freeboard* del carbonatore (i.e. CAR-04) e all'uscita del calcinatore nel punto a quota più elevata del sistema dove viene prelevata la CO₂ (i.e. OUT-C-g). In queste

Tabella 7 metodo di riscaldamento dei diversi tratti del banco prova

Calcinatore – parte inferiore	
Diametro esterno (mm)	114,30
Temperatura (°C)	≈ 950
Gusci scaldanti	
Calcinatore – parte superiore	
Diametro esterno (mm)	42,40
Temperatura (°C)	≈ 800
Nastri scaldanti	
Ciclone – loop seal	
Diametri esterni (mm)	56 – 22 - 150
Temperatura (°C)	≈ 750
Nastri scaldanti	
Connessione superiore	
Diametro esterno (mm)	48,30
Temperatura (°C)	≈ 750
Nastri scaldanti	
Connessione inferiore	
Diametro esterno (mm)	60,30
Temperatura (°C)	≈ 650
Nastri scaldanti	

Per motivi di sicurezza tale elemento verrà utilizzato solo con i seguenti dispositivi: interruttore di sovraccarico e fusibili. Il nastro riscaldante è stato avvolto sull'elemento da riscaldare in modo tale da garantire un buon contatto superficiale e trasferimento di calore durante l'assemblaggio. Il controllo del preriscaldatore deve essere tale che la temperatura massima consentita non venga superata né per il fluido da riscaldare né per il preriscaldatore stesso. I materiali scelti per il sistema coibente sono la fibra ceramica e un isolante a base di amagel siliceo. Quest'ultimo è composto da una matrice isolante flessibile a base di fibre di vetro e da una elevata concentrazione di amagel nano-poroso. Tale materiale riduce il livello della polverosità superficiale consentendo, quindi una migliore lavorabilità durante le fasi di movimentazione ed applicazione dello stesso. Per il calcolo dello spessore necessario al mantenimento della temperatura operativa nei diversi tratti del banco prova si è supposto che a regime il calore trasmesso attraverso lo spessore di coibente (Q1) sia uguale a quello disperso nell'ambiente attraverso la superficie esterna (Q2).

Dimensions, in. (mm)						Electrical Ratings			Strip Lead Width in. (mm)	Approx. Net Wt.		Delivery	Part Number
Heated Size		O.D. (C) in. (mm) (Ref)	Type 1, 2, & 3 Sizes			Volts	Power (Watts) ±5%	Surface Loading W/in ² (W/cm ²)		Type 1 Full Vest.	Type 4 No Vest.		
I.D. (A) in. (mm) ±1/8 (±3.2)	Length (B) in. (mm) +1/16 -1/8 (+1.6 - 3.2)		Length (L) in. (mm) +1/16 -1/8 (+1.6 - 3.2)	Dia. (D) in. (mm) ±1/8 (±3.2)	Length (E) in. (mm) +1/16 -1/8 (+1.6 - 3.2)				in. (mm)	lbs (kg)	lbs (kg)		
2	6 (152)	6 (152)	8 (203)	1 (25)	1 (25)	60	275	14.6 (2.3)	3/8 (10)	1.1 (0.5)	1.1 (0.5)	RS	VS-02A06S
	12 (305)	6 (152)	14 (356)	1 (25)	1 (25)	120	550	14.6 (2.3)	3/8 (10)	1.8 (0.8)	1.8 (0.8)	RS	VS-02A12S
	18 (457)	6 (152)	20 (508)	1 (25)	1 (25)	120	750	13.3 (2.1)	3/8 (10)	2.3 (1.0)	2.3 (1.0)	RS	VS-02A18S
	24 (610)	6 (152)	26 (660)	1 (25)	1 (25)	240	1100	14.6 (2.3)	3/8 (10)	3.5 (1.6)	3.5 (1.6)	RS	VS-02A24S
3 1/2 (89)	6 (152)	7 1/2 (191)	9 1/2 (241)	2 (51)	1 3/4 (45)	60	450	13.6 (2.1)	1/2 (13)	2.0 (0.9)	1.5 (0.7)	RS	VS-03J06S
	12 (305)	7 1/2 (191)	15 1/2 (394)	2 (51)	1 3/4 (45)	120	900	13.6 (2.1)	1/2 (13)	3.1 (1.4)	2.6 (1.2)	RS	VS-03J12S
	18 (457)	7 1/2 (191)	21 1/2 (546)	2 (51)	1 3/4 (45)	120	1250	12.6 (2.0)	1/2 (13)	4.5 (2.0)	4.0 (1.8)	RS	VS-03J18S
	24 (610)	7 1/2 (191)	27 1/2 (699)	2 (51)	1 3/4 (45)	240	1800	13.6 (2.1)	1/2 (13)	5.4 (2.4)	4.9 (2.2)	RS	VS-03J24S
➔ 5 (127)	6 (152)	9 (229)	11 (279)	3 1/2 (89)	2 1/2 (64)	60	625	13.3 (2.1)	1/2 (13)	3.4 (1.5)	2.5 (1.1)	RS	VS-05A06S

Figura 26 Caratteristiche del guscio da 5" selezionato per preriscaldatore e i diversi

Il flusso di calore attraverso lo strato di fibra ceramica e del coibente amagel è calcolato mediante la formula:

$$Q_1 = \frac{2\pi L(T_i - T_e)}{\frac{\ln \frac{r_e}{r_i}}{k} + \frac{\ln \frac{r_{fibra}}{r_e}}{k_{fibra}} + \frac{\ln \frac{r_{amagel}}{r_e}}{k_{amagel}}} = Q_2 = 2\pi L \Delta T r_{isolante} h_{conv}$$

Per il dimensionamento del sistema coibente (fibra ceramica e coibente amagel) si fa riferimento alla Tabella 8. In particolare a contatto con la superficie esterna del calcinatore sono stati posti i tre strati di fibra ceramica (coefficiente di conducibilità $0,25 \text{ W m}^{-1} \text{ k}^{-1}$) seguiti da altri tre strati di coibente amagel (coefficiente di conducibilità $0,05 \text{ W m}^{-1} \text{ k}^{-1}$). I pannelli di fibra ceramica e di amagel hanno rispettivamente uno spessore di 50 mm e 10 mm.



Figura 27 (a) posizionamento dei nastri riscaldatori e dei gusci scaldanti rispettivamente nella parte superiore del calcinatore (riser) e nella parte inferiore; (b) Montaggio del coibente su tutti i tratti del banco prova.

Tabella 8 Principali caratteristiche del sistema coibente

d int [m]	0,1063
L [m]	1
Spessore [m]	0,004
r_i [m]	0,05315
r_e [m]	0,05715
$T_{ambiente}$ [°C]	25
$k_{acciaio}$ [$\text{W m}^{-1} \text{ k}^{-1}$]	26,03
Calcolo dello spessore dell'isolante:	
T_{bol} [°C]	50,00
r_{fibra} [m]	0,21
s_{amagel} [m]	0,03
r_{amagel} [m]	0,24
Numero di strati amagel [-]	3

2.6 Conclusioni e ulteriori considerazioni progettuali

In questa sezione si riportano le principali conclusioni e ulteriori considerazioni progettuali. Parti di queste considerazioni sono frutto della esperienza e dei risultati prodotti sul modello freddo (vedi rapporto RdS

Savuto, Di Carlo A. 2021). Dove non espressamente riportato si farà riferimento alla Figura 28 e alla Figura 29.

Infine la Figura 30 riporta il sito di installazione del nuovo banco prova DFB prima e dopo la realizzazione e l'installazione del calcinatore e degli elementi di connessione.

- I sensori indicati con TT rappresentano termocoppie. I sensori indicati con PT rappresentano sensori di pressione (vedi Tabella 9);
- I blocchi azzurri riportati in Figura 28 rappresentano le resistenze elettriche scaldanti;
- I blocchi verdi riportati in Figura 28 rappresentano fasce elettriche scaldanti (flessibili e avvolgibili su tratti di tubo da scaldare);
- Il calcinatore opera ad una temperatura di circa 950°C; in particolare sarebbe necessario mantenere tale temperatura nella zona inferiore del calcinatore, dove è riportata la TT-731;
- La TT-731 misura la temperatura al centro del letto di materiale solido, circa 7,5 cm sopra il piatto distributore; tale termocoppia è posizionata nella porzione di letto esterna al tubo-camicia;
- Le PT-721 e PT-722 misurano le pressioni sul fondo e sulla superficie del letto di materiale solido; devono essere posizionate nella porzione di letto esterna al tubo-camicia;
- La PT-723 misura la pressione all'interno del letto di materiale solido, è posizionata nella porzione di letto interna al tubo-camicia;
- La termocoppia TT-732 misura la temperatura a circa 1/4 dell'altezza totale del calcinatore all'interno del tubo *riser*;
- La termocoppia TT-733 misura la temperatura a circa 3/4 dell'altezza totale del calcinatore;
- Le fasce scaldanti in corrispondenza del sifone (*loop-seal*) e del tubo che agisce da connessione superiore devono essere in grado di sopperire alle dispersioni termiche, mantenendo una temperatura di almeno 600°C;
- Le aree tratteggiate di giallo a nido d'ape rappresentano piatti distributori porosi, attraverso i quali avviene l'alimentazione dei gas;
- Attraverso l'input gas 1 viene inviata una portata di CO₂ pari a circa 28,20 NI/min nel *windbox* del reattore, dal quale poi passa attraverso il piatto distributore per entrare nel calcinatore e fluidizzare il materiale solido del letto;
- Attraverso l'input gas 2 viene inviata una portata di CO₂ pari a circa 32,11 NI/min direttamente nel calcinatore, attraverso l'ugello costituito da un tubo d'acciaio di diametro interno 6 mm e spessore 3 mm; la portata inviata attraverso l'ugello dovrebbe permettere il trascinarsi del materiale solido attraverso il tubo *riser* verso la parte alta e l'uscita del calcinatore;
- La portata di CO₂ complessivamente necessaria per gli input gas 1 e 2 è circa 60,30 NI/min;
- Il tubo dell'input gas 2 passa attraverso la parete esterna del reattore e attraverso il tubo-camicia interno al calcinatore, per poi curvare a 90° e puntare il getto verticalmente verso l'imbocco del tubo *riser*;
- Il tubo dell'input gas 2 viene fissato alla parete interna del tubo-camicia con degli elementi (raggi distanziatori), in modo da mantenerlo in posizione e centrato verso l'imbocco del tubo *riser*;
- Il tubo-camicia viene fissato alla parete interna del reattore tali elementi, in modo da non dover essere fissato sul piatto distributore;
- La flangia inferiore del calcinatore viene lasciata scoperta dal coibente in modo da poterla smontare facilmente per lo scarico del materiale dal reattore: smontando la flangia, il piatto distributore rimane alloggiato nella flangia inferiore; il *windbox* viene, quindi, spostato e disaccoppiato dal calcinatore, in modo da accedere all'interno del calcinatore stesso; il *windbox* viene quindi fornito di fasce scaldanti e di isolamento termico indipendente da quello del resto del calcinatore;
- Nella parte alta del calcinatore è previsto un tubo di 1 ¼" collegato con raccordi a compressione (ad esempio *swagelok*) per la riduzione del diametro fino a 1/4"; i raccordi sono smontabili, in modo da poter accedere alla testa del calcinatore con il tubo da 1 ¼" per poter caricare il solido all'interno del reattore;
- Dal tubo ridotto di diametro 1/4" può essere inserita una sonda di pressione per la misura della pressione nella parte alta del calcinatore;

- Dalla testa del ciclone è previsto un tubo di uscita del gas di circa 1/2" di diametro; l'uscita del ciclone verrà collegata con un raccordo a T in modo da prevedere l'uscita di CO₂ orizzontalmente, e verticalmente dei raccordi per la riduzione del diametro fino a 1/4" per l'inserimento di sonde di pressione e la misura delle pressioni rispettivamente all'ingresso e all'uscita del ciclone;
- All'uscita del ciclone sarà presente il *loop seal* costituito da un tubo di 15 cm di diametro, internamente diviso da un setto che lascia una piccola apertura sul fondo per far circolare il materiale solido tra le due camere; le due camere sono dotate di due *windbox* indipendenti, poiché dovranno essere fluidizzate con portate diverse di gas (CO₂, N₂ o H₂O);
- All'uscita del *loop seal* viene previsto un tubo (P1) in modo da poter effettuare prelievi di materiale solido; il tubo per il prelievo dovrà essere dotato di una valvola a rubinetto che sarà tenuta normalmente chiusa, e verrà aperta solamente per i prelievi di materiale solido;
- Le due camere del *loop-seal* sono provviste di due sonde di pressione (PT-727 e PT-728) posizionate sopra il piatto distributore, per la misura delle pressioni nelle due camere;
- Al carbonatatore è stato aggiunto elemento inferiore per installare un tubo per la connessione inferiore e garantire un adeguato deflusso delle particelle per gravità dal carbonatatore al calcinatore. Tale elemento è provvisto di una resistenza elettrica scaldante, analogamente a quelle già presenti;
- Tale connessione inferiore è provvisto di un tubo verticale per il prelievo di materiale solido. Analogamente a quello inserito nella connessione superiore, il tubo per il prelievo dovrà essere dotato di una valvola a rubinetto che sarà tenuta normalmente chiusa, e verrà aperta solamente per i prelievi di materiale solido;
- I segnali raccolti per remotizzare la lettura di temperatura e pressione sono 11 DI (Input digitali), 5 DO (Output digitali), 22 AI (Input Analogici), 5 AO (Output analogici).

Tabella 9 Lista della strumentazione installata nel banco prova per la cattura di CO₂

Reattore	Analogico/Digitale	Grandezza misurata	Numerazione	Posizione
CALCINATORE	TRASD.PRESSIONE	PRESS. RELATIVA	PT-721	BASE LETTO CALCIN.
CALCINATORE	TRASD.PRESSIONE DIFFERENZIALE	DELTA P	DPT-722 (r PT-721)	LETTO CALCIN.
CALCINATORE	TRASD.PRESSIONE DIFFERENZIALE	DELTA P	DPT-723 (r PT-721)	TUBO CAMICIA
CALCINATORE	PRESSIONE LOCALE	PRESS. RELATIVA	PI-724	META' RISER
CALCINATORE	TRASD.PRESSIONE	PRESS. RELATIVA	PT-725	TESTA CALCINATORE
CICLONE	TRASD.PRESSIONE	PRESS. RELATIVA	PT-726	DOPO CICLONE
LOOP-SEAL	TRASD.PRESSIONE	PRESS. RELATIVA	PT-727	SIFONE CAMERA1
LOOP-SEAL	TRASD.PRESSIONE	PRESS. RELATIVA	PT-728	SIFONE CAMERA2
CALCINATORE	TRASD.PRESSIONE	PRESS. RELATIVA	PT-711	WINDBOX CALCIN.
CARBONATATORE	TRASD.PRESSIONE	PRESS. RELATIVA	PT-702(esiste)	WINDBOX CARBON.
CALCINATORE	TRASD.TEMPERAT.	TEMPERATURA	TT-731	BASE LETTO CALCIN.
CALCINATORE	TRASD.TEMPERAT.	TEMPERATURA	TT-732	META' RISER
CALCINATORE	TRASD.TEMPERAT.	TEMPERATURA	TT-733	META' ALTA CALCIN.
CARBONATATORE	TRASD.TEMPERAT.	TEMPERATURA	TT-708E	TRONCHETTO

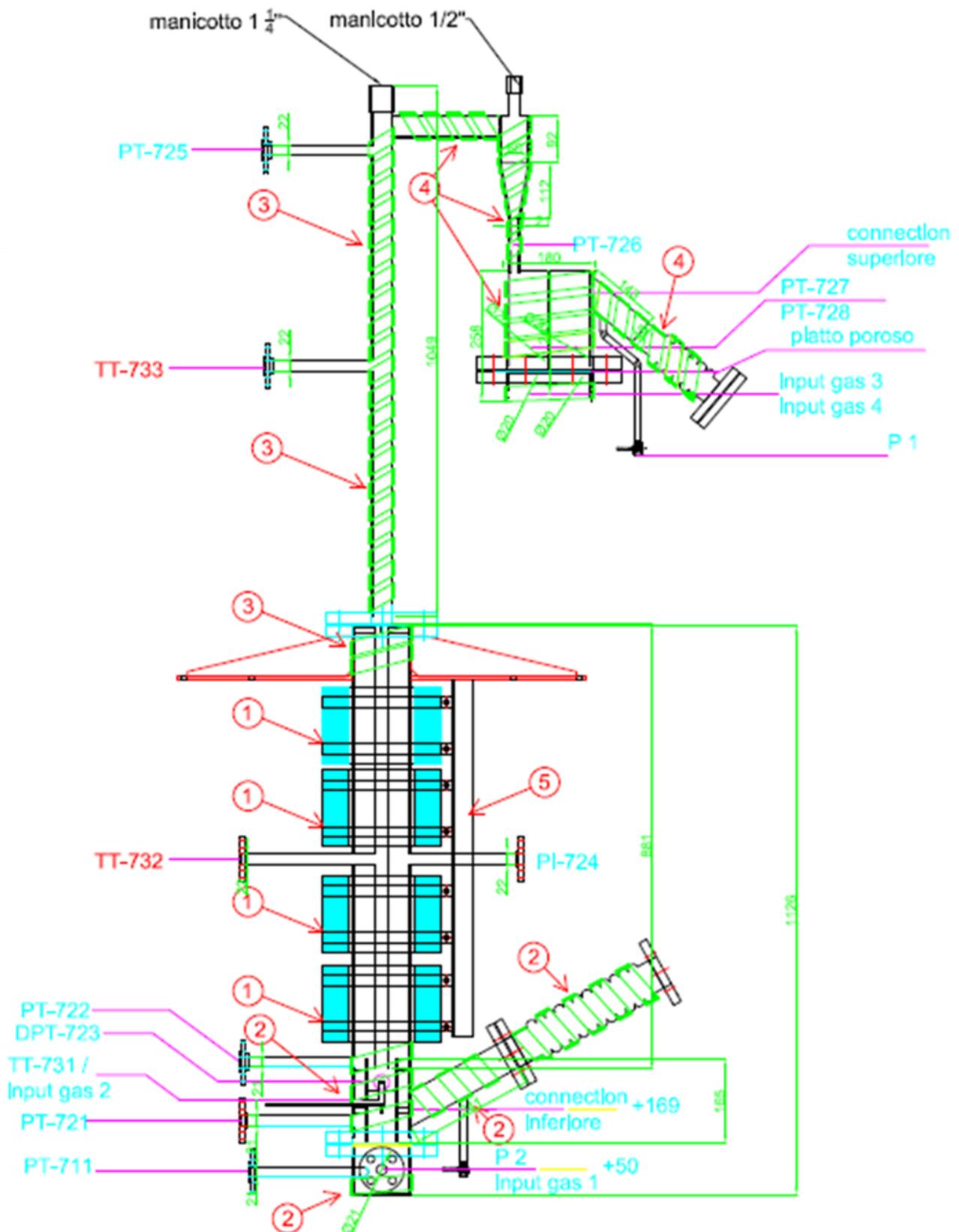


Figura 28 Posizionamento della strumentazione per la misura di pressione e temperatura, dei nastri riscaldatori (elementi in verde) e dei gusci scaldanti (elementi celesti) lungo l'altezza del calcinatore.

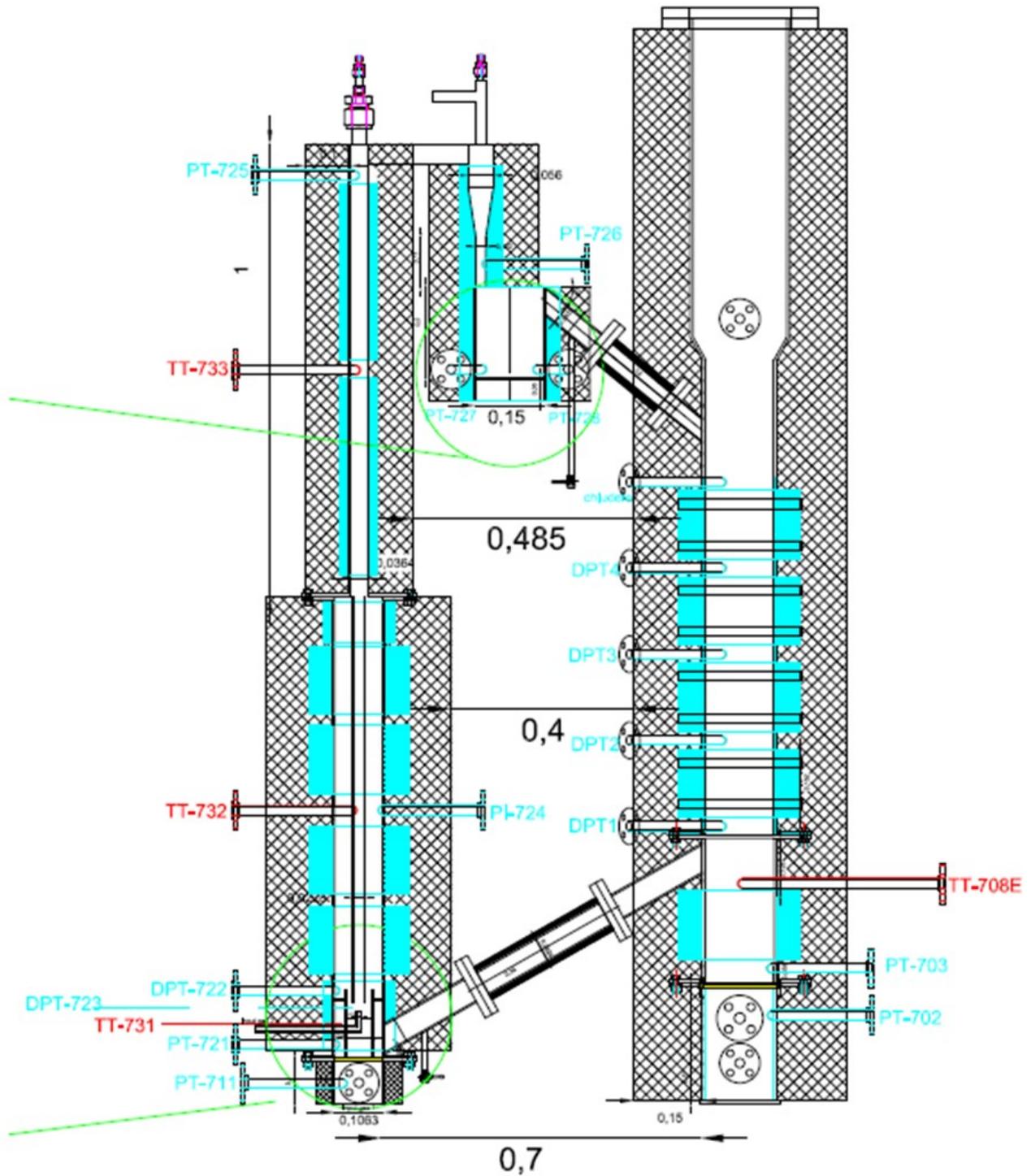


Figura 29 Distribuzione degli spessori e delle lunghezze del materiale coibente sull'intero circuito DFB

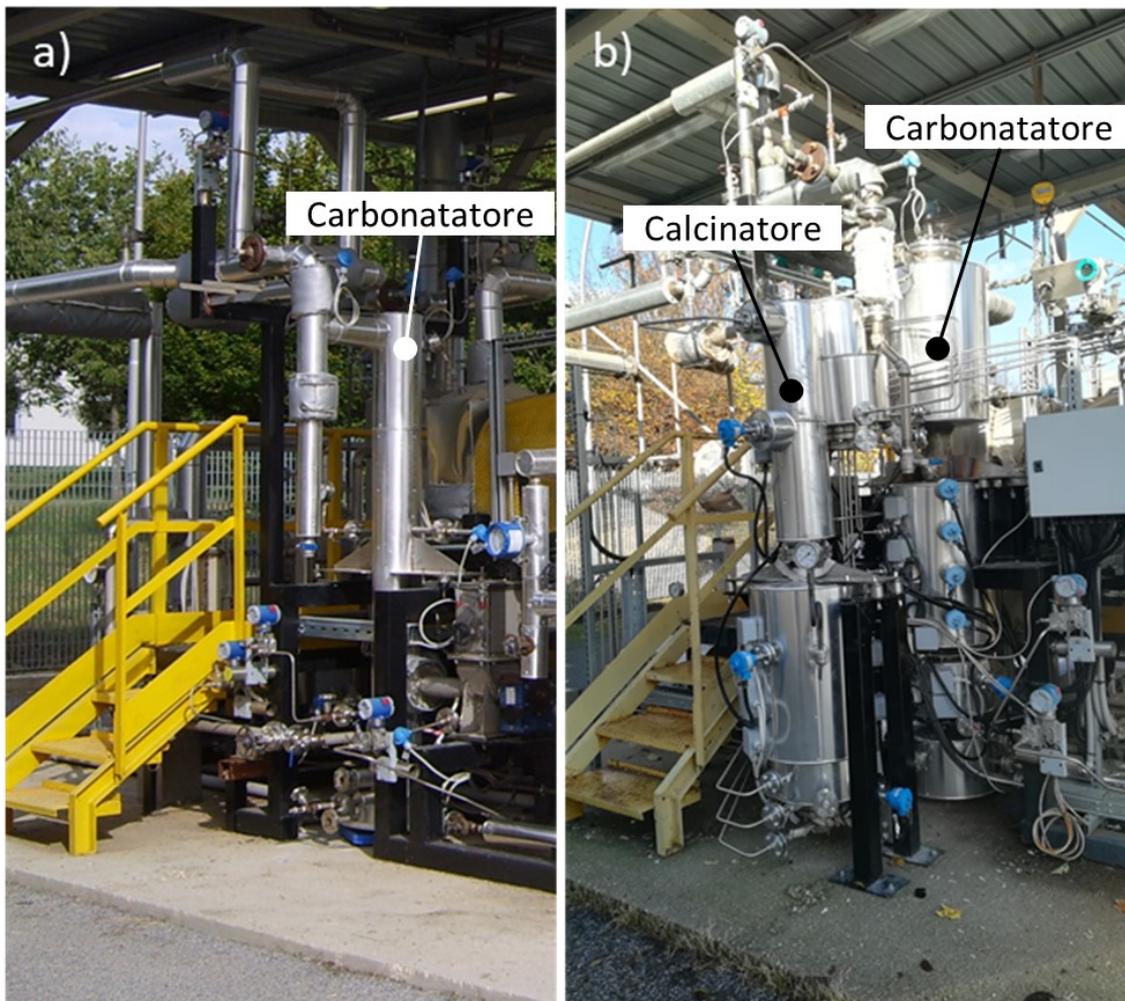


Figura 30 (a) Prima versione del banco prova composto dal solo carbonatore a letto fluido; (b) nuovo banco prova a doppio letto fluido DFB carbonatore / calcinatore

2.7 Sintesi di sorbenti e catalizzatori su larga scala per la produzione di H₂ da reforming del metano e da gassificazione di biomassa

Questa sezione riporta la sintesi per la produzione di granulati di sorbenti, catalizzatori appartenenti al gruppo B della mappa di Geldart (vedi Capitolo 1). I materiali sintetizzati sono:

- Sorbente: 40% CaO-60%Ca₁₂Al₁₄O₃₃;
- Sorbente: 40%CaO-60% CaZrO₃
- Catalizzatore: CaZrO₃ impregnato con il 10% in peso di Ni
- Sorbente: 80% CaO - 20% CaZrO₃
- Sistema combinato sorbente/catalizzatore: 80% CaO-20% CaZrO₃ impregnato con il 5% in peso di Ni
- Sistema combinato sorbente/catalizzatore: 30% CaO-70% Ca₁₂Al₁₄O₃₃ impregnato al 5% in peso di Ni
- Catalizzatore: Ca₁₂Al₁₄O₃₃ impregnato al 10% in peso di Ni;

Questi materiali sono stati prodotti attraverso granulatore industriale dalla Ditta Marion Technologies specializzata nella fornitura di materiali granulari utilizzati in ambiente industriale.

Sorbente: 40%CaO-60% Ca₁₂Al₁₄O₃₃

Il sorbente 40%CaO-60% Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sintetizzato con metodi idrotermali in impianti industriali. Sono stati prodotti due lotti di circa 3 kg. Le polveri 40%CaO-60%Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sono state sintetizzate attraverso le seguenti fasi: • Miscelazione di idrossidi di calcio e alluminio in acqua distillata • Affinamento in autoclave a 120°C per 3 ore • Centrifugazione della soluzione per eliminare l'acqua in eccesso, seguita da essiccamento

a 100° C durante la notte • Granulazione della polvere risultante in un granulatore industriale (*shear agglomerator*) tra 200 e 425 µm per il lotto 001 e tra 425 e 600 µm per il lotto 002, utilizzando alcol polivinilico come legante, seguito da essiccamento a 100°C per una notte • Calcinare a 1000°C per 1 ora in aria La qualità dei due lotti è stata controllata mediante caratterizzazione XRD e granulometria laser. Figura 31 e Figura 32 mostrano le analisi XRD e la distribuzione delle dimensioni delle particelle per i due lotti del sorbente 40%CaO-60% Ca₁₂Al₁₄O₃₃

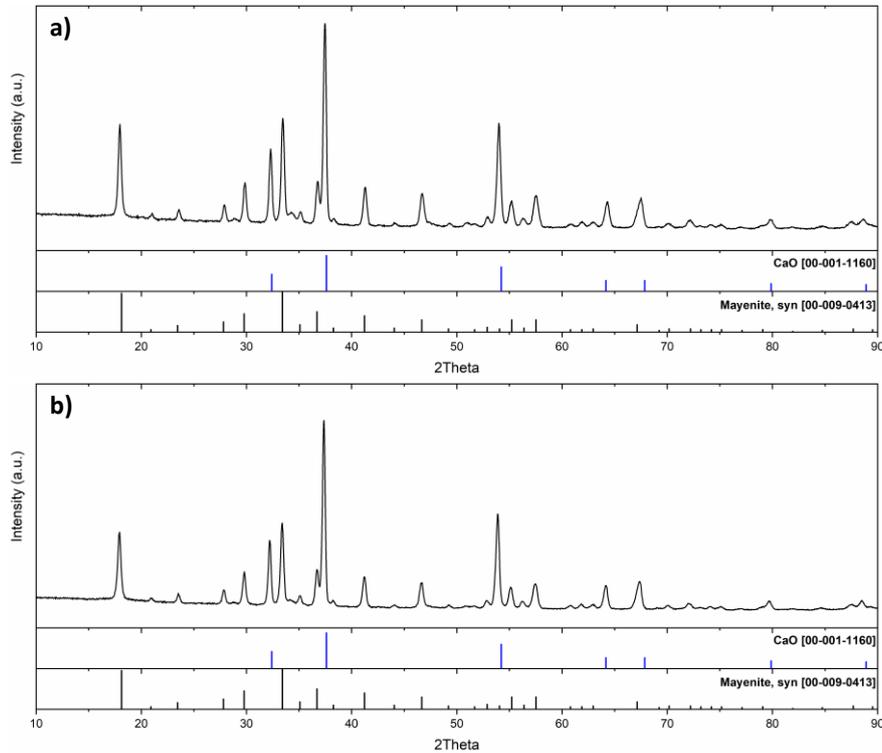


Figura 31 (a) Diffattogramma del lotto n.1 e n.2 del sorbente 40%CaO-60%Ca₁₂Al₁₄O₃₃. In entrambi casi si registra solo CaO e mayenite

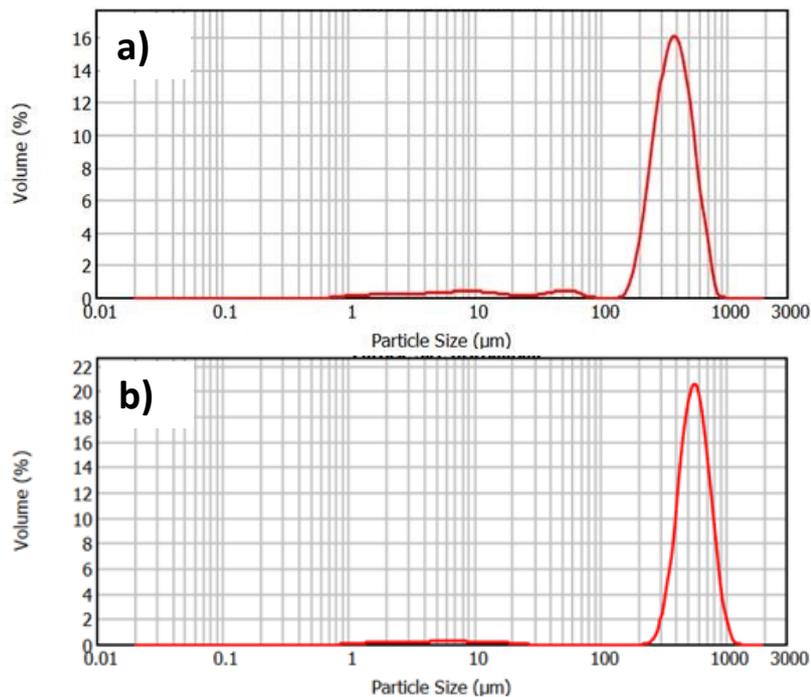


Figura 32 Distribuzione della dimensione delle particelle 40%CaO-60%Ca₁₂Al₁₄O₃₃ nel lotto 01 (a) e lotto 02 (b): la dimensione media è rispettivamente 370 e 550 micron

Sorbente: 40% CaO-60% CaZrO₃

La polvere di 40%CaO-60%CaZrO₃ è stata prodotta con un metodo industriale solido-solido. È stato prodotto un lotto di 1 kg. La polvere di 40%CaO-60% CaZrO₃ è stata sintetizzata attraverso le seguenti fasi: • miscelazione idrossido di calcio e ossido di zirconio per 1 ora • Granulazione della polvere risultante in un granulatore industriale (*shear agglomerator*) tra 355 e 850 μm, utilizzando alcol polivinilico come legante, seguito essiccando a 100°C per una notte • Calcinazione a 1300°C per 5 ore all'aria.

Il materiale granulato è stato caratterizzato mediante analisi XRD e granulometro laser. La Figura 33 mostra la caratterizzazione del materiale 40% CaO-60% CaZrO₃.

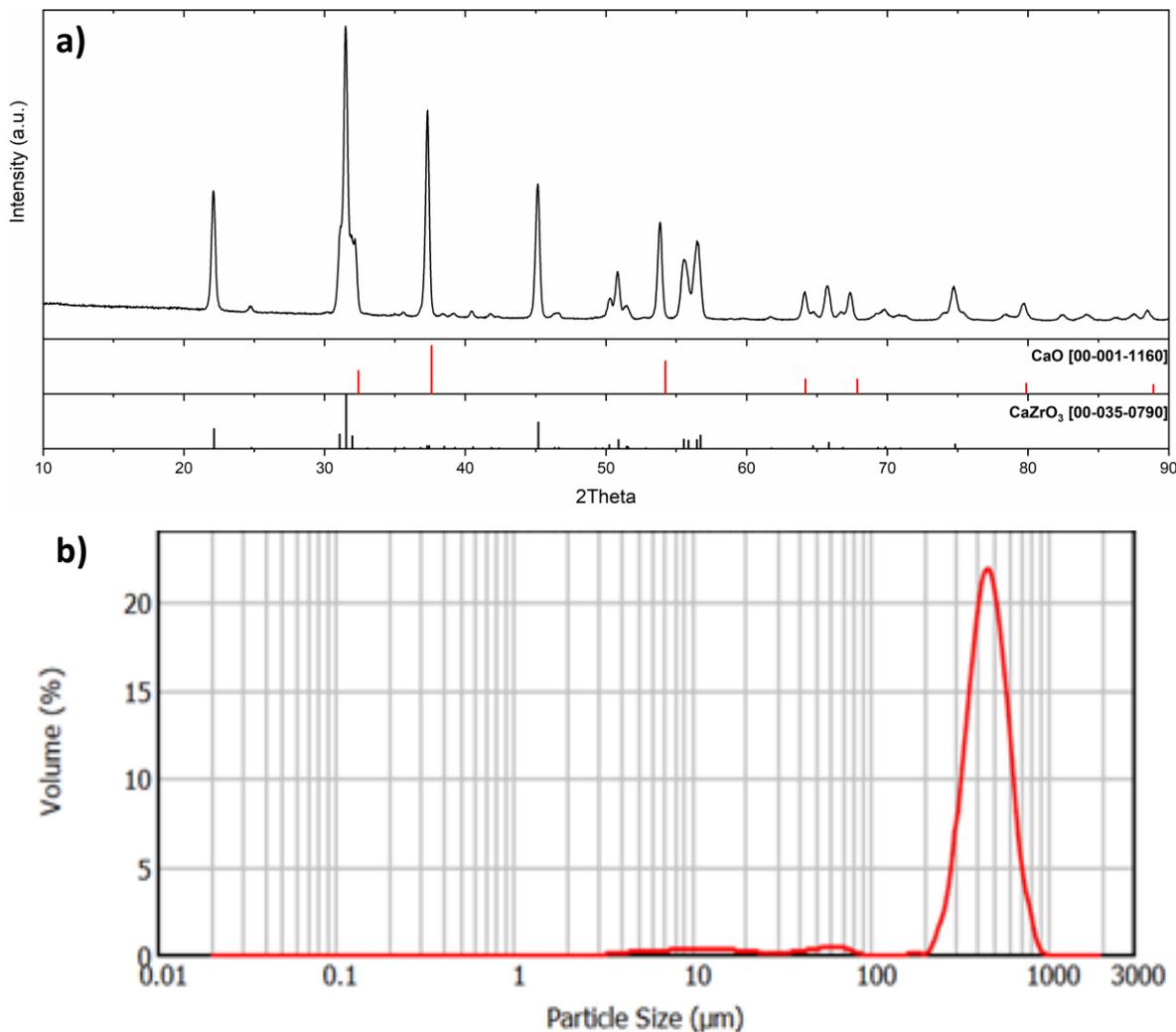


Figura 33 (a) analisi XRD del sorbente 40% CaO-60%CaZrO₃; (b) Distribuzione della dimensione delle particelle sorbente CaO-CaZrO₃. Dimensione media è circa 450 μm

Per i materiali elencati sotto si riporta la sola caratterizzazione XRD in Figura 34e Figura 35: tutti i campioni hanno una dimensione media di circa 500 micron (Gruppo B della mappa di Geldart).

Catalizzatore: CaZrO₃ impregnato con il 10% in peso di Ni

Nella prima fase, l'idrossido di calcio e l'ossido di zirconio sono stati miscelati in etanolo. Quindi, la soluzione è stata essiccata a 80°C. Il solido è stato frantumato e setacciato prima del trattamento termico a 1300°C per 8 ore. Dopo questo trattamento si ottiene la fase CaZrO₃. Quindi, la polvere è stata de-agglomerata in etanolo per ridurre la dimensione delle particelle. Dopo l'essiccazione, la frantumazione e la setacciatura, la polvere di CaZrO₃ è stata impregnata di Ni. L'impregnazione è stata eseguita con l'aggiunta della polvere in una soluzione di nitrato di nichel, sotto agitazione per 4 ore. Quindi, la soluzione è stata essiccata a 130°C e il solido è stato frantumato e setacciato. Questa polvere è stata quindi granulata in un granulatore industriale (*shear agglomerator*), utilizzando alcol polivinilico come legante, e setacciata. Infine i granuli sono stati

calcinati a 900°C per 4 ore per ottenere la polvere di CaZrO₃ impregnata con il 10% in peso. Ni. Alla fine, il prodotto è stato analizzato. L'XRD conferma solo la presenza delle fasi NiO e CaZrO₃. La dimensione delle particelle è stata misurata mediante granulometria laser ed è di circa 630 µm. La percentuale in peso di nichel è stata determinata mediante ICP ed è 9,6 ± 0,3%.

Sorbente: 80%CaO/20% CaZrO₃

Nella prima fase, l'idrossido di calcio e l'ossido di zirconio sono stati miscelati in etanolo. Quindi, la soluzione è stata essiccata a 80°C. Il solido è stato frantumato e setacciato prima del trattamento termico a 1300°C per 8 ore. Dopo questo trattamento si ottiene la fase CaZrO₃. Quindi, l'idrossido di calcio e l'ossido di zirconio di calcio sono stati miscelati e de-agglomerati in etanolo. Dopo l'essiccazione, la frantumazione e la setacciatura, la polvere di Ca(OH)₂-CaZrO₃ è stata granulata in un granulatore industriale (*shear agglomerator*), utilizzando alcol polivinilico come legante, e setacciata. Infine i granuli sono stati calcinati a 900°C per 4 ore per ottenere la polvere 80%CaO/20% CaZrO₃. Alla fine il prodotto è stato caratterizzato. L'XRD conferma solo la presenza delle fasi CaO e CaZrO₃. La dimensione delle particelle è stata misurata mediante granulometria laser ed è di circa 490 µm.

Sistema combinato sorbente/catalizzatore: 80%CaO/20%CaZrO₃ + 5%wt. Ni

Nella prima fase, l'idrossido di calcio e l'ossido di zirconio sono stati miscelati in etanolo. Quindi, la soluzione è stata essiccata a 80°C. Il solido è stato frantumato e setacciato prima del trattamento termico a 1300°C per 8 ore. Dopo questo trattamento si ottiene la fase CaZrO₃. Quindi, l'idrossido di calcio e l'ossido di zirconio di calcio sono stati miscelati e de-agglomerati in etanolo. Dopo l'essiccazione, la frantumazione e la setacciatura, la polvere di Ca(OH)₂-CaZrO₃ è stata impregnata di Ni. L'impregnazione è stata eseguita con l'aggiunta della polvere in una soluzione di nitrato di nichel sotto agitazione per 4 ore. Quindi, la soluzione è stata essiccata a 130°C e il solido è stato frantumato e setacciato. Questa polvere è stata quindi granulata in un granulatore industriale (*shear agglomerator*), utilizzando alcol polivinilico come legante, e setacciata. Infine i granuli sono stati calcinati a 900°C per 4 ore per ottenere la polvere 80%CaO/20%CaZrO₃ impregnata con 5% in peso di Ni. Alla fine il prodotto è stato caratterizzato. L'XRD conferma la presenza delle sole fasi NiO, CaO e CaZrO₃. La dimensione delle particelle è stata misurata mediante granulometro laser è circa 540 micron. La percentuale in peso è stato determinato tramite ICP ed è pari a 5.1%±0.2%

Sistema combinato sorbente/catalizzatore: 30%CaO-70%Ca₁₂Al₁₄O₃₃ + 5%wt. Ni

Nella prima fase, idrossido di calcio e idrossido di alluminio sono stati miscelati in acqua demineralizzata in autoclave a 120°C per 5 ore. Quindi, la soluzione è stata centrifugata. Dopo essiccazione a 100°C, frantumazione e setacciatura, la polvere di Ca(OH)₂-Hydrogarnet è stata impregnata con Ni. L'impregnazione è stata eseguita con l'aggiunta della polvere in una soluzione di nitrato di nichel che viene agitata per 4 ore. Quindi, la soluzione è stata essiccata a 130°C e il solido è stato frantumato e setacciato. Questa polvere è stata quindi granulata in un granulatore industriale (*shear agglomerator*), utilizzando alcol polivinilico come legante, e setacciata. Infine i granuli sono stati calcinati a 900°C per 4 ore per ottenere la polvere 30%CaO-70% Ca₁₂Al₁₄O₃₃ impregnata con 5% in peso di Ni. Alla fine, il prodotto è stato analizzato. L'XRD conferma la presenza delle sole fasi NiO, CaO e Ca₁₂Al₁₄O₃₃. La dimensione delle particelle è stata misurata mediante granulometria laser ed è di circa 470 µm. La percentuale in peso di nichel è stata determinata mediante ICP ed è 5,5 ± 0,2%.

Catalizzatore: 10% wt. Ni-Ca₁₂Al₁₄O₃₃

Nella prima fase, idrossido di calcio e idrossido di alluminio sono stati miscelati in acqua demineralizzata in autoclave a 120°C per 5 ore. Quindi, la soluzione è stata centrifugata. Dopo essiccazione a 100°C, frantumazione e setacciatura, la polvere è stata calcinata a 1300°C in 2 ore ottenendo la fase Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Quindi, la polvere è stata impregnata di Ni. L'impregnazione è stata eseguita con l'aggiunta della polvere in una soluzione di nitrato di nichel che viene agitata per 4 ore. Quindi, la soluzione è stata essiccata a 130°C e il solido è stato frantumato e setacciato. Questa polvere è stata quindi granulata in un granulatore industriale (*shear agglomerator*), utilizzando alcol polivinilico come legante, e setacciata. Infine i granuli così prodotti,

sono stati calcinati a 1200°C per 10 ore per ottenere la polvere di $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ impregnata con il 10% in peso Ni. Il prodotto è stato analizzato. L'XRD conferma la presenza delle fasi NiO e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. La dimensione delle particelle è stata misurata mediante granulometria laser ed è di circa 500 μm . La percentuale in peso di nichel è stata determinata mediante ICP e il risultato è $10,2 \pm 0,3\%$.

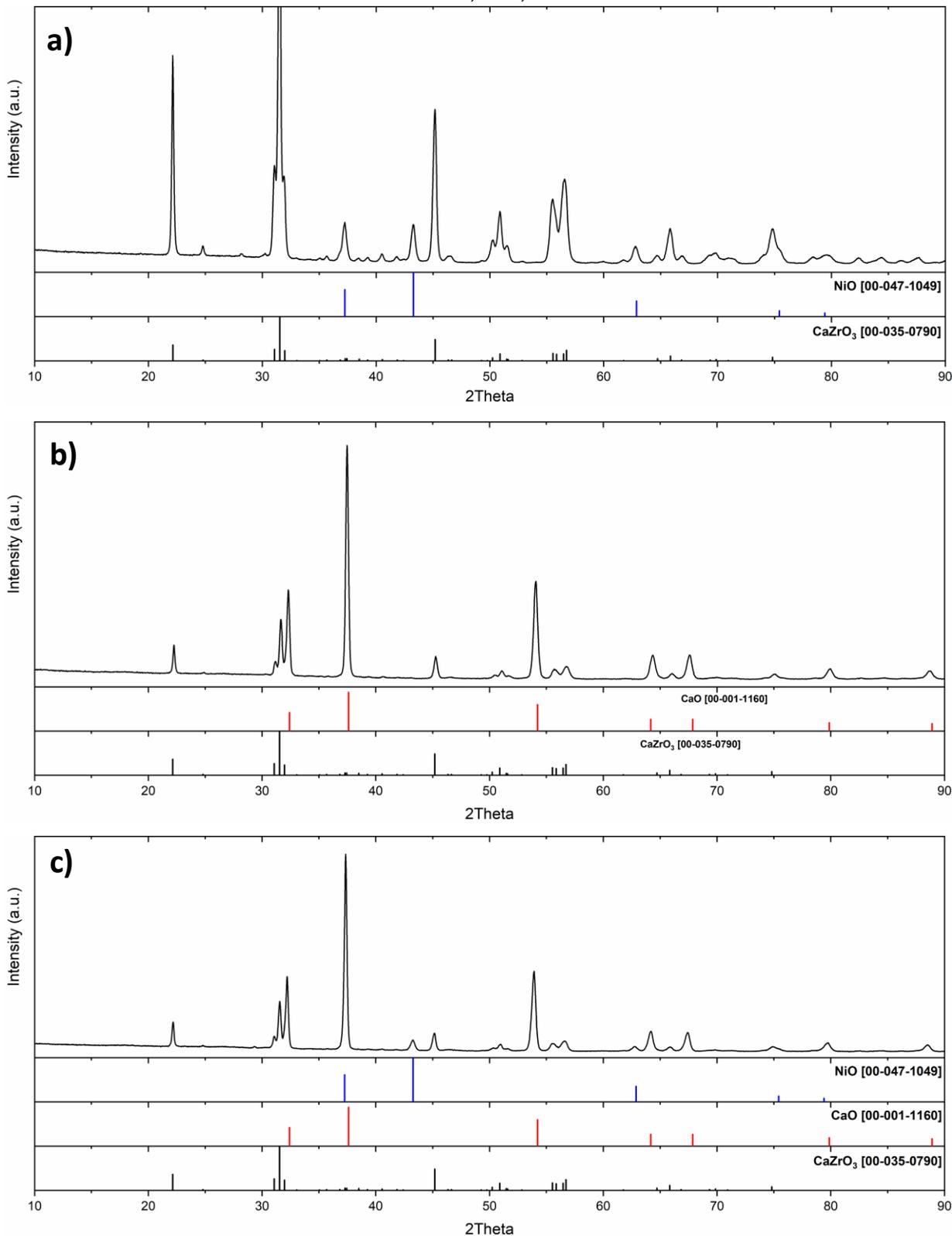


Figura 34 Difrattogramma di (a) Catalizzatore: CaZrO_3 impregnato con il 10% in peso di Ni; (b) Sorbente: 80% in peso di CaO / 20% in peso di CaZrO_3 ; (c) Sistema combinato sorbente/catalizzatore: 80% CaO-20% CaZrO_3 impregnato con il 5% in peso di Ni

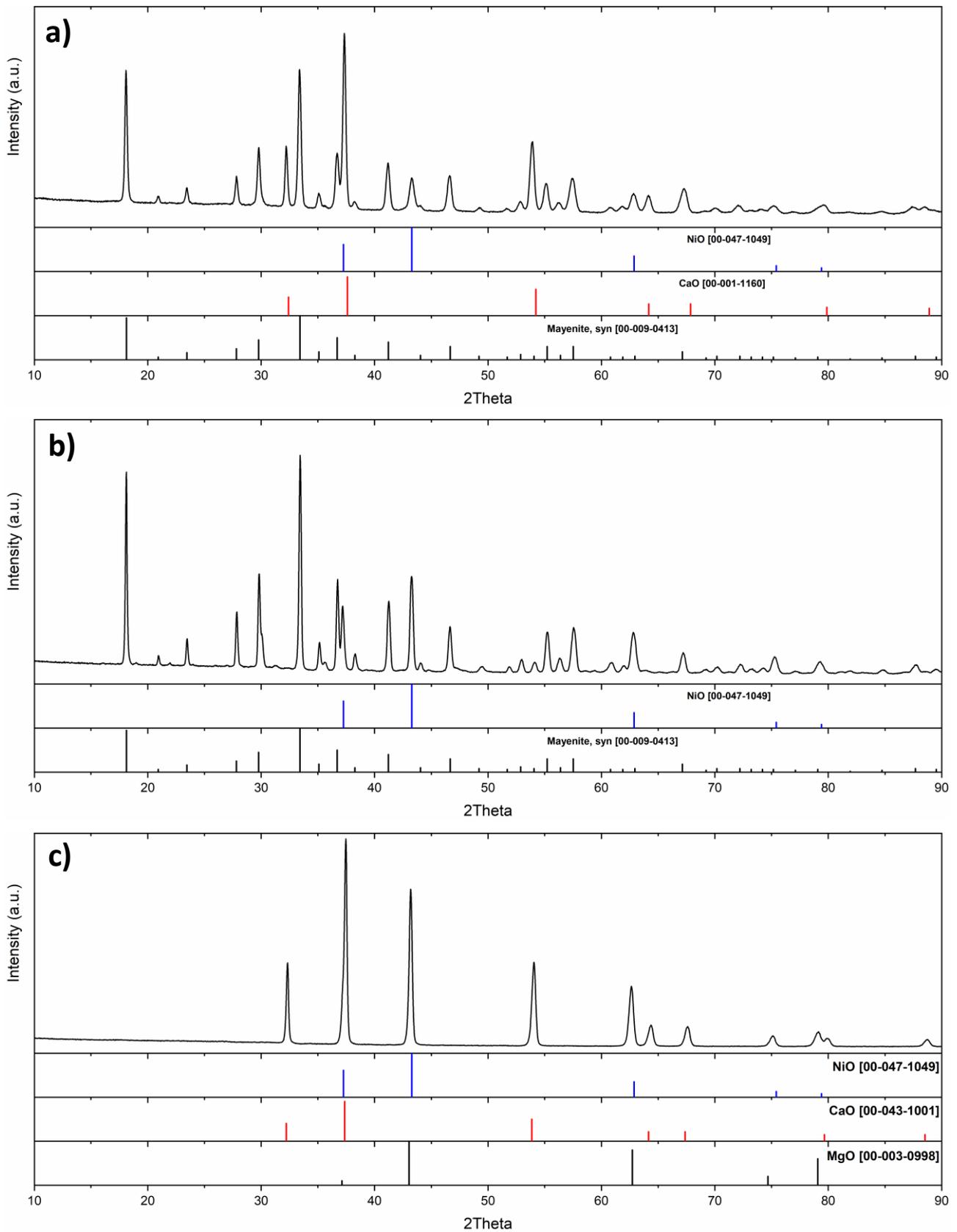


Figura 35 Diffratogramma di (a) Sistema combinato sorbente/catalizzatore: 30% CaO-70% $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ impregnato al 5% in peso di Ni; (b) Catalizzatore: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ impregnato al 10% in peso di Ni; (c) 15% Ni su dolomite calcinata.

2.7.1 Analizzatore termo gravimetrico (TGA)

Per studiare la variazione in peso del campione solido durante le reazioni di calcinazione al variare della temperatura e del tempo è stata impiegata la tecnica termo-gravimetrica. Lo strumento utilizzato è una bilancia termo-gravimetrica modello Mettler-Toledo TGA/DSC1 Star System, presente nel C.R. ENEA di Casaccia; il raffreddamento è eseguito tramite un criostato PolyScience modello 107A00647 tenuto ad una temperatura di 22 °C, con una fornace di 20 mm, Gas Controller GC200 Star System e sensore DSC HSS2. La bilancia permette di pesare campioni con una risoluzione di 0.1 µg. È dotato di una fornace orizzontale e di una bilancia; tale peculiarità permette di minimizzare le interferenze del flusso gassoso e degli scambi termici sulla misura termo-gravimetrica. La temperatura del campione è rilevata mediante un sensore di campionamento della temperatura costituito da una termocoppia di tipo R (Platino – 13% rodio (+) contro platino (-) (1480°C)), posizionata sotto il piatto di pesata della bilancia, che rileva scostamenti termici di +/- 0.25K dalla temperatura ambiente fino a 1600°C. È quindi possibile monitorare durante le prove lo scambio termico tra campione e flusso di gas che si attua a causa di fenomeni reattivi o di cambiamento di fase. La camera di reazione della TGA è mantenuto permanentemente sotto un flusso di N₂ di 30 ml/min. Sono stati utilizzati per le prove sperimentali crogioli di allumina da 30 µL ed un flusso in fornace di azoto e/o anidride carbonica. Il campione è inserito all'interno del crogiolo di allumina prima di essere pesato in una bilancia di precisione. Una volta raggiunta la quantità desiderata, il crogiolo è introdotto nella camera di reazione. Attraverso il computer asservito alla bilancia sono inviati alla camera di reazione tutti i parametri della prova. Il metodo usato per la misura della capacità sorbente è riportata nella seguente tabella. Per il calcolo della composizione gassosa in camera di reazione si consideri una corrente continua di N₂ della portata di 30 ml/min.

Tabella 10 Metodo implementato in TGA per lo studio della stabilità chimica dei materiali granulari

Segmento1	Segmento4
Temperature : 30,00 °C	Start temp : 1000,00 °C
Duration : 10,00 min	End temp : 650,00 °C
Gas : N ₂ , 7 ml/min	Heatingrate : -10,00 K/min
	Gas : N ₂ , 7 ml/min
Segmento2	
Start temp : 30,00 °C	Segmento5
End temp : 1000,00 °C	Temperature : 650,00 °C
Heatingrate : 5,00 K/min	Duration : 30,00 min
Gas : N ₂ , 7 ml/min	Gas : CO ₂ , 7 ml/min
Segmento3	Segmento6
Temperature : 1000,00 °C	Start temp : 650,00 °C
Duration : 10,00 min	End temp : 900,00 °C
Gas : N ₂ , 7 ml/min	Heatingrate : 10,00 K/min
	Gas : N ₂ , 7 ml/min
Segmento7	
Temperature : 900,00 °C	
Duration : 10,00 min	
Gas : (calcinazione mild) N ₂ 7 ml/min o (calcinazione severa)CO ₂ 30 ml/min	

È stato studiato il comportamento del materiale sorbente: 40%CaO-60% Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 40% CaO-60% CaZrO₃ in condizioni di calcinazione *mild* o severa. Nel primo caso, la calcinazione (segmento 7 del metodo mostrato in Tabella 10) viene caratterizzata da un'atmosfera di solo N₂ mentre nel caso di condizione severa il campione viene avvolto da un'atmosfera composta da 81% di CO₂ e 19% N₂.

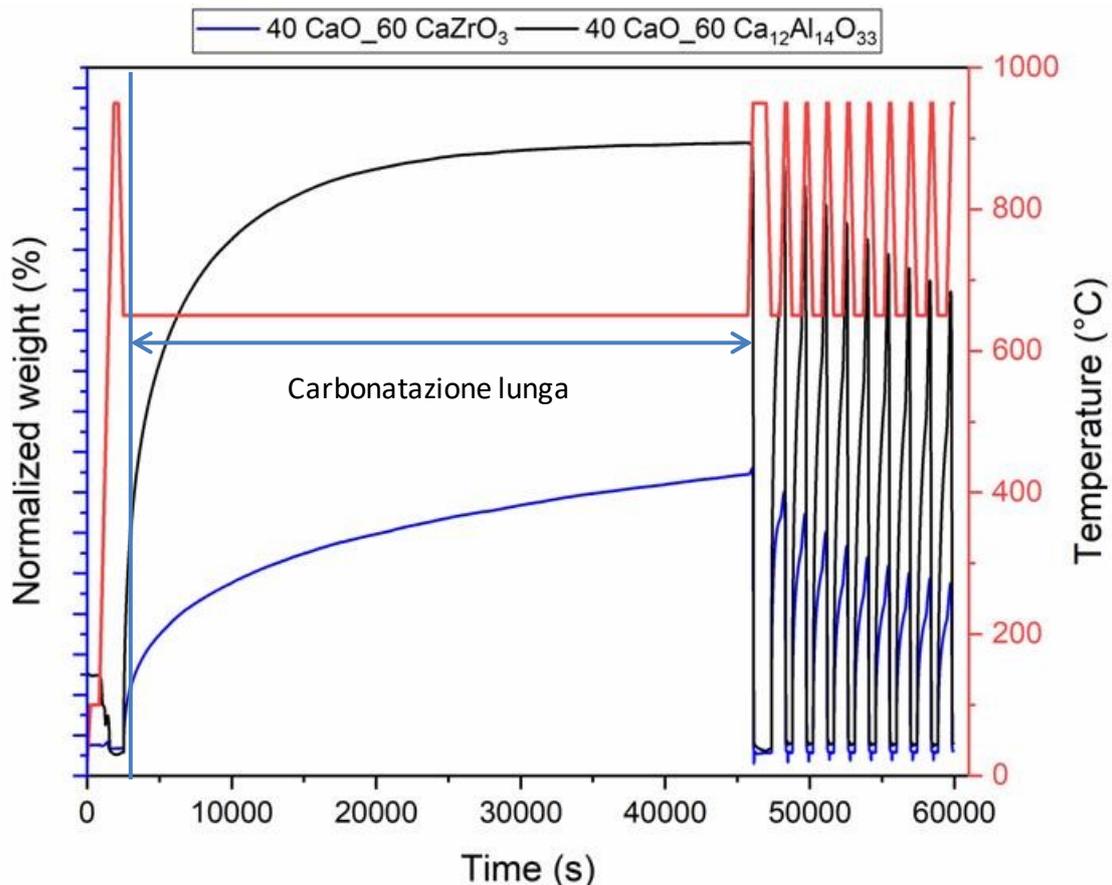


Figura 36 Confronto del sorbente 40%CaO60%CaZrO₃ e 40%CaO60%Ca₁₂Al₁₄O₃₃ pretrattati con un processo di lunga carbonatazione.

La Figura 36 confronta il termogramma dei sorbenti 40%CaO-60% CaZrO₃ e 40%CaO-60% Ca₁₂Al₁₄O₃₃ quando sottoposti a un pretrattamento di lunga carbonatazione. Concluso tale pretrattamento i campioni vengono avviati ad un processo ciclico di cattura di CO₂ e rigenerazione del materiale esausto. Il processo di lunga carbonatazione consiste nel sottoporre per più di 10 ore a 650 °C, il campione ad una atmosfera composta da più di 80% di CO₂ (il resto dell'atmosfera è composta da N₂). Il sorbente 40%CaO60% Ca₁₂Al₁₄O₃₃ mostra un termogramma che raggiunge una condizione stazionaria di *plateau*. Il lungo periodo di carbonatazione ha permesso il CO₂ di raggiungere il cuore della particella, diffondere attraverso il guscio di carbonato di calcio e reagire con l'ossido di calcio ivi presente. Il sorbente supportato da perovskite (i.e. CaZrO₃), invece, mostra un termogramma che istante per istante risulta inferiore a quello del primo sorbente. Nonostante la quantità di ossido di calcio sia uguale per i due campioni, il materiale 40%CaO-60%CaZrO₃ mostra prestazioni inferiori a quelle del CaO supportato da mayenite (i.e. Ca₁₂Al₁₄O₃₃). Questo è probabilmente dovuto alla diversa sintesi con cui i due materiali sono stati sintetizzati: un processo solido-solido per il primo sorbente supportato da perovskite, un processo idrotermale per il secondo supportato da alluminato di calcio. La sintesi solido-solido potrebbe favorire una dispersione non uniforme la fase sorbente (i.e. CaO) che verrebbe quindi inglobata dal supporto. Tale ipotesi sembrerebbe essere confermata dall'aumento di massa che il campione supportato da zirconato di calcio comunque mostra in lunga carbonatazione. Probabilmente il CO₂ durante tale pretrattamento diffonde lentamente attraverso uno strato sia di CaCO₃ che di CaZrO₃ rallentando quindi la diffusione di questo gas. Una volta superati tali strati, il CO₂ reagisce con i diversi grani di CaO presenti nella parte più interna della particella di sorbente. La sintesi idrotermale sembra invece favorire una buona distribuzione dei grani di CaO in tutto il volume della particella. Questo fenomeno potrebbe spiegare la maggiore massa acquisita dal campione sintetizzato con questo processo a parità di CaO presente. Inoltre il raggiungimento del *plateau* nella fase conclusiva della lunga carbonatazione potrebbe suggerire che la maggior parte dell'ossido di calcio libero ha reagito con il CO₂ formando CaCO₃. Conclusasi la fase di pretrattamento il campione viene avviato a cicli di cattura di CO₂ e successiva rigenerazione del materiale. La

Figura 37(a) mostra il comportamento di entrambi i sorbenti in condizioni di rigenerazione *mild*. Anche questo grafico conferma le prestazioni superiori del materiale CaO supportato da mayenite rispetto al CaO supportato da perovskite.

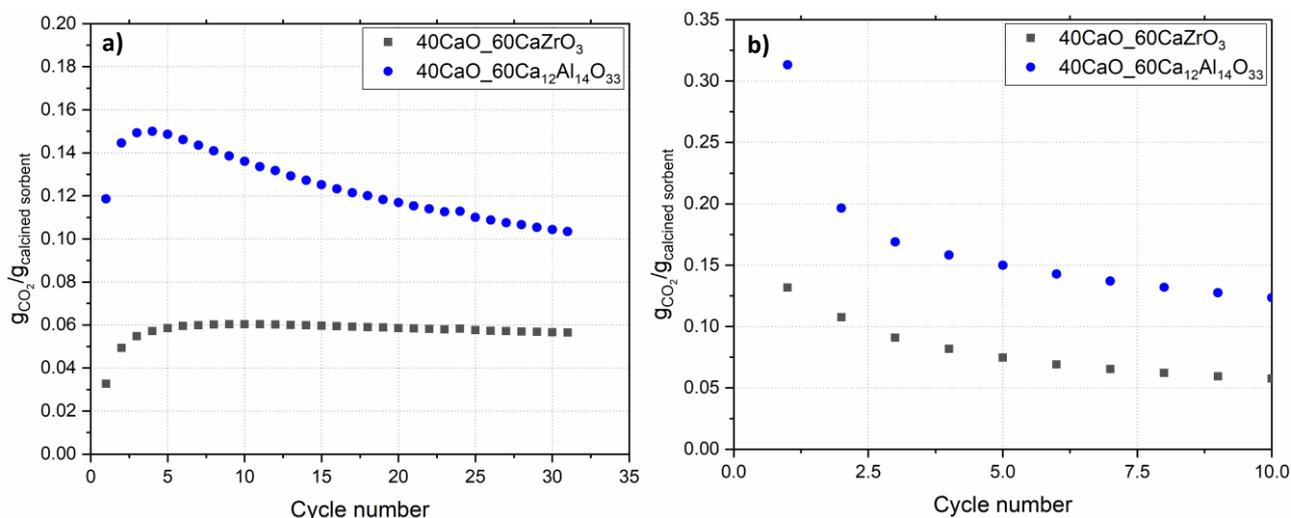


Figura 37 Capacità sorbente dei materiali 40%CaO-60% (a) condizioni mild (b) condizioni severe dopo pretrattamento in lunga carbonatazione

È interessante notare come i campioni, a fronte di un aumento del numero dei cicli, la quantità di CO₂ catturata cresce nei primi quattro cicli. È probabile che durante questo processo avvengono due diversi fenomeni competitivi: formazione e decomposizione dello strato di CaCO₃ e diffusione ionica nella struttura cristallina. Quest'ultimo fenomeno porterebbe alla formazione di un reticolo cristallino più stabile ma senza effetti significativi sulla morfologia delle particelle e sulle corrispondenti conversioni di carbonatazione. La diffusione di CO₂ all'interno della particella avviene durante la formazione di grani di CaCO₃ (i.e. carbonatazione del CaO) e durante la rigenerazione del sorbente ad alta temperatura (i.e. calcinazione del CaCO₃). La diffusione di anidride carbonica, quindi ha effetti sulla microstruttura del sorbente (e.g. sinterizzazione, chiusura dei micro pori, riduzione della capacità sorbente). Quindi, molto probabilmente durante i primi quattro cicli di Figura 37(a) si verifica una competizione tra la diffusione ionica nel reticolo cristallino ed il moto d'insieme di CO₂ portando alla formazione di due tipi di micro strutture: una struttura interna presente nel cuore della particella non reagita e una struttura esterna sottoposta a cicli di carbonatazione/calcinazione. La maggiore resistenza alla sinterizzazione della struttura interna potrebbe avere la funzione di supporto della struttura esterna che da un lato permette la diffusione di CO₂ in tutta la parte interna dall'altro, invece potrebbe essere sottoposta a sinterizzazione. Ciò suggerirebbe che nei primi cicli il CaO nella parte interna della particella non è completamente disponibile per la cattura di CO₂ a causa della chiusura dei pori che si verifica durante il chemi-sorbimento di CO₂ (volume molare di CaCO₃ doppio rispetto a quello di CaO). Durante la successiva calcinazione il CaCO₃ è completamente decomposto e il CaO appena formato può reagire completamente con il CO₂ nel successivo ciclo di carbonatazione. All'aumentare del numero di cicli, cresce il grado di sinterizzazione delle particelle portando a: (i) un declino nelle prestazioni del materiale 40%CaO-60% Ca₁₂Al₁₄O₃₃ una volta raggiunto il valore massimo di circa 0.15 gCO₂/g_{sorb}; (ii) un plateau a 0.06 gCO₂/g_{sorb} nel caso del materiale 40%CaO-60% CaZrO₃. La Figura 37(a) confronta, invece, il comportamento dei due sorbenti pretrattati con lunga carbonatazione e sottoposti a condizione severa di calcinazione. In questo caso, la calcinazione avviene in atmosfera prevalentemente composta da CO₂ (81% v/v). Contrariamente a quanto avviene nel test di cattura con rigenerazione *mild*, non si registra, alcun aumento della cattura di CO₂ all'aumentare dei cicli. L'assorbimento di CO₂ diminuisce fin dai primi cicli del test, dovuto molto probabilmente all'elevato grado di sinterizzazione che il CO₂ potrebbe favorire alle alte temperatura durante la rigenerazione dei campioni. Anche in questo caso il sistema sorbente sintetizzato mediante processo idrotermale mostra prestazioni superiori a quello ottenuto con reazione solido-solido. È interessante notare come nonostante i due sistemi potrebbe essere sottoposti a sinterizzazione, le prestazioni risultano comunque superiori al caso *mild*. Molto probabilmente questo fenomeno è dovuto al

pretrattamento della lunga carbonatazione. Durante questo processo termochimico il CO_2 diffonde all'interno della particella e, grazie alla prolungata stasi, riesce a raggiungere la parte centrale della particella favorendo quindi un elevato grado di carbonatazione del sistema sorbente. Concluso tale processo e avviato il materiale alla prima rigenerazione del ciclo di cattura, le particelle vengono sottoposte a calcinazione, il carbonato di calcio si decompone formando ossido di calcio liberando il CO_2 . Durante questa prima calcinazione, si potrebbero quindi formare fratture all'interno delle particelle che favoriscono la diffusione di CO_2 in un volume poroso maggiore aumentando quindi la quantità catturata di questo gas nel successivo ciclo di carbonatazione.

2.7.2 Produzione di H_2 da reforming del metano intensificata dalla cattura di CO_2 (*Sorption Enhanced Steam Methane Reforming*)

In questa sezione si riportano i risultati raccolti nel micro reattore utilizzato nell'annualità precedente per la produzione di H_2 da reforming del metano. Tale banco consiste di un reattore tubolare al quarzo corredato da forno e gas cromatografo per la misurazione della composizione del gas prodotto. Il processo analizzato è la produzione di H_2 intensificata da cattura di CO_2 (*Sorption Enhanced Steam Methane Reforming, SER*). Constatata la buona prestazione del sorbente 40%CaO-60% $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ riportata nelle prove sperimentali in TGA, in questo test è stato utilizzato un sistema combinato sorbente/catalitico composto da 12 grammi di questo materiale e 12 grammi del catalizzatore 10% Ni/Mayenite (Figura 35(b)). Prima di avviare la prova SER, il sistema combinato dei due materiali è stato scaldato a 750°C in azoto (90%) e idrogeno (10%) e ivi lasciato per 30 minuti per favorire la riduzione del NiO in Ni. Conclusa questa fase, il campione viene testato nelle condizioni di SER ad una temperatura di 650°C e alla camera di reazione viene alimentata una miscela composta da $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ in rapporto 4:1 per 60 minuti. Durante questo lasso di tempo si assiste alla produzione di un gas con un contenuto di H_2 su base secca superiore all'80%. Gli ultimi trenta minuti del test sono segnati da una continua riduzione dell'idrogeno prodotto.

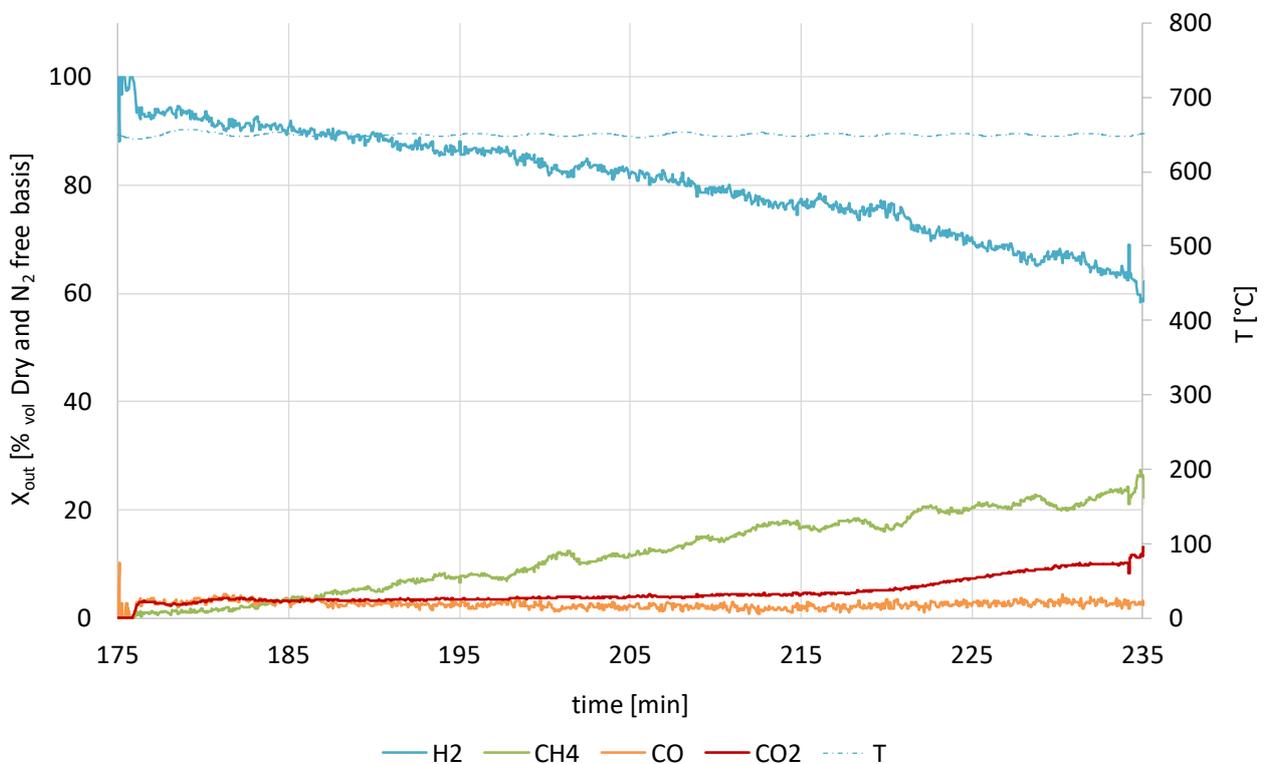


Figura 38 Composizione del gas prodotto da un processo SE-SMR con un sistema sorbente-catalizzatore: 40% CaO-60% $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e 10% Ni/Mayenite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

Completato il processo SE-SMR, il campione viene quindi avviato a calcinazione aumentando la temperatura del reattore ad un valore tale (850°C) da poter decomporre il CaCO_3 in CaO liberando il CO_2 precedentemente catturato. Raggiunta tale temperatura il campione vi permane fino a completa rigenerazione. Come si nota

in Figura 39, durante la calcinazione la CO₂ cresce a fronte di un aumento della temperatura per poi diminuire una volta raggiunto un massimo. Integrando tale picco è stata calcolata la quantità di CO₂ rilasciata e quindi catturata nel ciclo precedente. Tale valore è circa 1,77 g, che corrisponde al 50% della CO₂ che l'ossido di calcio contenuto nel sorbente potrebbe teoricamente catturare.

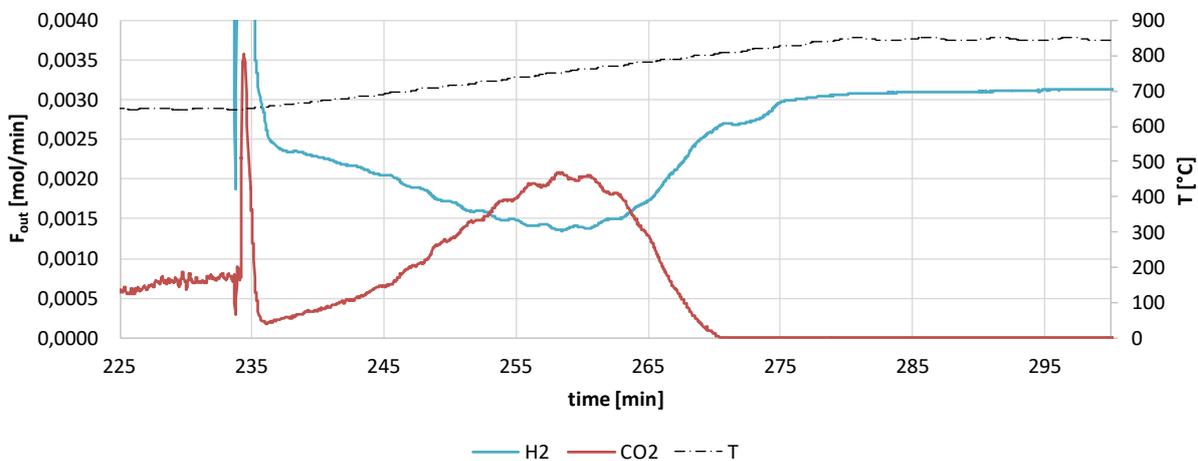


Figura 39 Profilo di CO₂ liberato durante la rigenerazione dal sistema sorbente/catalizzatore: 40% CaO-60%Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e 10% Ni/Mayenite Ca₁₂Al₁₄O₃₃

Il processo SE-SMR è stato replicato per un sistema sorbente catalizzatore composto da dolomite calcinata (i.e. CaO ed MgO) su cui viene depositato un carico di nickel del 10% (Figura 35(c)). Purtroppo in questo caso come riportato in Figura 40(a), la percentuale di H₂ crolla al di sotto dell'80 % già nei primi due minuti della prova. Questa bassa produzione di H₂ è dovuta probabilmente al ricoprimento dei grani di CaO in fase di deposizione del catalizzatore. Questo comunque conferma l'effetto positivo della cattura di CO₂ nella produzione di H₂ ad una temperatura più bassa (650°C) rispetto a quella utilizzati correntemente nell'industria petrolchimica (>850 °C).

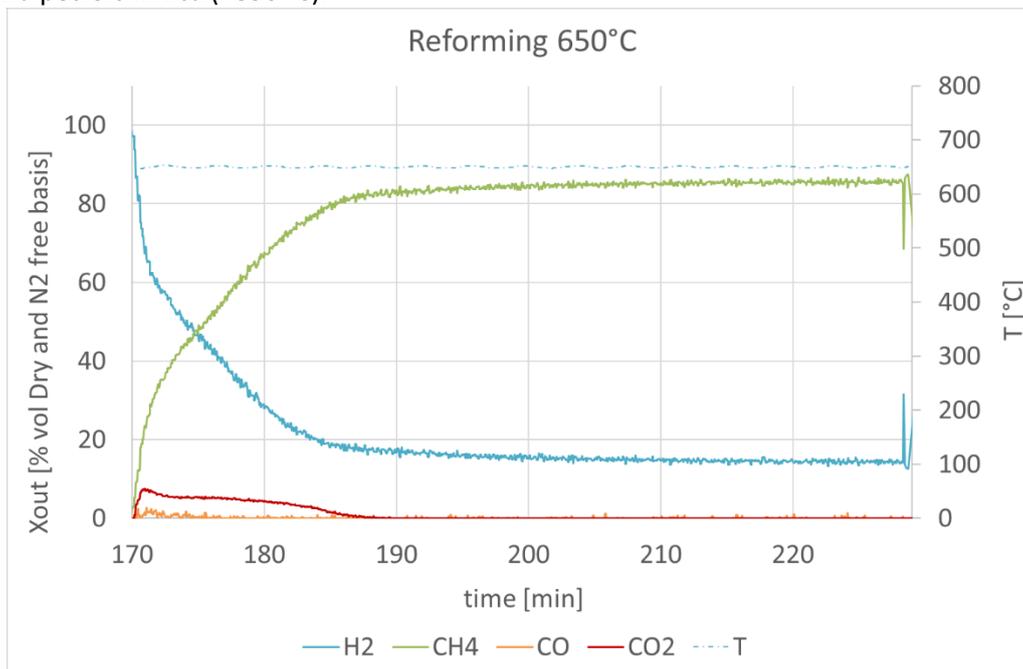


Figura 40(a) Composizione del gas prodotto da un processo SE-SMR con un sistema sorbente-catalizzatore: 10% Ni/dolomite calcinata

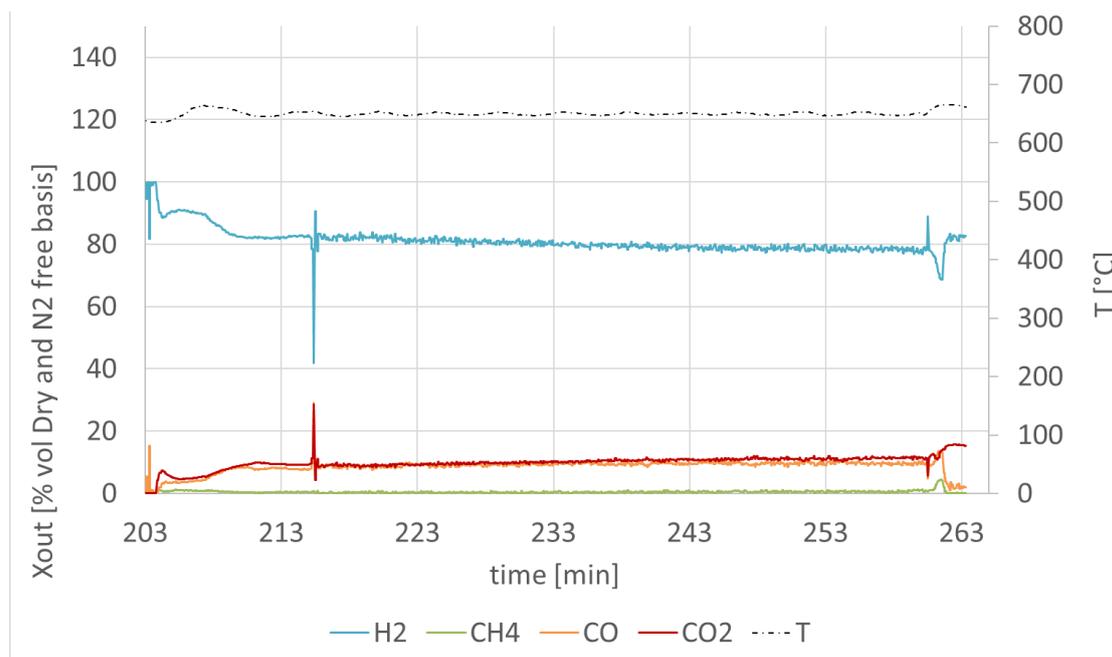


Figura 41(b) Composizione del gas prodotto da un processo SE-SMR con un sistema sorbente-catalizzatore: 10% Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 40% CaO-60% CaZrO₃

Il processo di produzione intensificata SE-SMR è stato infine replicato anche per un sistema composto da sorbente 40% in peso di CaO/60% in peso di CaZrO₃ (vedi Figura 33) e catalizzatore Ca₁₂Al₁₄O₃₃ impregnato al 10% in peso di Ni (Figura 35(b)). Le condizioni adottate sono quelle per il sistema 40% CaO-60%Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e 10% Ni/Mayenite Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (vedi Figura 38). In questo caso come mostra la Figura 40(b) la percentuale di H₂ è rimasta stabile ad un valore di circa 80 %.

2.7.3 Produzione di H₂ da gassificazione della biomassa intensificata dalla cattura di CO₂ (Sorption Enhanced Gasification, SEG)

In questa sezione viene riportato i risultati di una campagna sperimentale su un processo di gassificazione con cattura della CO₂ (*Sorption Enhanced Gasification*: SEG). Il test è stato condotto su un banco prova (Valchiria) già esistente nel centro ricerche Casaccia di ENEA (vedi Figura 42) e facente parte della più ampia infrastruttura di Ricerca ZECOMIX. L'elemento principale di tale banco prova è un gassificatore a tamburo rotante. Tale reattore ha un diametro di circa 120 mm e una lunghezza totale 1000 mm. Nella testata di carico è stata montata la corona che ne determina la rotazione realizzata mediante un motore elettrico controllato da *inverter*, che permetterà una variazione di rotazione oscillante da 1 a 10 giri al minuto. Questo parametro, accoppiato all'inclinazione del tamburo daranno origine ad uno dei parametri più importanti del processo di gassificazione: il tempo di permanenza del solido. A tal proposito il tamburo rotante è stato fissato su una struttura che ne consente inclinazione da un minimo di 0° a un massimo di 7°: questo dipende dalle necessità operative e delle caratteristiche fisiche e morfologiche del materiale da gassificare. Al fine di migliorare lo scambio termico e il miscelamento tra l'agente gassificante e la biomassa, il tamburo è stato munito da una serie di alettature longitudinali saldate sulla propria superficie interna. Il tamburo è riscaldato tramite tre coppie di semi-gusci elettrici della potenza complessiva di 12 kW. Ogni coppia di semi-gusci è controllata da un termoregolatore e da una termocoppia posta in prossimità del tamburo in corrispondenza dei semi-gusci. I semi-gusci consentono di raggiungere temperature di circa 1200°C. La coclea per il convogliamento della biomassa dalla tramoggia al gassificatore è realizzata in AISI 316 ed è azionata da un motoriduttore elettrico provvisto di *inverter* per il controllo della velocità e di conseguenza della portata di alimento al gassificatore che varia da 5 a 75 g/min. La posizione della coclea è inclinata rispetto al gassificatore al fine di realizzare una tenuta meccanica verso la tramoggia di carico con il materiale presente nel condotto. I sistemi ausiliari a corredo del gassificatore sono:

- sistema di monitoraggio della temperatura del mantello del reattore tramite termocoppie controllate in remoto ;
- torcia per lo smaltimento del syngas prodotto;
- sistema di alimentazione dei gas tecnici: azoto, ossigeno, aria compressa, metano, e un sistema di rilevazione tramite gas cromatografo
- caldaia per la produzione di vapore come agente gassificante, munita di barometro e misuratore di portata.

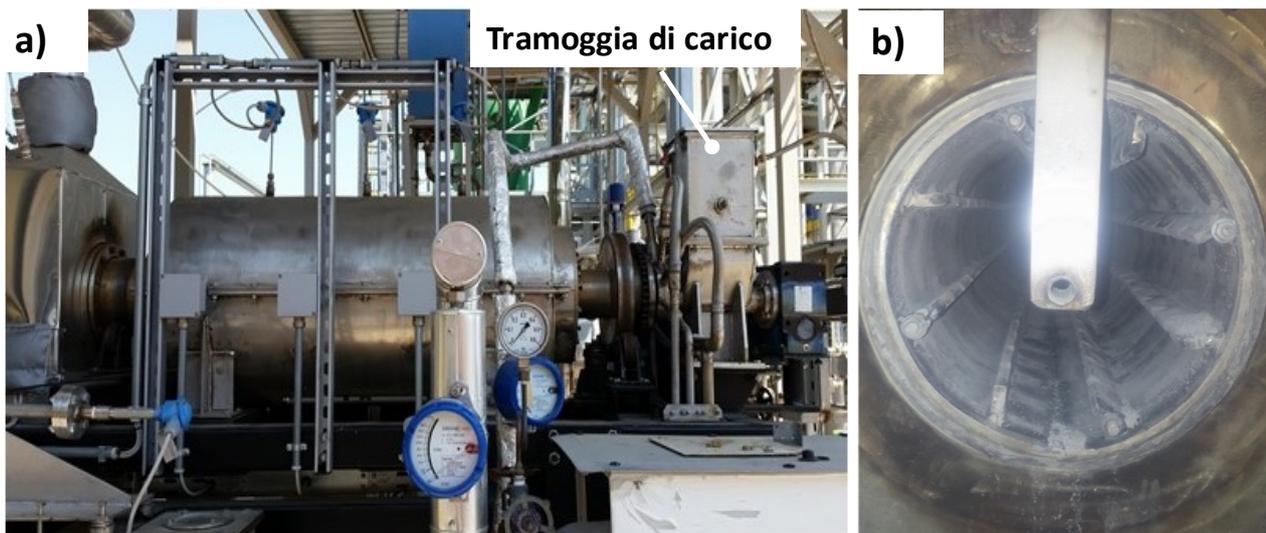


Figura 42 (a) Gassificatore di biomassa a tamburo rotante, (b) superficie interna del reattore con il sistema di alettature longitudinali

Il test di gassificazione SEG è stato effettuato nel reattore a tamburo rotante, appena descritto, alimentato da biomassa sansa di olive, vapore come agente di gassificazione e dolomite calcinata come sorbente di CO₂. A causa della maggiore taglia del tamburo rotante superiore al micro reattore da laboratorio, è stata utilizzata dolomite di origine naturale della quale si possiedono campioni di quantità idonea. In particolare, è stato utilizzato un campione di circa 10 chilogrammi preventivamente caricato nel reattore a tamburo rotante per effettuarne la calcinazione alla temperatura di circa 900°C, con un flusso di N₂ inizialmente pari a 8 NI/min. Sia la calcinazione della dolomite che il test di SEG sono stati effettuati con inclinazione nulla del tamburo, mantenendo quindi la posizione orizzontale che impedisce lo scarico del materiale interno, garantendo quindi il maggiore tempo di residenza all'interno del reattore. La composizione in uscita dal reattore durante la calcinazione di dolomite è stata analizzata con un micro-GC Varian 490 con campionamenti ogni 5 minuti circa; i risultati sono riportati in Figura 43.

Dal grafico è possibile notare che durante la prima fase di calcinazione il gas in uscita dal tamburo ha un contenuto di CO₂ pari a circa 45%, dovuto al rilascio di CO₂ da parte della dolomite. Successivamente (circa alle 12:20) il contenuto di CO₂ è diminuito, probabilmente a causa di un minore grado di avanzamento della reazione di calcinazione, ed è rimasto stabile a valori di circa 23%. A causa di un probabile ingresso di aria nel sistema di campionamento la strumentazione analitica rileva la presenza di O₂ (circa 8%). L'infiltrazione d'aria è stata successivamente individuata ed eliminata: come mostra la Figura 43.

Dalle ore 14:10 la presenza di O₂ nella composizione del gas risulta nulla; contestualmente è stato aumentato il flusso di N₂ per raffreddare il reattore e portarlo alla temperatura operativa di 650 °C. Le principali condizioni operative impostate per il test di SEG sono riportate in Tabella 11.

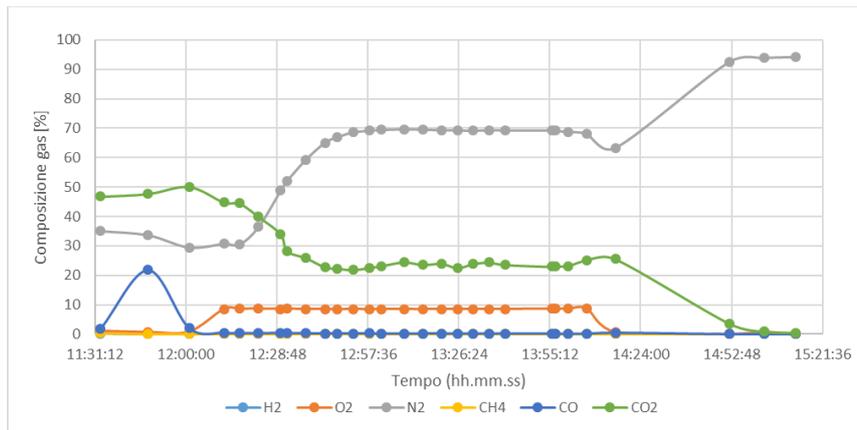


Figura 43 Composizione dei gas in uscita dal reattore durante la calcinazione di dolomite

Tabella 11 Condizioni operative per il test SEG

Tipologia di biomassa	Sansa di olive
Biomassa (kg/h)	1
Vapore (kg/h)	1
S/B	1
N ₂ (NI/min)	8
Dolomite (kg)	10
Temperatura (°C)	650
Rotazione tamburo (Hz)	30

Una parte del gas prodotto è stata campionata in uscita dal reattore a tamburo rotante attraverso un circuito che comprende: un filtro con lana di quarzo per il particolato, una serie di gorgogliatori in vetro contenenti isopropanolo e mantenuti a circa -10°C per fare da trappola di condensazione dei tar e del vapore residuo del processo, una pompa da vuoto per aspirare il gas attraverso il circuito, ed un flussimetro per la misura della portata del gas campionato (impostata a circa 6 NI/min). La composizione del gas è stata analizzata con il micro-GC durante tutto il test ma, a causa di ulteriori problematiche legate alle infiltrazioni d'aria nel sistema di campionamento, non è stato possibile registrare la composizione durante i primi 40 minuti del test. Nella Figura 44 si riporta la composizione su base secca e N₂-free del gas misurata dal minuto 40, fino alla fine del test.

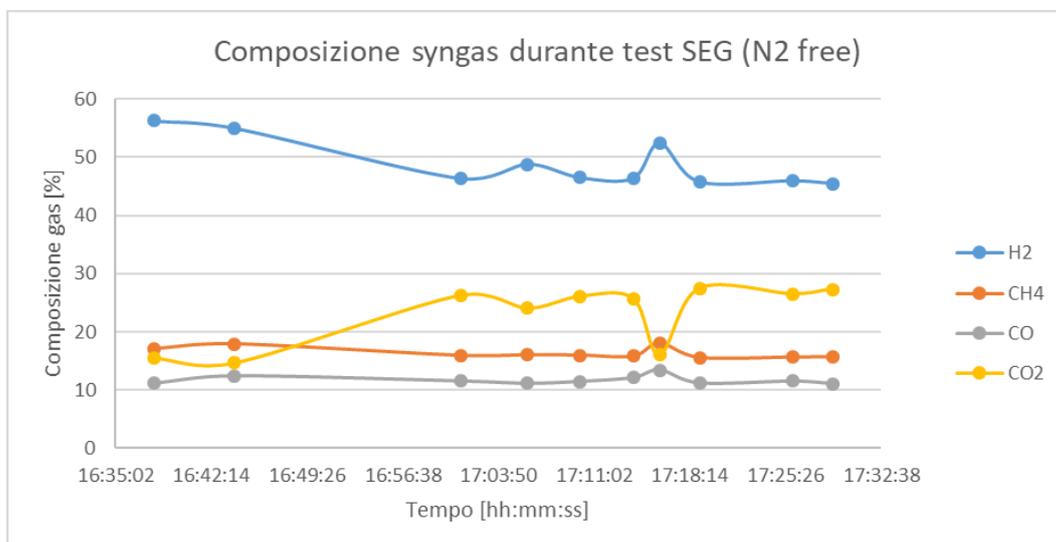


Figura 44 Composizione del gas di sintesi prodotto da un processo di gassificazione di biomassa sansa di olive

È possibile notare che le composizioni nei primi istanti dell'analisi hanno un contenuto maggiore di H₂ e minore di CO₂, segno di fenomeni di cattura della CO₂ che ne riducono il contenuto nel gas, simultaneamente spostando le reazioni di *water gas shift* verso un maggior contenuto di H₂ (*Sorption Enhanced Water Gas Shift*). Le analisi successive mostrano un aumento della CO₂ ed una sua stabilizzazione su una percentuale più alta; allo stesso tempo si registra una diminuzione di H₂ ad un valore stabile di circa 46%. Le composizioni finali raggiunte nel test dagli altri gas sono: CO₂ = 27; CH₄ = 15; CO = 12. Considerando la bassa temperatura (650 °C) a cui è stato effettuato il test per consentire la cattura di CO₂, la composizione ottenuta è comunque ricca di H₂ e confrontabile con la composizione ottenuta a temperature maggiori (>800°C). Ulteriori test saranno effettuati anche con differenti biomasse nel DFB, con lo scopo di analizzare la composizione nei primi istanti del test confermando la produzione di un gas ricco di H₂ e povero di CO₂ nella fase di *pre-breakthrough* in cui il sorbente risulta essere più attivo.

3 Progettazione di un banco prova per la valorizzazione di CO₂ mediante plasma freddo

Autori: Nicola Lisi, Rosa Chierchia, Umberto Pasqual Laverdura, Maria Rita Mancini, Francesco Bozza, Maria Luisa Grilli, Igor Luisetto, Stefano Stendardo

3.1 Introduzione

Questo capitolo si divide in diverse sezioni. Inizialmente spiegheremo brevemente quali sono gli obiettivi dell'attività, in una seconda parte descriveremo lo stato di avanzamento delle attività che riguardano un primo tipo di reattore a scarica luminescente (DC-GD) che opera in corrente continua, in una terza parte lo stato di avanzamento della progettazione, realizzazione ed operazioni di un reattore con scarica silente, o a barriera dielettrica (DBD), che opera in corrente alternata. La premessa è che la dissociazione di CO₂ attivata da plasma permette di superare una serie di limitazioni legate ai processi di attivazione di tipo esclusivamente termico. Un'altra caratteristica che rende i processi attivati dal plasma particolarmente attrattivi è legata allo scenario energetico dominato dai transienti di produzione elettrica dovuti alla presenza di fonti rinnovabili nella rete. Per accoppiare "elettricamente" i picchi di produzione di energia alle caratteristiche curve di consumo, occorre immagazzinare la potenza elettrica prodotta per renderne l'energia fruibile con un certo ritardo, o utilizzarla appena disponibile. I processi che utilizzano i plasmi, al contrario di quelli termici, possono essere attivati e disattivati molto rapidamente e possono essere applicati in tecnologie di tipo *Power-to-Fuel* (immagazzinamento) e di valorizzazione di CO₂ (utilizzo). Lo sviluppo di una conoscenza tecnologica di questi processi può introdurre molta flessibilità nelle reti, pensiamo ad esempio al processo di dissociazione della CO₂ nei plasmi per la produzione di Idrogeno (dissociazione in CO e successivo spostamento dell'acqua), concepito negli anni 70 ed 80 del secolo scorso per immagazzinare in modo efficiente l'eccesso notturno di produzione termionucleare e attrattivo anche per gli eccessi dalle rinnovabili [Blousov 1980]. Una terza caratteristica, non affrontata in questo capitolo, è l'impetuoso sviluppo tecnologico dell'elettronica di potenza, che permette la commutazione di potenze elevate ad alta tensione e frequenza, legata alla disponibilità componentistica a stato solido, sia al Silicio che al Carburo di Silicio, per l'efficiente alimentazione elettrica dei plasmi garantendo quindi: ampia finestra operativa, breve risposta temporale ed elevata efficienza. In generale i plasmi applicati per l'attivazione di processi chimici sono plasmi freddi [Fridman 2008], ovvero non termalizzati, in cui una popolazione di elettroni liberi e di atomi ionizzati ed eccitati convive con una maggioranza di atomi ancora nello stato fondamentale, anzi la frazione di ionizzati è molto piccola; al contrario dei plasmi fusionistici (H interamente ionizzato) e degli archi elettrici (l'energia è termalizzata e si possono raggiungere altissime temperature). L'energia tipica di ionizzazione o eccitazione elettronica di atomi e molecole è dell'ordine dell'eV, dove all'energia di 1eV corrispondono 11600K, quindi la densità di energia di un plasma termalizzato è altissima, in grado di vaporizzare qualsiasi materiale e risulta praticamente ingestibile su volumi di interesse pratico. In generale quindi l'idea alla base delle tecnologie a plasma freddo è quella di eccitare un gas o una superficie e di utilizzare la piccola frazione eccitata del gas e la frazione di elettroni liberi per attivare determinate reazioni ed attivare processi di tipo chimico-fisico. In generale occorre evitare, o almeno controllare, la generazione di archi, che sono in grado di vaporizzare qualsiasi superficie solida e diventano distruttivi già a bassi regimi di potenza. La formazione di archi è favorita dall'aumento di pressione che aumenta la densità di energia nel plasma e conduce presto all'innesco incontrollato degli effetti termoionici sulle superficie degli elettrodi. Da questo segue la difficoltà pratica nell'applicazione di plasmi in processi che coinvolgono gas ad alta pressione (si intendono le pressioni prossime a quella atmosferica o superiori) che invece sono più spesso di interesse per molte reazioni chimiche, e servono precise strategie per evitare l'insorgere delle instabilità termiche. Alcune di queste strategie sono quelle riportate di seguito:

- 1) Uso di flussi gassosi elevati attraverso gli elettrodi [You 2002, Trenchev 2019] o di elettrodi micro-strutturati [Stark 1999] (catodo cavo) per spostare e sopprimere le instabilità
- 2) Uso di alte tensioni impulsive [Moss 2017]
- 3) Utilizzo di campi magnetici [Renninger 2020] (che stabilizzano inducendo la "rotazione" del plasma)

4) Utilizzo di scariche silenziose o a barriera dielettrica [Ramakers 2015] (senza elettrodi)

Le diverse strategie possono essere combinate in un singolo reattore per migliorare la stabilità della scarica. D'altra parte nella famiglia dei processi "plasma catalitici" sono raggruppate diverse tecnologie e processi che differiscono dalla frazione di input energetico fornito dal plasma, rispetto al bilancio energetico totale. Ai due estremi ad esempio sono la dissociazione diretta della CO₂ [Blousov 1979, Fridman 2008], anche senza la presenza di un catalizzatore, limitata in efficienza dalla ricombinazione, e la pulizia, ripristino e riattivazione di un catalizzatore con un plasma di H₂ di bassa potenza. Per studiare un'ampia varietà di processi si è deciso di sviluppare due sistemi con caratteristiche complementari, il primo basato sul concetto di una scarica luminescente a corrente diretta (*Direct Current Glow Discharge*, DC-GD) da stabilizzare seguendo le strategie appena descritte, ed il secondo seguendo il concetto di un sistema con scarica a barriera dielettrica (*Dielectric Barrier Glow Discharge*, DBD), che è intrinsecamente stabile.

3.2 Descrizione delle attività svolte e risultati

3.2.1 Caratteristiche generali dei due reattori al plasma DC-GD e DBD

L'attività di sviluppo dei reattori al plasma identifica un regime operativo si pone una serie di obiettivi per le macchine:

- Sviluppo tecnologico di due reattori con eccitazione del plasma con scarica luminescente a corrente diretta tra elettrodi elettro-conduttivi immersi nel plasma (DC-GD) e con scariche a barriera dielettrica, in corrente alternata ad alta frequenza (DBD). Dimensionamento della potenza del plasma in un regime "sub-kW", con la finalità di studiare regimi e sviluppare tecnologie industrialmente scalabili;
- Possibilità di operare fino a 1 bar di pressione col sistema DC-GD e 2 bar per il DBD;
- Integrazione con membrane selettive per Ossigeno o altri gas (Idrogeno), a valle della zona interessata del plasma (a) e immerse nel plasma (b);
- Possibilità di inserire sistemi catalitici per la conversione della CO₂, o altri gas di processo, a valle della zona di scarica e del plasma (a), immersi nel plasma (b) o integrati sulle membrane stesse (c);
- Integrazione della potenza elettrica fornita dal plasma con sistemi di riscaldamento di tipo induttivo, operabili per regolare selettivamente ed in maniera energeticamente efficiente la temperatura di Elettrodi, Catalizzatori e Membrane.

I due reattori sperimentali, DC-GD e DBD sono stati progettati per condividere le seguenti caratteristiche:

- Disegno modulare basato su camere di reazione in quarzo ed integrazione con componentistica da vuoto e gas compressi standard;
- Interoperabilità dei sistemi e dei sottosistemi (distribuzione gas, integrazione con riscaldatori, membrane selettive, diagnostiche);
- Sviluppo di una diagnostica spettroscopica di emissione ottica (OES);
- Utilizzo di uno spettrometro di massa per l'analisi dei gas prodotti nel reattore.

3.2.2 DC-GD validazione sperimentale della dissociazione della CO₂ in scariche luminescenti

3.2.2.1 Caratteristiche generali

In questa sezione vengono riportate le principali caratteristiche del primo dei reattori utilizzato (DC-GD), basato su scariche luminescenti in corrente continua. Le scariche luminescenti in corrente continua richiedono particolare attenzione rispetto alla capacità di operare stabilmente dato che hanno la tendenza all'instabilità che porta alla formazione di archi elettrici, risultando stabili solo in regime di bassa pressione. La necessità di una stabilizzazione diventa sempre più critica all'aumentare della pressione, dato che aumenta il fattore di moltiplicazione elettronico (esponenziale) per l'impatto degli elettroni liberi sulle molecole stesse del gas, che innesca effetti termici sulla superficie degli elettrodi. In pratica, operare stabilmente a bassa pressione è semplice (<10 mbar) mentre a pressioni superiori (100-1000 mBar) devono essere presi particolari accorgimenti. Un primo metodo di stabilizzazione è di tipo elettrico e consiste nel

porre in serie alla scarica una resistenza elettrica di bilanciamento (o Ballast), la caduta di tensione corrispondente ad eventuali instabilità (aumento) della corrente, abbassa la tensione e stabilizza il sistema, prevenendo la formazione di archi. Il sistema è tanto più efficace quanto maggiore è il valore della resistenza di ballast, ma questo porta presto a scariche energeticamente inefficienti, dato che l'energia sarà tutta dissipata nei resistori di bilanciamento ed è quindi inaccettabile per scariche di potenza o per sistemi che devono essere energeticamente efficienti [Trenchev 2019], come per la nostra applicazione.

Un secondo metodo di stabilizzazione consisterà nell'utilizzare catodi contenenti delle micro-cavità, o catodi costruiti con materiali micro-strutturati o granulari. È riportato in letteratura che con tali sistemi si riescono ad operare stabilmente dei plasmi a pressione atmosferica [Stark 1999]. Una terza tecnica di stabilizzazione che verrà sperimentata consiste nell'utilizzo di catodi cavi caldi (*hot hollow cathodes*), sfruttando gli effetti di emissione termoionica abbinati all'utilizzo di catodi cavi di materiali idonei, per stabilizzare la scarica aumentando il numero di elettroni emessi dal catodo [Schoenbach 1996]. Per gli sviluppi futuri, si porteranno avanti attività per implementare la possibilità di aumentare le velocità di flusso gassoso in prossimità degli elettrodi per ridurre le instabilità termiche ed infine potranno essere aggiunti sistemi di alimentazione elettrica ad alta tensione impulsati, per coadiuvare la stabilizzazione del plasma in miscele contenenti CO₂ anche a pressione atmosferica.

Nella sua prima implementazione il reattore DC-GD è stato realizzato apportando delle modifiche ad un reattore CVD (*Chemical Vapour Deposition*), per la deposizione chimica da fase vapore di materiali a base carbonio, già presente nei laboratori ENEA, il cui schema è riportato in Figura 45. Questo reattore è basato su una camera di reazione in quarzo dal diametro esterno di 60 mm, e 54 mm di diametro interno, dotata di tenute da alto vuoto, ed anelli di centraggio in teflon. I gas di processo CO₂, CH₄, H₂, Ar e He sono alimentati in camera attraverso dei flussimetri con controllo digitale (mass flow MKS).

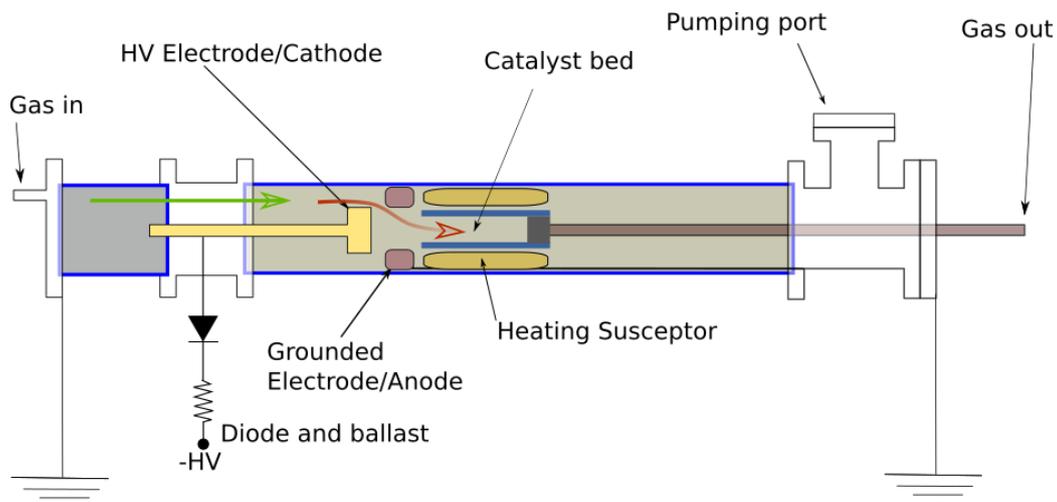


Figura 45 Schema generale del reattore DC-GD, non è mostrato il sistema di riscaldamento induttivo, esterno alla camera in quarzo.

Sono al momento in corso di sviluppo: un nuovo alimentatore che operi in regime impulsato con elevata potenza (>1kW), ed una nuova zona di reazione (assemblaggio di un sistema catodo-anodo-catalizzatore) con il convogliamento dei gas ed il confinamento del plasma in una sezione ridotta del reattore, rispetto agli attuali 54 mm di diametro interno della camera. La tensione più elevata e la maggiore velocità dei flussi gassosi convogliati in prossimità degli elettrodi serviranno a stabilizzare la scarica ed il plasma fino alla pressione di 1 bar. Il disegno tecnico di entrambi verrà finalizzato a seguito dei test di validazione attualmente in corso, che riguardano soprattutto le geometrie di scarica ed i materiali del catodo e dell'anodo. I gas in uscita possono essere convogliati attraverso un letto catalitico o sorbente, posto a valle della zona interessata dal plasma, il quale può essere riscaldato remotamente tramite un "liner" in acciaio accoppiato induttivamente ad un generatore ad alta frequenza, e dotato di un sistema di termoregolazione di tipo PID. L'alimentazione elettrica principale della scarica elettrica è fornita da un alimentatore da 1200V, 500mA (Heinzinger) e da altri alimentatori alta tensione (HV).

3.2.2.2 Prime operazioni sul reattore Direct Current (DC-GD)

Nel corso dei primi test sono state provate diverse configurazioni geometriche ed applicati diversi materiali per gli elettrodi che costituiscono anodo e catodo. Al momento della redazione di questo report il reattore ha potuto operare stabilmente fino alla pressione di 100 torr.

Nella Figura 46 sono riportate due immagini fotografiche del reattore durante le operazioni di *testing* della scarica in atmosfera di CO₂, He, Ar ed H₂. Nella prima, a sinistra, con anodo a geometria anulare e nella seconda con anodo di forma sferica.

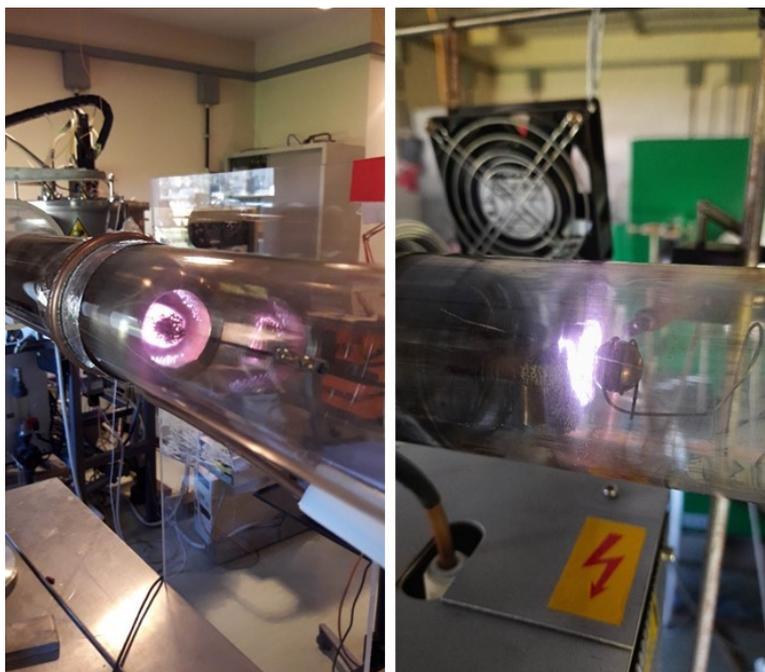


Figura 46 Immagini fotografiche della scarica elettrica del plasma DC-CG, a pressione inferiore a 100torr. A sinistra una geometria di scarica con anodo anulare, a destra invece con anodo sferico.

3.2.2.3 Diagnostica ottica OES

È stata applicata una diagnostica basata sulla spettroscopia di emissione ottica da parte dei radicali e degli atomi eccitati presenti nel plasma (*Optical Emission Spectroscopy*, OES) che ci ha fornito una prima stima dei radicali presenti nel plasma. La diagnostica consiste di un piccolo spettrometro UV-Vis-IR (*Ocean Optics HDX 1100*) accoppiato ad una fibra ottica che, grazie ad una lente in quarzo, raccoglie l'emissione ottica da parte del plasma. In Figura 47 e Figura 48 possiamo vedere lo spettro di emissione ottica del plasma rispettivamente a 30 torr e a 100 torr. In entrambi i grafici nella curva in alto sono riportate condizioni di "metanazione" (CO₂:H₂=4:1) mentre in basso condizioni di "reverse water gas shift" (CO₂:H₂=2:1). Occorre però notare che i risultati mostrati sono preliminari, e che non a tutte le pressioni e con tutte le miscele le condizioni di scarica e di formazione del plasma sono stabili ed omogenee. È però possibile attestare in maniera non equivoca la dissociazione della CO₂ in CO e O₂. Per una valutazione quantitativa dell'efficienza del sistema occorre stabilizzare la scarica (migliorare l'alimentazione HV) e analizzare i gas prodotti (Cromatografia o Spettrometria di massa), come già programmato.

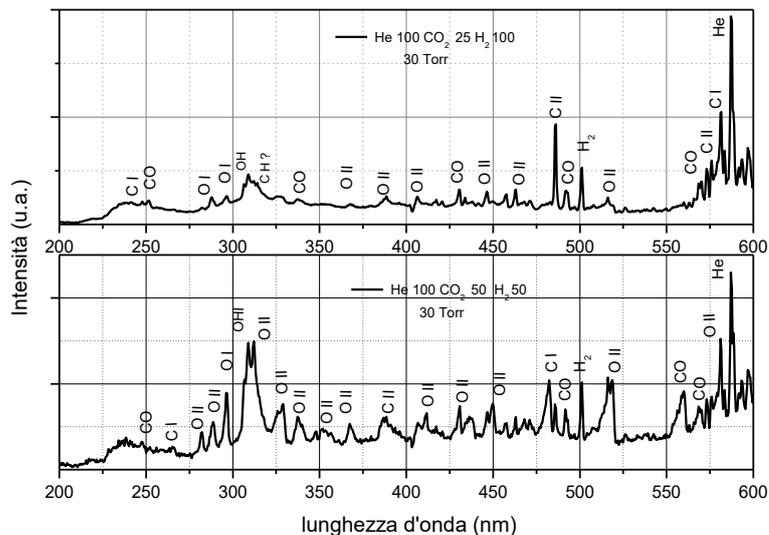


Figura 47 Emissione ottica del plasma a 30 torr, sopra con flusso di 100 CO₂ e 25 H₂, sotto con 100 CO₂ e 50H₂.

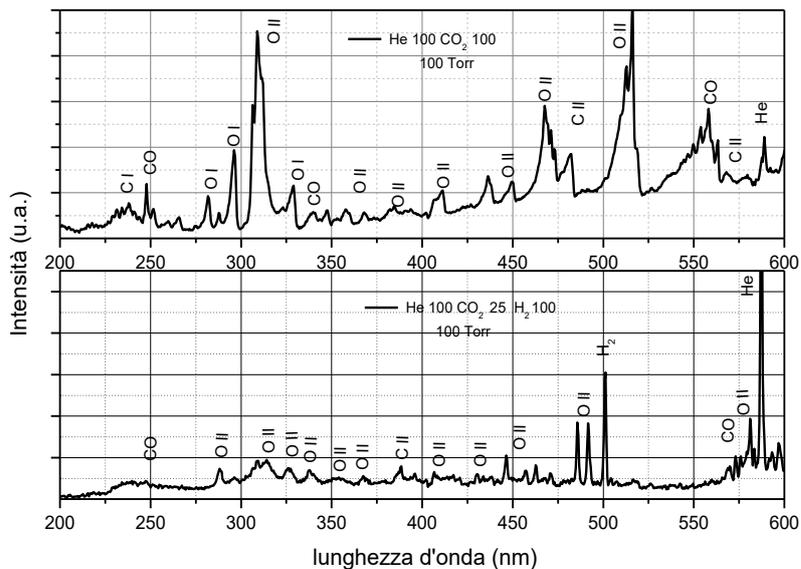


Figura 48 Emissione ottica del plasma a 30 torr, sopra con flusso di 100 CO₂ e 25 H₂, sotto con 100 CO₂ e 50 H₂. La minore emissione ottica è probabilmente dovuto ad un peggiore dinamica della scarica elettrica alla pressione più alta di 100 torr.

3.2.3 Progettazione e realizzazione del reattore a scarica dielettrica (DBD)

3.2.3.1 Principio di funzionamento e caratteristiche generali

Contrariamente alla scarica a corrente diretta (DC) descritta nei paragrafi precedenti in cui gli elettrodi, in materiale conduttivo, sono immersi nel plasma e sulla cui superficie si svolgono tutti quei processi di scambio di energia che portano alla nascita ed all'amplificazione delle instabilità della scarica elettrica (e spesso al degrado dei materiali), nelle scariche a barriera dielettrica (*Dielectric Barrier Discharge*, DBD) la generazione di un plasma avviene in una regione dello spazio che può essere interamente racchiusa entro materiali dielettrici [Fridman 2008, Brandenburg 2017]. I materiali dielettrici sono tipicamente isolanti per il passaggio di correnti continue, ma la presenza di una costante dielettrica, che quantifica la polarizzazione interna del

materiale, permette il passaggio di correnti alternate come avviene per il condensatore. Un plasma generato da una scarica DBD è spesso chiamato CCP (*Capacitively Coupled Plasma*). La tipica scarica a barriera dielettrica (DBD) può essere esemplificata con una cavità racchiusa all'interno del dielettrico di un condensatore, riempita di gas, in cui il gas sia soggetto ad un *breakdown* (rottura o perforazione) del dielettrico che lo trasformi in mezzo conduttivo. Come mostrato in Figura 49, ipotizzando il caso di armature piane e parallele e trascurando gli effetti di bordo e di ordine superiore, la capacità iniziale del sistema prima dell'insorgere della "rottura" (il *breakdown*) dielettrica del gas avrà un dato valore di C_p (come capacità parassita), ed aumenterà di valore in presenza di plasma dopo la rottura, in ragione dell'aumento di costante dielettrica, e degli spessori molto minori, dato che il plasma fa da ponte nelle pareti interne della cavità mettendole a contatto (a destra in Figura 49).

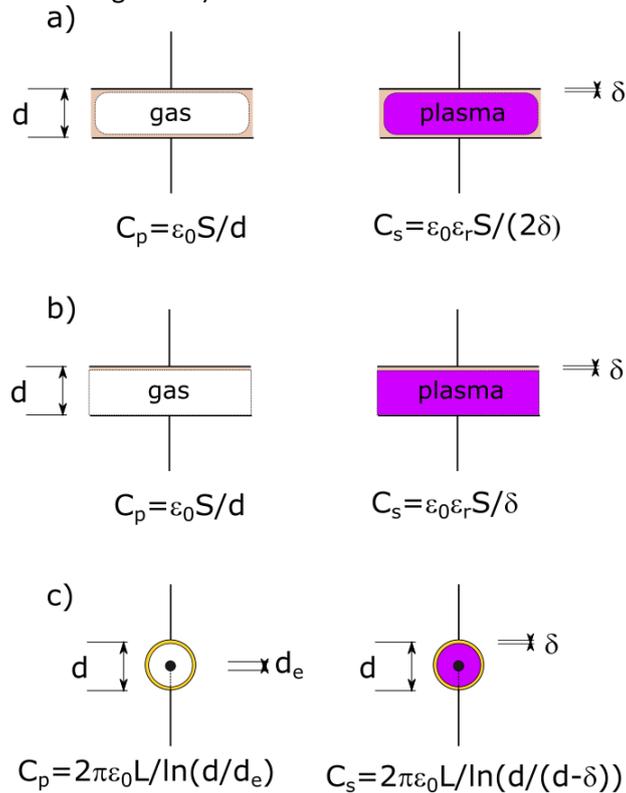


Figura 49 Il valore della capacità, prima (C_p) e durante la scarica (C_s), per un sistema a barriera dielettrica. Configurazione con elettrodi piani e paralleli con doppia barriera dielettrica a), con barriera dielettrica singola b) e configurazione cilindrica a barriera singola c). "d" rappresenta lo spessore del "contenitore" dielettrico, "δ" invece lo spessore delle sue pareti.

Il meccanismo fisico per il quale avviene la rottura dielettrica del mezzo gassoso è l'alta tensione indotta dalla presenza di cariche superficiali sulle pareti interne del dielettrico dovuta alla polarizzazione quando si applica la tensione esterna. L'aumento di capacità a seguito della rottura dielettrica del mezzo permette di accoppiare energia nel gas in maniera efficiente, in questa fase si ha infatti passaggio di corrente senza aumento di tensione, riempiendo la cavità dielettrica di energia che è dissipata in maniera resistiva nel gas. In un sistema di questo tipo, la natura rigorosamente alternata del passaggio delle cariche elettriche (la componente in continua della corrente elettrica è nulla) e l'assenza di elettrodi conduttivi immersi nel plasma semplifica notevolmente, soprattutto nel campo delle applicazioni "chimiche" ed in presenza di specie ossidanti e corrosive, la tecnologia dei processi attivati da plasmi. Le principali caratteristiche sono:

- a) Si limitano gli effetti di bombardamento ionico, emissione elettronica, bombardamento elettronico ed emissione ionica sugli elettrodi;
- b) Ad ogni ciclo di carica e scarica del circuito (determinato dalla frequenza AC) può passare una quantità di energia limitata;
- c) Molti materiali dielettrici, come gli ossidi, sono termo-chimicamente stabili.

Nelle configurazioni in cui solo i materiali dielettrici sono esposti al plasma, l'uso di ossidi, come il Quarzo (SiO_2) e l'Allumina (Al_2O_3) garantisce la compatibilità con tutti quei processi che si svolgono in atmosfera ossidante ad alta temperatura.

Ne consegue che le scariche a barriera dielettrica non sono soggette alla principale instabilità termica delle scariche elettriche che conducono alla formazione di archi, mentre l'assenza di un ballast resistivo può rendere le DBD energeticamente efficienti.

A questo si deve aggiungere la recente disponibilità a basso costo di componenti elettronici (MOSFET, IGBT) a stato solido in grado di commutare efficientemente grandi potenze elettriche ad alta velocità, necessari per costruire le forme d'onda AC ad alta frequenza, ed i recenti sviluppi nel campo con l'uso di nuovi materiali semiconduttori (SiC).

3.2.3.2 Disegno e progettazione del banco prova DBD

Come già illustrato precedentemente, il banco prova DBD è stato progettato attorno ad una camera in quarzo verticale con 40 mm di diametro esterno per operare inizialmente con una singola barriera dielettrica, con un sistema di raffreddamento a liquido per gli elettrodi. Il materiale da testare sarà supportato da *pellet* o *beads* ceramici, disposti all'interno della regione di scarica e caricati dall'alto nel reattore. In Figura 50 riportiamo, a sinistra il disegno schematico del reattore ed a destra il progetto CAD dello stesso.

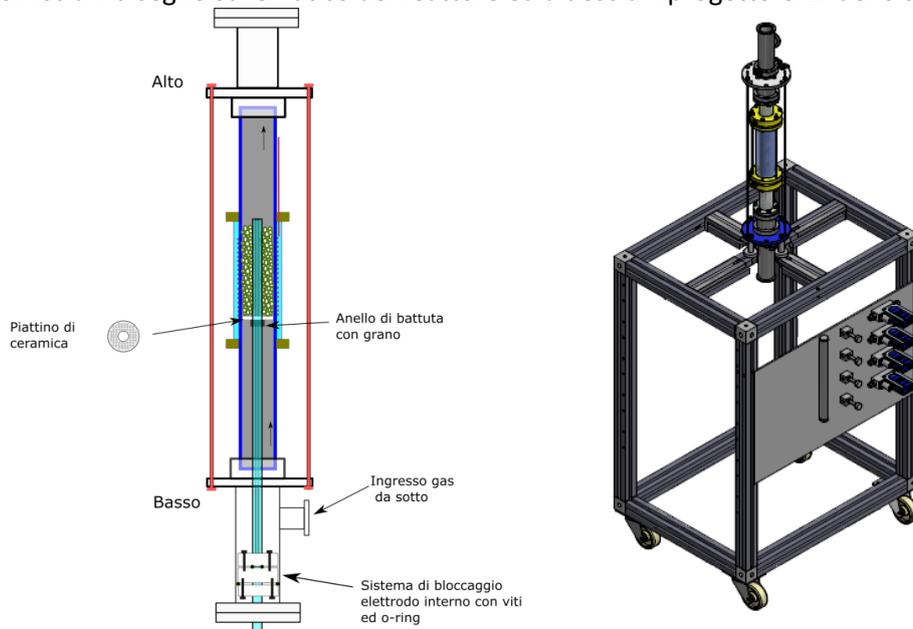


Figura 50 Disegno schematico della camera del sistema DBD (sx) e disegno CAD dello stesso (dx)

Per quanto riguarda l'alimentazione elettrica del reattore, il circuito di scarica è stato progettato e dimensionato attorno ad un modello semplificato di dinamica della scarica utilizzando il software LTSPICE, in modo da dimensionare correttamente tutti i componenti. Il circuito di alimentazione ad alta tensione del reattore è un circuito di tipo LC (i.e. induttivo-capacitivo) risonante ad alta frequenza (20-200kHz). Infatti, se vogliamo realizzare una scarica a barriera dielettrica che sia elettricamente efficiente, in cui cioè la potenza elettrica sia accoppiata efficientemente al plasma è necessario che il circuito di alimentazione elettrica sia risonante con il "sistema DBD", cioè con C_p .

3.2.3.3 Dimensionamento del sistema e simulazioni elettroniche

Un semplice modello del circuito di scarica è stato implementato utilizzando il software LTSpice (<https://www.analog.com/en/design-center/design-tools-and-calculators/ltspice-simulator.html>) l'obiettivo del modello non è una simulazione del plasma, che richiederebbe lo sviluppo di complessi modelli fisico-chimici che accoppiano la fisica della scarica e del circuito elettrico alla cinetica delle specie chimiche presenti nel volume, quanto piuttosto lo studio del dimensionamento complessivo dei volumi e dei componenti elettrici da utilizzare. L'intera fisica della scarica è semplificata in un semplice resistore variabile che oscilla

tra un valore aperto (gas isolante) e uno chiuso (plasma), quando si verificano determinate condizioni, per esempio quando la tensione supera un determinato valore di "breakdown" [Beroual 2018]. Tutto questo è utile a dimensionare il sistema in base alla pressione, ai flussi, alle dimensioni dei volumi e delle superfici coinvolte e permette di traguardare obiettivi specifici per il circuito di alimentazione, un circuito di tipo LC risonante, in base alla disponibilità di componenti di switching (interruzione) per alte tensioni e correnti e di nuclei magnetici con piccola isteresi. E' utile sottolineare a questo punto come la crescente disponibilità di componenti per elettronica di potenza (Si, SiC ed anche Nitruri), spesso sviluppata per il settore *automotive* in un'ottica di elevata efficienza energetica può portare notevoli benefici anche a questa applicazione. In Figura 51 è rappresentato il circuito elettrico equivalente della parte terminale dell'alimentatore del sistema di scarica a barriera dielettrica: il circuito secondario di un trasformatore ad alta tensione manda in risonanza la capacità parassita del reattore inducendo le alte tensioni necessarie. Attraverso la simulazione è possibile valutare in modo piuttosto semplice gli effetti della capacità parassita (quindi le dimensioni fisiche del sistema), della tensione di alimentazione e della frequenza del driver ed arrivare ad un dimensionamento ragionevole del sistema fisico. In Figura 52 ad esempio l'effetto della capacità parassita sulla potenza trasmessa alla scarica (curve nel settore superiore). Al di là dei valori assoluti ne deriva la necessità di eliminare tutte le possibili risonanze del sistema con conduttori esterni alla coppia di elettrodi coassiali.

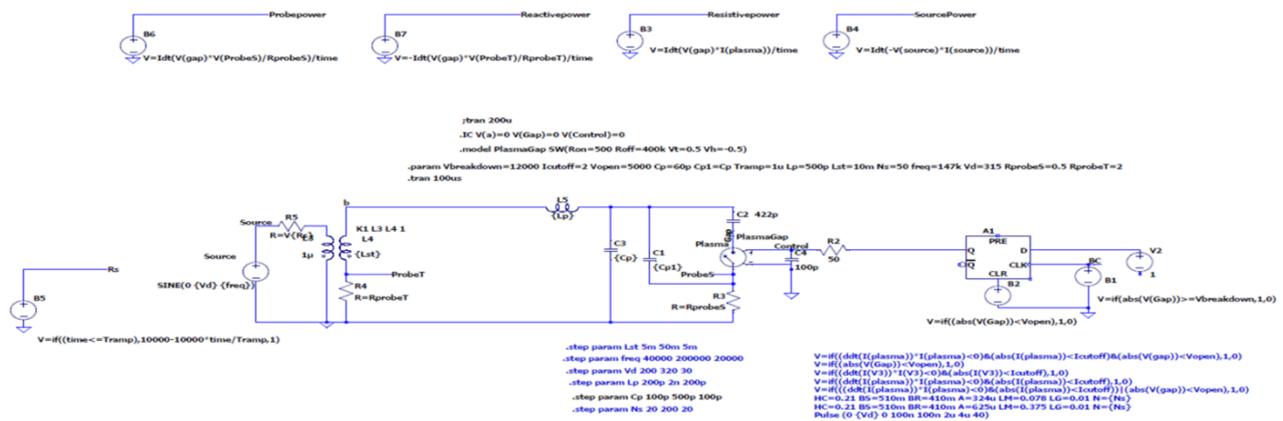


Figura 51 Il circuito elettrico utilizzato per la simulazione LTSpice

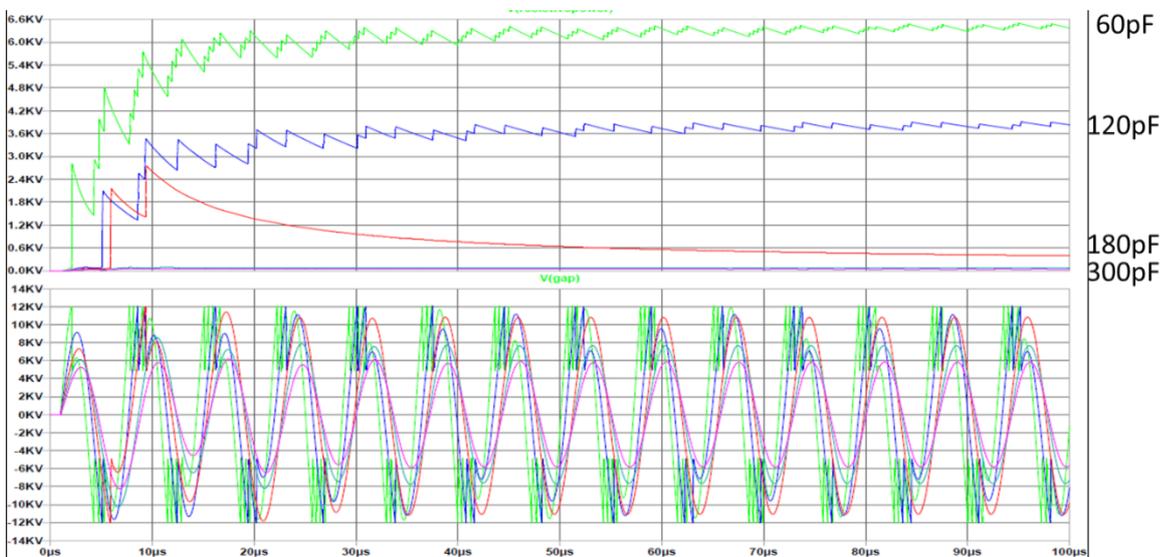


Figura 52 L'effetto della capacità parassita sulla potenza trasmessa alla scarica elettrica

3.2.3.4 Valutazione dei materiali dielettrici del reattore e di supporto dei catalizzatori

Come visto in Figura 49 la capacità della scarica DBD, e la sua resistenza elettrica cambiano nel corso delle operazioni: inizialmente, prima di raggiungere la tensione di rottura dielettrica o di “breakdown”, consiste di una capacità parassita piuttosto piccola ed una resistenza elevata, con l’innesco della scarica elettrica invece troviamo una capacità più elevata ed una resistenza più bassa. Senza entrare nei dettagli, in letteratura [Brandenburg 2017] sono riportati diversi studi che riguardano ai circuiti equivalenti sempre più complessi del sistema “scarica a barriera”, in base ai quali possono essere disegnati circuiti di alimentazione con la potenza e la frequenza richieste.

Le quantità che entrano in gioco in questo dimensionamento sono: la geometria (i.e. dimensione, forma e spessore), i materiali della barriera (una costante dielettrica elevata aumenta la capacità e quindi l’energia), la presenza di materiali dielettrici eventualmente presenti nella regione di scarica o “gap”.

In Figura 53 evidenziamo la regione di scarica, che può essere vuota (ϵ_0) o riempita di dielettrico che funge da supporto per i catalizzatori del processo. Dato che il circuito risonante di alimentazione deve essere “sintonizzato” sulla frequenza di risonanza dovuta alla capacità parassita (C_p nel disegno), cioè la capacità senza scarica, ne consegue che la scelta di diversi materiali dielettrici per la barriera (ovvero la camera di contenimento dei gas) e per i pellet che supportano il catalizzatore o la membrana di O_2 può influire sul comportamento del reattore.

Riguardo alla camera si è scelto inizialmente il quarzo (SiO_2 , più correttamente silice fusa, $\epsilon_r=4$) per le ottime proprietà termomeccaniche, in particolare la resistenza agli sbalzi e ai gradienti termici. Si potrà in seguito optare per l’allumina (Al_2O_3 , $\epsilon_r=10$) o altro materiale. Per quanto riguarda i *pellet* la valutazione è più complessa e si riferisce, in particolare alla chimica dei processi. Inoltre, i *pellet* saranno porosi per favorire il carico di catalizzatore e l’interazione con i gas di processo, e la costante dielettrica efficace dipenderà anche da queste microporosità. Oltre all’allumina, stiamo considerando anche il possibile utilizzo del Titanato di bario ($BaTiO_3$, $\epsilon_r=1000$), o del carburo di silicio (SiC , $\epsilon_r=6.5-10$) in forma microporosa.

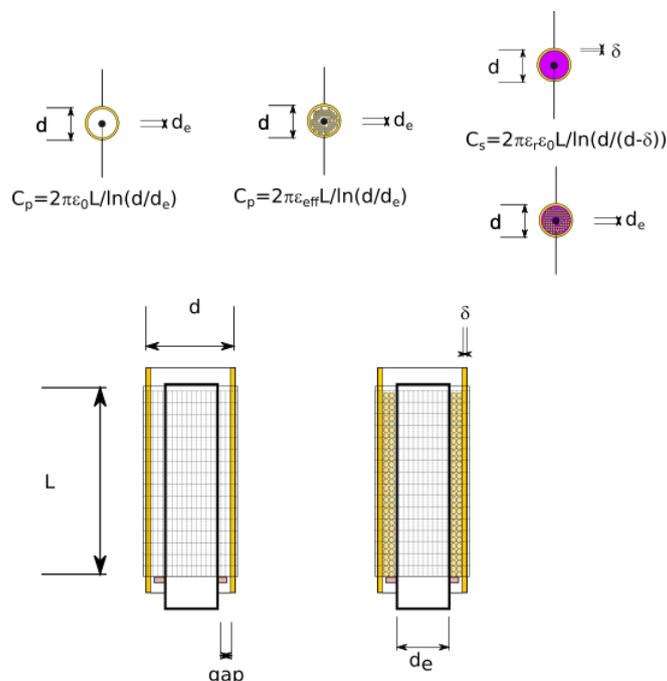


Figura 53 Valutazione semplificata della capacità di un reattore DBD, a vuoto e con letto catalizzato. ϵ_r è la costante dielettrica della barriera, ϵ_{eff} risulta dalla media tra ϵ_0 e quella dei pellet che costituiscono il letto, pesata col riempimento della gap. In basso la vista di profilo della regione di scarica con la griglia esterna.

I materiali ed il dimensionamento del reattore sono stati scelti in base alle simulazioni effettuate con il software LTSpice con l’obiettivo di realizzare un sistema con potenza di 1kW ed operare tra 50 e 150kHz.

3.2.3.5 Operazioni iniziali del reattore DBD

Il sistema, come esemplificato in Figura 54 consiste di un reattore di geometria cilindrica verticale (lo schema di Figura 53d), con una singola barriera dielettrica esterna ed un elettrodo interno coassiale in acciaio Inox. Tra le caratteristiche innovative di questo reattore è il raffreddamento ad acqua sia del tubo esterno, sia dell'elettrodo interno con diverse finalità:

- 1) aiuta a mantenere sotto controllo la temperatura del sistema stabilizzando i parametri operativi della scarica, e quindi a tenere sotto controllo la reazione di dissociazione inversa ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$);
- 2) Migliora l'accoppiamento dielettrico tra l'elettrodo esterno (una rete in acciaio inox) e la superficie esterna della barriera dielettrica in quarzo (l'acqua ha $\epsilon_r=80$);
- 3) In prospettiva offre anche l'opportunità di progettare sistemi per operare su gas ad alta pressione, dato che la pressione dell'acqua può compensare la pressione interna alla camera.

Per caratterizzare il funzionamento del reattore occorre misurare alcuni parametri, in particolare la forma d'onda della tensione applicata sugli elettrodi e la corrente di scarica permettono di calcolare la potenza immessa nel plasma ad ogni ciclo, attraverso il calcolo puntuale del loro prodotto [Peeters 2018]. La misura di tensione viene effettuata da una sonda di tensione (P6015A Tektronix Oscilloscope Probe, High-Voltage Passive Probe, 75 MHz, 20 kV, 1000:1), mentre la misura di corrente con una resistenza di "Shunt" di 1Ω posta a cavallo, e nell'immediata prossimità, tra l'elettrodo interno e la massa del circuito di alimentazione. Dopo i primi test operativi di sintonizzazione del circuito ad alta tensione e frequenza, sostanzialmente test operativi di carattere elettrico il reattore è stato installato presso il centro della Casaccia e sono iniziati i primi test di dissociazione della CO_2 . In Figura 54 vediamo il reattore riempito dal plasma durante la fase di *commissioning* a), *tuning* b) ed in condizioni operative c); un buon accoppiamento di potenza risulta in una scarica elettrica che riempie omogeneamente il volume del reattore.

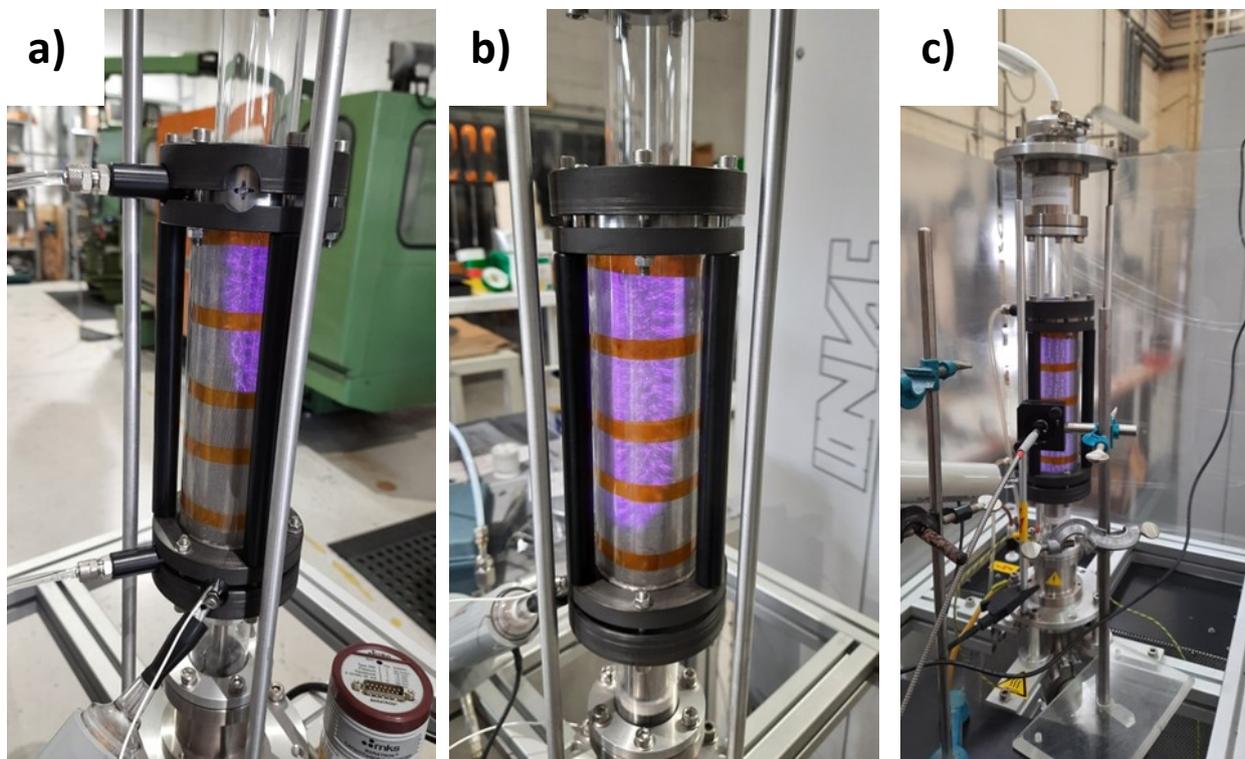


Figura 54. a) A sinistra i primi test durante il *commissioning*, al centro b) e destra c) il reattore acceso con miscela di Ar e CO_2

3.2.3.6 Diagnostica basata su spettroscopia di massa

Parallelamente al reattore plasma freddo è stata acquisita ed installata una diagnostica di spettroscopia di massa. La velocità di analisi è fondamentale per lo studio dei sistemi al plasma. La diagnostica, basata sul sistema Hyden Analytical HPR-20 R&D Gas Analysis System (Figura 55), che permette di prelevare e caratterizzare gas direttamente alle pressioni di esercizio del reattore e con tempi di risposta molto rapidi (<0.5 s). Dotato di un kit per gas corrosivi, permette di analizzare vapori e gas composti fino al 100% di H₂. Accoppiato alla diagnostica di spettroscopia di massa è stata abbinata una diagnostica per rilevazione gas prodotta dalla ABB, ciò si è reso necessario per meglio caratterizzare la composizione del gas in uscita qualora si usi una miscela che contiene N₂, CO e CO₂. In queste miscele i frammenti a diverse masse non sono semplicemente distinguibili dato che ci sono sovrapposizioni dei picchi a massa 28,14 e 29 per N₂ e CO e a 16 per CO₂ e O₂. In questi casi la concentrazione di azoto e monossido di carbonio lette dallo spettrometro di massa sono corrette con i valori di monossido di carbonio letto dal rivelatore per gas ABB, si deve notare come la concentrazione di CO₂ e O₂ registrate dai due strumenti siano in buon accordo tra di loro con una differenza inferiore al 2%.



Figura 55 Lo spettrometro di massa HPR-20, integrato come diagnostica nel reattore DBD

La diagnostica ABB consiste di:

- un analizzatore URAS 14 NDIR (*Non-Dispersive InfraRed Analysis*) che utilizza la rilevazione di bande di assorbimento nello spettro infrarosso specifiche per alcuni gas non simmetrici come CO, CO₂ e CH₄, il *range* di analisi per le composizioni di questi gas è compreso tra 0 e 30% in volume;
- un analizzatore MAGNOS 8 che sfrutta le proprietà paramagnetiche delle molecole di O₂ per determinarne la concentrazione, la massima concentrazione di ossigeno rilevata dall'analizzatore è pari a 40% in volume.

In Tabella 12 e in Tabella 13 sono riportate le condizioni sperimentali per lo spettrometro di massa a cui sono stati condotti i test di dissociazione sia per le miscele con argon che per quelle con azoto, in entrambi i casi è stato utilizzato il rivelatore Faraday.

Tabella 12 Condizioni di analisi per la miscela N₂:CO₂ la massa relativa al gas, intensità relativa (UPL), intensità relativa di esclusione (IPL), *response factor* calibrazione *single point* con miscela N₂:CO₂:CO:O₂ 50:20:20:10, corrente di emissione e energia degli elettroni costanti pari rispettivamente a 500 e 70 eV.

Gas	Massa	UPL	IPL	Calibra- zione	HR	LR	Settle (mS)	Dwel (ms)
CO ₂	44	9	5	0.75	-6	-10	100	100
O ₂	32	9	5	0.88	-7	-10	100	100
N ₂	28	6	5	1.00	-6	-10	100	100
CO	12	9	5	0.37	-7	-10	100	100

Tabella 13 Condizioni di analisi per la miscela Ar:CO₂ la massa relativa al gas, intensità relativa (UPL), intensità relativa di esclusione (IPL), response factor calibrazione single point con miscela Ar:CO₂:CO:O₂ 50:20:20:10, corrente di emissione e energia degli elettroni costanti pari rispettivamente a 500 e 70 eV.

Gas	Massa	UPL	IPL	Calibrazione	HR	LR	Settle (ms)	Dwel (ms)
CO ₂	44	8	22	0.84	-6	-10	100	100
Ar	40	6	2	1.00	-6	-10	50	50
O ₂	32	12	1	0.74	-7	-10	100	100
CO	28	10	15	0.59	-7	-10	100	100

3.2.4 Caratterizzazione dei materiali perovskitici per la separazione di O₂ durante la dissociazione di CO₂

3.2.4.1 Selezione e caratterizzazione termica dei supporti

In questa sezione viene riportato uno studio sperimentale sulla produzione di sferette (*beads*) a base di perovskite LSCC supportata da materiali ceramici che sono stati utilizzati nel banco prova appena descritto. Tali campioni così rivestiti verranno utilizzati nel banco prova DBD per essere testati come possibili materiali per membrane di ossigeno durante la dissociazione di CO₂ in CO. Il primo supporto scelto è costituito da sferette di Al₂O₃, di diametro di 3 mm, di densità di impacchettamento calcolato pari a 0.86 g/cc mentre il secondo supporto impiegato sono cilindretti di SiO₂ di densità ad alta aria superficiale con densità di impacchettamento calcolato pari a 0.37g/cc. La determinazione della stabilità chimico-fisica di tali supporti in funzione della temperatura è stata effettuata mediante un analizzatore termico Netzsch Mod STA 449 Jupiter simultaneo (TG/DTA) in aria alla velocità di 10°C/min. In Figura 56(a) sono riportate le curve TG-DTA del supporto di Al₂O₃ così come ricevuto. La curva TG, nell'intervallo di temperatura 25-200°C mostra una prima diminuzione di peso di circa 10% che potrebbe essere attribuita alla rimozione dell'acqua fisi-sorbita sulla superficie. Nello stesso *range* di temperatura la curva DTA, presenta un picco endotermico centrato a 132°C. Tra i 200°C e 600°C si osserva una perdita di peso totale del 10% accompagnata da due picchi endotermici centrati a 294°C e 480°C, dovute alla perdita di acqua chemisorbita. In Figura 56(b)) è mostrato il termogramma dell'ossido di silicio SiO₂. La curva TG, nell'intervallo di temperatura esplorato, non presenta significative perdite di peso.

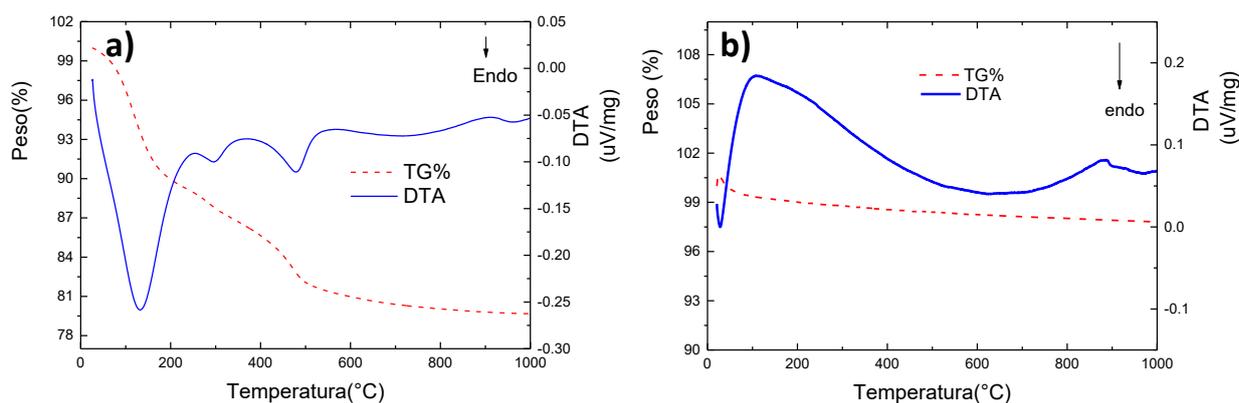


Figura 56 Curve TG-DTA dei supporti ottenute in aria con velocità di riscaldamento di 10°C/min : a) Al₂O₃; b) SiO₂

3.2.4.2 Fase di rivestimento (coating) del supporto:

Le sferette di Al₂O₃ e cilindretti di SiO₂, sono stati rivestiti mediante un metodo a secco utilizzando un mulino vibro-compattatore della ditta Retsch. Tale procedura adoperata per preparare i campioni è consistita nel riempire le apposite giare di una quantità nota di polvere attiva e di supporto senza aggiunta di solventi. I

test di *coating* sono stati fatti utilizzando un rapporto tra la quantità di materiale attivo e supporto pari al 5% e al 15%. I valori dei parametri di velocità di vibrazione e tempi utilizzati sono riportati in Tabella 14.

Tabella 14 Parametri di coating: velocità di vibrazione e tempi

Sferette Al ₂ O ₃	Deposizione		Cilindri SiO ₂	Deposizione	
	Velocità (rpm)	Tempo (min)		Velocità (rpm)	Tempo (min)
	50	30		50	30
	50	15		20	5
	20	5			

In Figura 57(a) è riportata l'immagine relativa ai cilindretti di SiO₂ rivestiti di perovskite e trattati per 15 minuti e 30 minuti ad una velocità pari a circa 50 rpm. Come si può notare dalle immagini, dopo 15 minuti di trattamento, la copertura è buona ma il materiale tende a pulverizzare mentre dopo 30 minuti il rivestimento è sufficientemente compatto per essere manipolato. Infine, in Figura 57(b-c) sono mostrati rispettivamente i campioni di perovskite supportata su Al₂O₃ e SiO₂ dopo 30 minuti di trattamento.

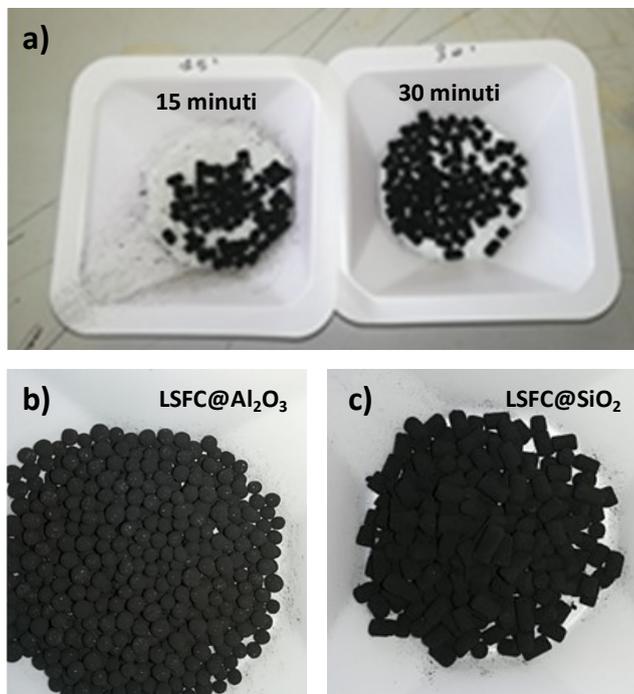


Figura 57 (a) Campioni di perovskite supportati su Al₂O₃: dopo 15 (sx) e 30 (dx) minuti di trattamento; Campioni di perovskite trattati per 30 minuti su sferette di Al₂O₃ (b) cilindretti di SiO₂ (c).

3.2.4.3 Stabilità termica della perovskite: cattura e rilascio di O₂

In questa sezione vengono presentati i primi test condotti in TGA per determinare le prestazioni del materiale LSCF quando sottoposto a cicli redox. In questo modo viene simulato il comportamento della perovskite come potenziale materiale per membrane da utilizzare nella separazione di O₂ durante la dissociazione di CO₂ in CO e O₂ nel banco prova del plasma. A tal fine, i primi test sulle reazioni di ossidazione (cattura di O₂) e riduzione (rigenerazione) della perovskite LSCF sono stati condotti mediante un Analizzatore termico simultaneo TG/DTA Netzsch Mod STA 449 Jupiter i gas sono stati regolati mediante flussimetri elettronici integrati (MFC) alla velocità di 10°C/min e un flusso totale di 100cc/min.

In Tabella 15 è riassunto il programma termico applicato.

Tabella 15 Segmenti di programmazione eseguita sulla LSCF

Segmento Termico	T _{iniziale} -T _{finale} °C	Gas	Note
---------------------	--	-----	------

I	25-1200	Argon	Riduzione
II	1200-25	Argon	Fase di raffreddamento
III	25-1200	Aria	Ossidazione
IV	1200-25	Argon	Riduzione
V	25-600	Aria	Ossidazione
VI	600°C x 1h	Aria	Stabilizzazione termica
VII	600 1200	Argon	Riduzione
VIII	1200-600	Argon	Fase di raffreddamento
IX	600°C x 1h	Aria	Ossidazione
X	600-25	Aria	Stabilizzazione termica

In Figura 58(a) è riportato il termogramma TG-DTA relativo al primo segmento di riduzione (*I segmento*) della perovskite effettuato riscaldando il campione in Argon fino a 1200°C. La curva TG presenta una perdita di peso totale pari a 3.35% mentre la curva DSC, mostra tre picchi endotermici a circa 92.1°C, 978.1°C e 1174.4 °C il primo picco è dovuto alla rimozione dell’acqua fisisorbita, il secondo e il terzo ai processi di riduzione termica della perovskite. Nel *II segmento*, non mostrato in figura, il campione sempre in atmosfera di Argon, è raffreddato da 1200°C a temperatura ambiente. Le curve TG-DTA non presentano segnali di variazione di peso o calore. Nel *III segmento*, il campione raffreddato in Argon, è portato sotto il flusso di Aria tecnica a 1200°C. In Figura 58(b) sono riportate le curve TG-DTA ottenute sul campione in questo segmento. Analizzando la curva TG, nel *range* 50-250°C si vede una curva stabile mentre nel *range* di temperatura 250-400°C si ha un netto aumento di peso pari a circa 1%.

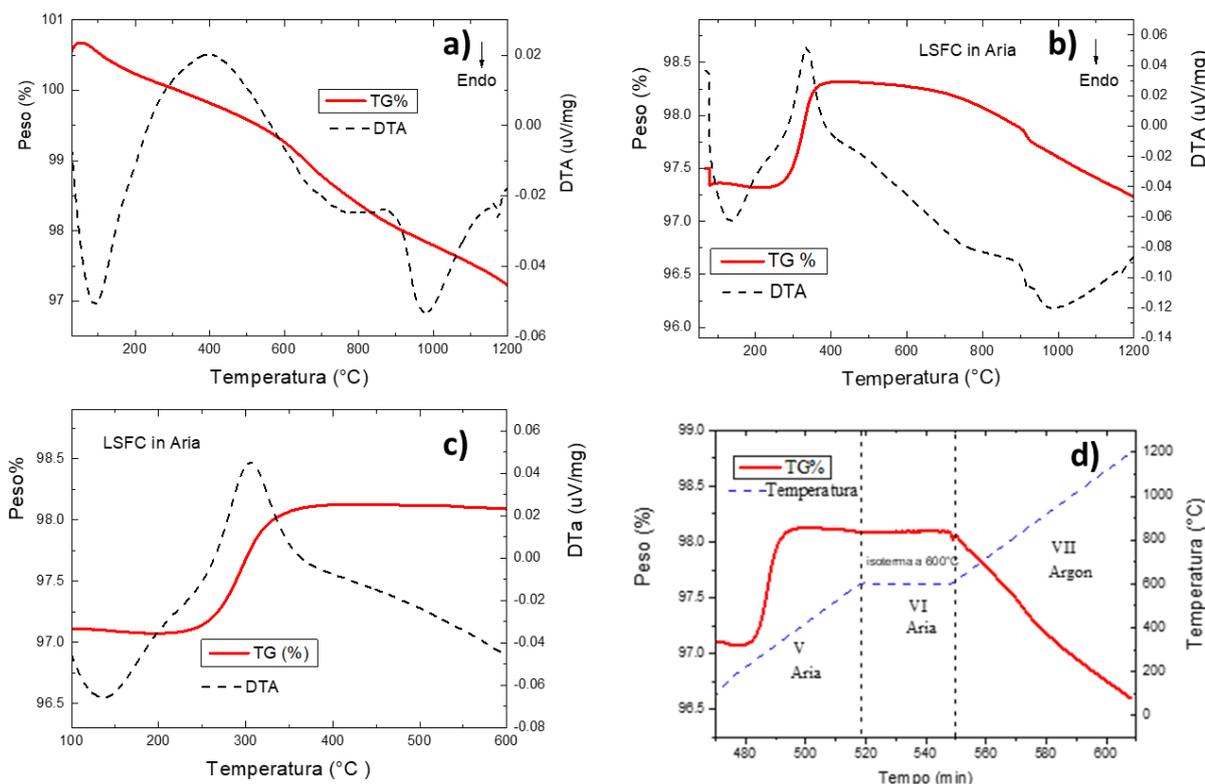


Figura 58 Curve TG-DTA della perovskite LSFC ottenute con velocità di riscaldamento di 10°C/min: a) I Segmento in Argon; b) III Segmento in Aria; c) V Segmento in Aria; d) V-VI Segmenti in Aria, VII Segmento in argon .

A temperature più alte, la curva TG rimane stabile fino a circa 600°C per poi mostrare una continua e lenta perdita di peso di circa 1% fino a 1200°C. La curva DTA nel *range* di temperatura 250-400°C presenta un picco esotermico centrato a 335.6°C mentre nel *range* 600-1200°C presenta due picchi endotermici a 920°C e a

1170°C. Nel *IV segmento* di riduzione, il campione da 1200°C è nuovamente raffreddato a temperatura ambiente in Argon. Nel *V segmento* di ossidazione:, il campione sotto flusso di aria tecnica è riscaldato a 600°C. In Figura 58(c) la curva TG mostra un aumento di peso pari a 1% nel range 250-400°C confermando l'assorbimento di ossigeno nel *range* di temperatura considerato così come per il primo ciclo di ossidazione. La curva DTA presenta un solo picco esotermico a 305.6°C dovuto alla reazione di ossidazione della perovskite LSFC in Aria. Nel *VI segmento* la temperatura del campione è mantenuta costante a 600°C e non si registrano variazioni di peso. Nel *VII segmento* di riduzione, la temperatura è portata a 1200°C in Argon (vedi Figura 58(d)). In Figura 59 sono riportate le curve TG e di temperatura in funzione del tempo dei segmenti VIII, IX e X. Nell'*VIII segmento* il campione è portato da 1200°C a 600°C in Argon per la riduzione. Nel *IX segmento* di ossidazione, il campione è stabilizzato a 600°C per 1h in Aria. Analizzando la curva TG, si nota come a temperatura di 600°C, passando da condizioni riducenti a condizioni ossidanti il materiale assorbe ossigeno quasi istantaneamente in quantità confrontabile con il primo ciclo di ossidazione (*segmento V*). Questo dimostra che il materiale è un buon candidato per la separazione di O₂ durante la dissociazione di CO₂ in CO. Infine Nel *X segmento* il campione è raffreddato in aria e la curva TG resta stabile fino a temperatura ambiente. L'esperimento ha quindi evidenziato:

- Il processo di ossidazione e riduzione della perovskite LSFC in Aria/ Argon è reversibile.
- Il processo di ossidazione in aria inizia intorno i 250°C.
- Il processo di riduzione in Aria o in Argon inizia verso i 650°C.

Il campione ossidato è stabile in Aria ad una temperatura di 600 °C.

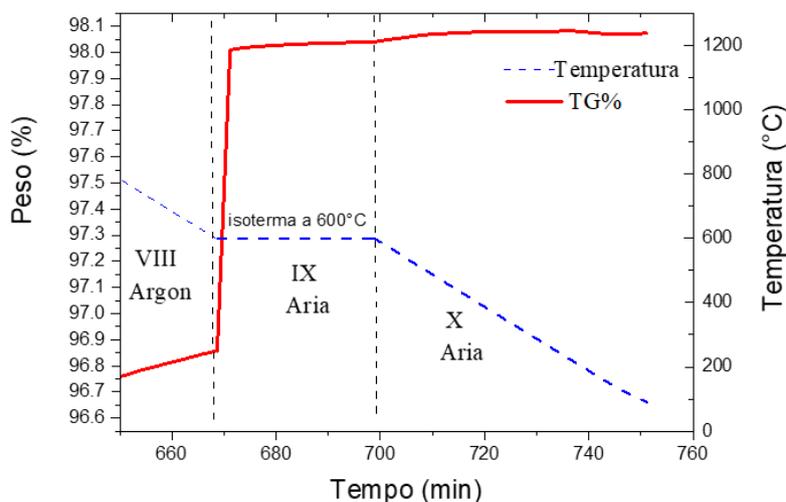


Figura 59 Curve TG-Temperatura in funzione del Tempo della perovskite LSFC ottenute: in Argon VIII Segmento e in Aria i Segmenti IX e X.

La formulazione di impregnazione testata a scala di laboratorio è stata adattata per poter essere implementata a scala industriale. In particolare sono stati prodotti mediante evaporatore rotativo due campioni di sferette di allumina delle stesse dimensioni di Figura 57 e impregnate al 5 e al 10% in peso di La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} (i.e. LSFC). Di seguito sono riportati i protocolli di sintesi di questi due campioni.

Impregnazione di sferette di Al₂O₃ al 5% di LSFC.

In una prima fase, le sferette sono state calcinate a 800°C per 2 ore, per ottenere un campione di Al₂O₃ puro e prevenire qualsiasi modifica dopo la calcinazione finale. Quindi è stata preparata una sospensione di LSCF sonicando per 30 minuti 7 g di LSCF con 875 ml di EtOH. Questa sospensione è stata quindi introdotta con 141 g di sfere di Al₂O₃ in un evaporatore rotante. Dopo 20 minuti di rotazione per omogeneizzare la miscela, il riscaldamento è stato acceso e mantenuto fino alla completa evaporazione dell'etanolo. Le perline sono

state quindi essiccate a 80°C in stufa per 2h e infine calcinate a 800°C per 2h. Dopo il trattamento si ottengono 147 g di perla impregnata, corrispondenti ad un tasso di impregnazione del 4,5% in peso.

Impregnazione di sfere di Al₂O₃ al 10% di LSCF.

In una prima fase, le sfere sono state calcinate a 800°C per 2 ore, per ottenere sfere di Al₂O₃ puro e prevenire qualsiasi modifica dopo la calcinazione finale. Quindi è stata preparata una sospensione di LSCF sonicando per 30 minuti 134 g di LSCF con 875 ml di EtOH. Questa sospensione è stata quindi introdotta con 136,5 g di sfere di Al₂O₃ in un evaporatore rotante. Dopo 20 minuti di rotazione per omogeneizzare la miscela, il riscaldamento è stato acceso e mantenuto fino alla completa evaporazione dell'etanolo. Le perle sono state quindi essiccate a 80°C in stufa per 2h e infine trattate a 800°C per 2h. Dopo il trattamento si sono ottenuti 141,0 g di perla impregnata, corrispondenti ad un tasso di impregnazione piuttosto basso del 3,43% in peso. Per aumentare la velocità di impregnazione, le sfere di allumina sono state impregnate una seconda volta, utilizzando lo stesso protocollo: 22,5 g di LSCF sono stati miscelati in 850 ml di etanolo. Dopo il trattamento termico si sono ottenuti 152 g di perla impregnata, corrispondenti ad un tasso di impregnazione dell'11,7% in peso.

3.3 Primi test di dissociazione di CO₂

Sono stati effettuati diversi test di dissociazione nel plasma, in particolare sono stati esplorati due regimi di pressione nel reattore vuoto, cioè senza materiale perovskitico. In questi primi test di *benchmarking* è stato utilizzato un elettrodo interno del diametro di 30 mm, per un gap (distanza tra elettrodo interno e superficie interna del dielettrico di 3 mm, idonea ad ospitare catalizzatori supportati su *pellet* fino a 3mm di diametro. I due regimi di pressione caratterizzati nella fase iniziale sono stati di 1bar e di 80 mbar. Nel breve futuro sarà possibile operare il sistema variando la pressione in modo continuo tra 0 e 1,5 bar. È stato analizzato anche il comportamento elettrico del banco prova in presenza di materiale a base di perovskiti. Questo tipo di test ha permesso di valutare le prestazioni di tali ossidi come possibile materiale per la membrana per la separazione di O₂ durante la dissociazione della CO₂ in CO.

3.3.1 Caratterizzazione elettrica della scarica

Come brevemente accennato nella sezione precedente la potenza elettrica della scarica DBD può essere misurata applicando diverse tecniche, nel nostro caso abbiamo optato per la misura puntuale delle tracce di tensione e corrente come misurare da un oscilloscopio. La misura della tensione richiede l'utilizzo di una apposita sonda (Tektronix P6015A, Sonda Passiva ad Alta Tensione, 75 MHz, 20 kV, 1000:1) che è stata collegata, assieme alla traccia di corrente misurata sullo Shunt resistivo, ad un oscilloscopio digitale (Tektronix TDS220). Le tracce sono stata acquisite con apposito software e successivamente moltiplicate punto per punto. A causa dei carichi induttivi del sistema, considerando che il circuito è disegnato per oscillare intorno ai 100kHz, la potenza misurata dalla moltiplicazione delle tracce risulterà anche avere una componente negativa. Si può comunque misurare il valor medio della stessa, avendo cura di trarre questo valor medio in un numero intero di cicli della tensione. L'operazione di *fitting* della tensione con una sinusoide permetterà di determinare esattamente la frequenza. Questo tipo di elaborazione è stato effettuato successivamente alle misure su un apposito foglio di calcolo. Alla pressione di 1.0 bar i risultati di *benchmark* sono presentati per una miscela di CO₂ ed Ar in Figura 60, dove riportiamo le misure di tensione e corrente (a sinistra), la potenza istantanea e la potenza media calcolate. Alla pressione più bassa di 80 mbar, invece, i risultati sono presentati in Figura 61 per una miscela di CO₂ ed N₂, si nota come alla pressione minore, la maggiore stabilità della scarica elettrica comporta una forma d'onda della corrente più regolare.

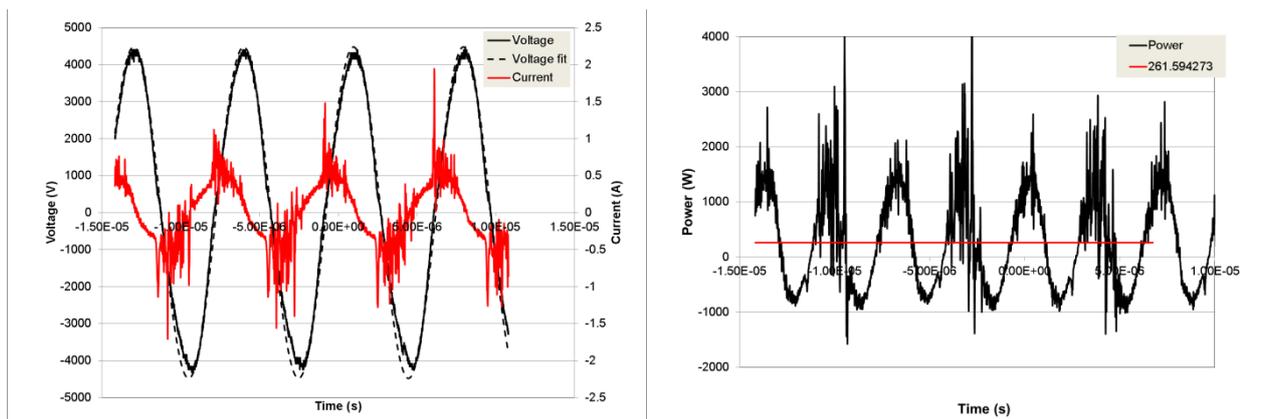


Figura 60 Caratteristiche tensione e corrente come misurate alla pressione di 1bar (25SCCM CO₂, 100SCCM Ar). A destra la potenza calcolata

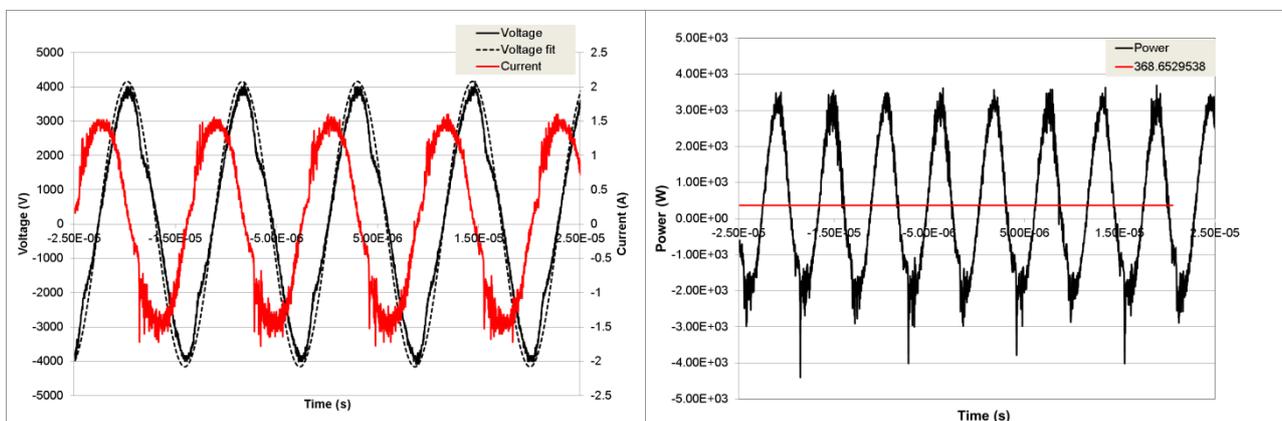


Figura 61 Caratteristiche tensione e corrente come misurate alla pressione di 80mBar (25SCCM CO₂, 100SCCM N₂). A destra la potenza calcolata

Questi dati sono presentati a titolo esemplificativo, dato che per ogni esperimento, e nell'ambito di ciascun esperimento al variare delle condizioni sperimentali, possono essere registrate le forme d'onda per la misura istantanea della potenza. Sono inoltre in corso delle modifiche all'alimentatore elettrico per permettere la misura elettronica della potenza erogata dal sistema e di quella assorbita dalla rete. Ne concludiamo però il successo del sistema costruito che riesce ad accoppiare la potenza di 300 W al flusso gassoso in un ampio intervallo di pressioni e composizioni. Vogliamo anche notare che la potenza accoppiata nel plasma è attualmente limitata dal possibile danneggiamento degli anelli di tenuta del sistema di raffreddamento ad acqua, ma sono in corso delle piccole modifiche al reattore per superare tali limitazioni. Infine, sono state effettuate alcune prove anche in presenza di materiale di tipo perovskitico, che è stato inserito nella regione di scarica in forma di "coating" di "pellet" (cioè uno strato di polvere di perovskite che ricopre delle sfere millimetriche di silice, con diametro inferiore a 3mm). In Figura 62 vediamo una immagine della scarica e le caratteristiche elettriche della stessa in presenza dei *beads*.

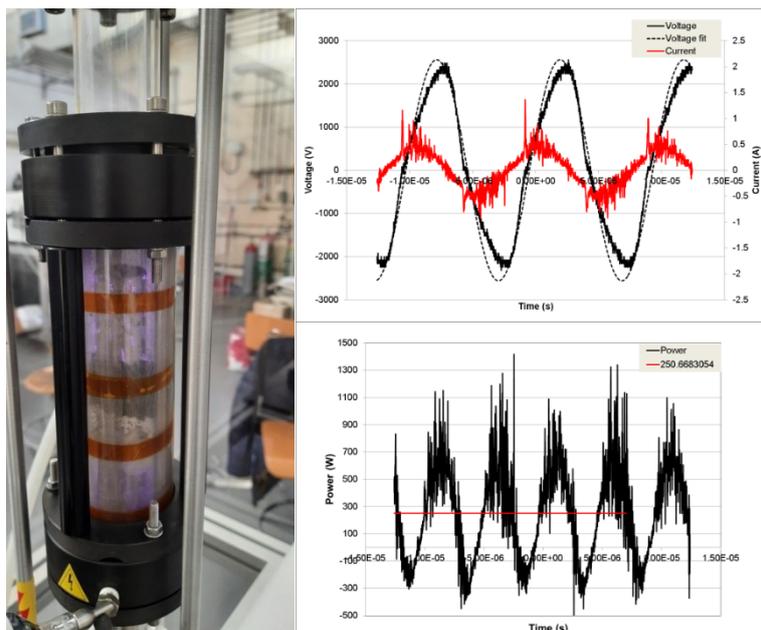


Figura 62 Funzionamento del reattore al plasma con letto di pellet carichi di Perovskite LSCF (area scura al centro)

3.3.2 Caratterizzazione del plasma mediante OES

Come già spiegato nella sezione 3.2.2 nel caso del plasma DC-GD la stessa diagnostica OES è stata applicata al caso del plasma DBD. L’ottica di raccolta e la fibra che accoppia l’emissione ottica del plasma allo spettrometro sono visibili in Figura 54c. Gli spettri di emissione ottica sono dominati dalle differenze tra i due gas carrier con cui è diluita l’anidride carbonica, ovvero l’emissione dell’azoto nell’UV e dell’Ar nel Rosso ed IR, come visibile in Figura 63 (80mBar, 25sccm CO₂, 100 sccm N₂) e Figura 64 (1 Bar, 25sccm CO₂, 100 sccm N₂). In entrambi i casi è possibile osservare all’interno del plasma le righe caratteristiche di emissione dell’ O₂ e del CO, dimostrando la scissione della CO₂. Nel futuro sarà possibile abbinare la diagnostica allo studio di cinetiche specifiche di dissociazione ed individuare i precursori di determinati canali di reazione, evitando l’eccitazione di radicali che non contribuiscono e che quindi portano ad una riduzione dell’efficienza del processo.

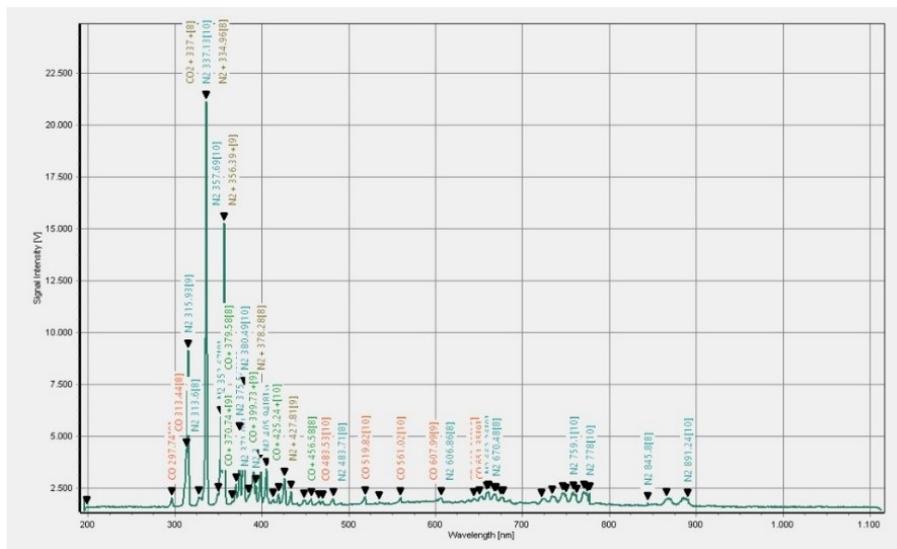


Figura 63 Spettro di emissione ottica dal plasma, bassa pressione (80mBar) CO₂, N₂

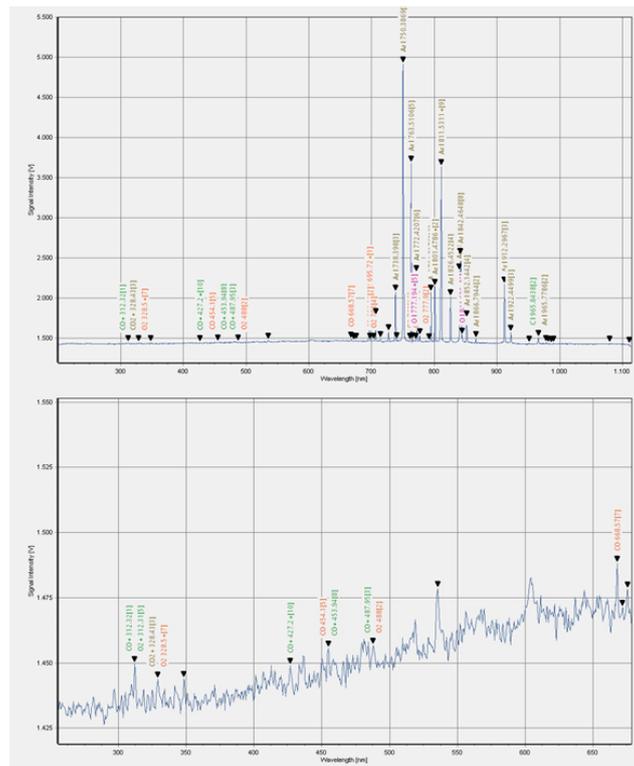


Figura 64 Spettro di emissione ottica dal plasma, alta pressione (1.0 Bar) CO₂, Ar. In basso il dettaglio della regione visibile dello spettro.

3.3.3 Caratterizzazione del gas prodotto DBD

In analogia ai risultati presentati nel precedente paragrafo nelle tabelle da Tabella 16 a Tabella 18 sono riportate le conversioni ottenute nei test di dissociazione della CO₂ in funzione della tensione applicata agli elettrodi e della potenza accoppiata nel plasma.

Tabella 16 Conversione della CO₂ in funzione della tensione e della potenza accoppiata alla pressione di 1 bar (25SCCM CO₂, 100SCCM Ar)

Conversione CO ₂ (%)	Tensione (%)	Potenza accoppiata (W)
0%	Plasma spento	260
33%	35%	
48%	45%	

Tabella 17 Conversione della CO₂ in funzione della tensione e della potenza accoppiata alla pressione di 80 mbar (25SCCM CO₂, 100SCCM N₂)

Conversione CO ₂ (%)	Tensione (%)	Potenza accoppiata (W)
0%	Plasma Spento	360
41%	30%	
55%	40%	
59%	50% ca	

Tabella 18 Conversione della CO₂ in funzione della tensione e della potenza accoppiata con il letto di *beads* carichi di Perovskite LSFC

Conversione CO ₂ (%)	Tensione (%)	Potenza accoppiata (W)
0%	Plasma Spento	250
8%	10%	
15%	20%	
20%	25%	

Come esempio è stato deciso di riportare uno dei risultati che sono stati ottenuti durante le prove con il plasma DBD, in particolare in Figura 65 sono riportati i risultati ottenuti sia come andamento delle concentrazioni volumetriche del reagente (CO₂) e dei prodotti sia come variazione della conversione di CO₂. Come si può vedere all’inizio della prova con una tensione pari al 30% della massima si aveva una conversione a valle del plasma pari a circa il 40 % (Tabella 17) la scarica è stata poi interrotta (evento 2) si è aspettato il tempo necessario affinché la misura risultasse stabile; quindi, è stata misurata la concentrazione del reagente. È stato riacceso il plasma e si è regolata la frequenza tra 110 kHz e 140 kHz per individuare la frequenza risonante, come si può vedere la concentrazione delle specie reagenti variava al cambiare della frequenza è importante però notare che le variazioni erano registrate dopo un tempo piuttosto lungo pari a 5 minuti dovuto al tempo morto tra l’uscita della pompa da vuoto e il rilevatore (ABB e Spettrometro), questo aspetto verrà migliorato in futuro riducendo i volumi morti così da avere una maggiore rapidità nelle risposte. Dopo il *tuning* della frequenza si aumentava la tensione applicata fino a circa il 50% (evento 4 e 5) dopodiché per evitare problemi di rottura degli *o-ring* della camicia raffreddante si procedeva allo spegnimento e alla verifica della concentrazione della miscela introdotta nel reattore. Infine la Tabella 18 mostra come la presenza di elementi rivestiti da perovskite abbia avuto un effetto marcato sulla prestazione del banco prova. In particolare, si nota una drastica riduzione del grado di conversione della CO₂ in CO. Questo effetto è probabilmente dovuto alla presenza dell’ossigeno che intrappolato nelle *vacancies* della perovskite potrebbe reagire con il CO favorendo nuovamente la formazione di CO₂ e quindi riducendo le prestazioni del banco prova. L’utilizzo di un letto fisso di perovskite dimostra da un lato che il materiale è un buon candidato per la separazione di O₂ ma che questo deve essere rimosso in modo continuo. Per tale motivo si è deciso di continuare ad approfondire le tecniche di deposizione di perovskiti su supporti metallici per la produzione di membrane per la separazione continua di ossigeno.

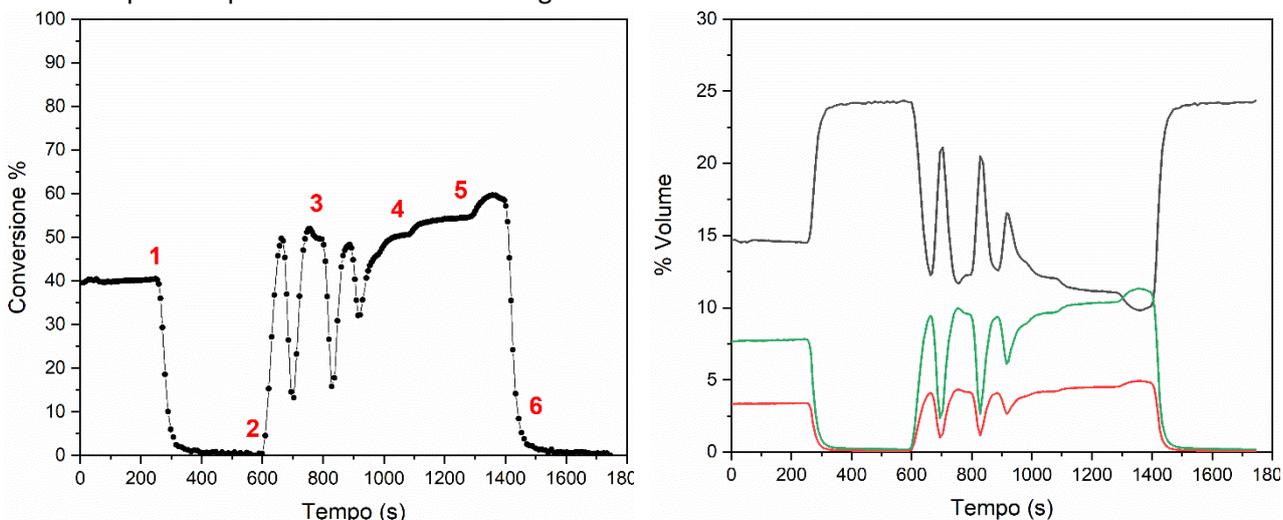


Figura 65 Conversione della CO₂ in funzione del tempo per la prova con 25SCCM CO₂, 100SCCM N₂. (a sinistra) e andamenti delle concentrazioni in funzione del tempo (a destra) delle specie in uscita dal reattore DBD: CO₂ (nero) CO (verde) e O₂ (rosso). Sono riportati in ordine alcune variazioni fatte avvenire durante il test: 1) interruzione scarica, 2) accensione scarica, 3) *tuning* frequenza per individuazione frequenza risonante, 4) - 5) incremento tensione applicata fino al massimo di 50% della tensione possibile, 6) interruzione scarica.

3.4 Preparazione di una membrana cilindrica per la separazione di ossigeno a supporto metallico

Nella sezione 3.4 verranno usati gli acronimi riportati nella tabella sotto.

EPD	Electrophoretic Deposition
SEM	Scanning Electron Microscope
LSFC	La _{0.5} Sr _{0.5} Fe _{0.8} Co _{0.2} O _{3-δ}
SDC	Samarium Doped Ceria, Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2-δ}

Allo scopo di preparare una membrana per la separazione di ossigeno di geometria tubolare metallica supportata, nella scorsa annualità sono stati individuati ed ottimizzati i parametri di deposizione di uno strato poroso a base di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ottenuto mediante elettroforesi (EPD) e di uno strato denso di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ottenuto mediante *sputtering* a radiofrequenza su un substrato metallico denso e piatto. Nella presente annualità i parametri già ottimizzati sono stati utilizzati per la deposizione su substrato cilindrico poroso al fine di ottenere una membrana cilindrica metallo supportata. Le criticità relative al trasferimento dei parametri di deposizione da un substrato piatto e denso ad uno cilindrico e poroso derivano da due fattori:

1 - la diversa geometria dei substrati può influire sul processo di deposizione degli ossidi. Nel caso EPD, ad esempio, la diversa geometria dei substrati richiede una diversa geometria del bagno di deposizione, che nel caso del substrato cilindrico non sarà più ad elettrodi complanari ma ad elettrodi cilindrici concentrici: la diversa distribuzione delle linee di campo elettrico potrebbe influenzare la morfologia dello strato di polvere depositato.

2 - La porosità presente nel substrato cilindrico può indurre la formazione di difetti nello strato depositato e può quindi rappresentare un ostacolo alla formazione di una membrana densa compatta e priva di difetti.

Il substrato metallico poroso (Figura 66 e Figura 67) è un cilindretto di acciaio AISI 316, di lunghezza di 3 cm, di diametro esterno di 1.5 cm e porosità di circa 200-400 micron. La rugosità superficiale del substrato è stata ridotta mediante lappatura.

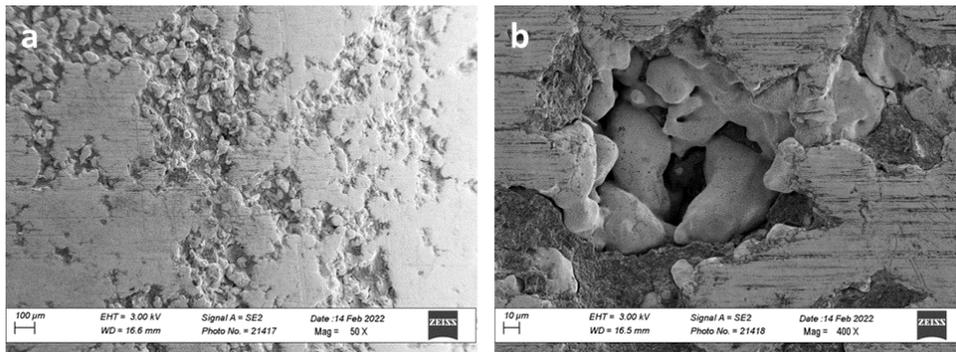


Figura 66 (a-b). Immagine SEM del cilindro metallico poroso usato come substrato per deposizione EPD.

3.4.1 Deposizione elettroforetica di polvere di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ su cilindro metallico poroso.

In Figura 67 è anche mostrato il bagno EPD utilizzato per depositare la polvere di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ su di un substrato cilindrico. Il bagno è costituito da un cilindro in teflon in cui viene inserito un cilindro metallico di diametro 3 cm e profondità 10 cm da connettere al polo positivo del potenziostato; il substrato cilindrico da ricoprire, collegato al polo negativo del potenziostato, viene immerso al centro del bagno.



Figura 67 Immagine del bagno per la deposizione delle polveri di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ su di un substrato cilindrico.

Come primo tentativo di formare uno strato uniforme di polveri di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sul substrato poroso sono stati utilizzati i parametri di deposizione già ottimizzati nella deposizione su substrato planare, riassunti in Tabella 19 e indicati come *deposizione EPD 1*.

Tabella 19 Parametri utilizzati nella deposizione EPD 1 delle polveri di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ su substrato cilindrico.

Acqua in acetilacetone (ml/l)	Iodio in acetilacetone (g/l)	Voltaggio (V)	Tempo sedimentazione (min)	Tempo di deposizione (min)	LSFC in sospensione (g/l)
10	2.5	60	20	4	3

In Figura 68 è mostrata la morfologia dello strato di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ottenuto dalla deposizione EPD1. Come si può osservare dalla micrografia SEM, la morfologia dello strato non è uniforme, e sono evidenti crepe ed anche fori diffusi della dimensione di 10-20 μm . Le porosità sono probabilmente dovute a fenomeni di elettrolisi del solvente causati da una concentrazione di forze di campo elettrico sul substrato cilindrico: l'elettrolisi del solvente provoca formazione di gas che nel cercare una via di fuga attraverso lo strato di polvere depositato provoca la formazione di fori. Il fenomeno può essere evitato riducendo il potenziale di deposizione. Le crepe osservate nel rivestimento EPD1 sono dovute ad una eccessiva quantità di polvere depositata. Una riduzione del voltaggio e dei tempi di deposizione possono contrastare il fenomeno. Nella deposizione *EPD 2* sono stati quindi ridotti quindi il potenziale ed i tempi di deposizione. Le condizioni selezionate sono riassunte in Tabella 20.

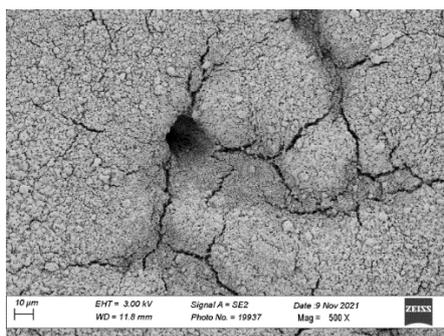


Figura 68 Immagine SEM del deposito delle polveri di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sul substrato cilindrico ottenuto da deposizione EPD 1.

Tabella 20 Parametri utilizzati nella deposizione EPD 2 delle polveri di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ su substrato cilindrico.

Acqua in acetilacetone (ml/l)	Iodio in acetilacetone (g/l)	Voltaggio (V)	Tempo sedimentazione (min)	Tempo di deposizione (min)	LSFC in sospensione (g/l)
10	2.5	30	20	2	3

In Figura 69(a, b) sono riportate le micrografie a due diversi ingrandimenti dello strato ottenuto con la deposizione EPD 2. Sebbene non si sia verificata la formazione di buchi attraverso lo strato, conseguenza del fatto che la riduzione del potenziale di deposizione ha limitato il fenomeno di elettrolisi del solvente, sono comunque presenti evidenti crepe dovute alla formazione di uno strato di polvere eccessivamente spesso.

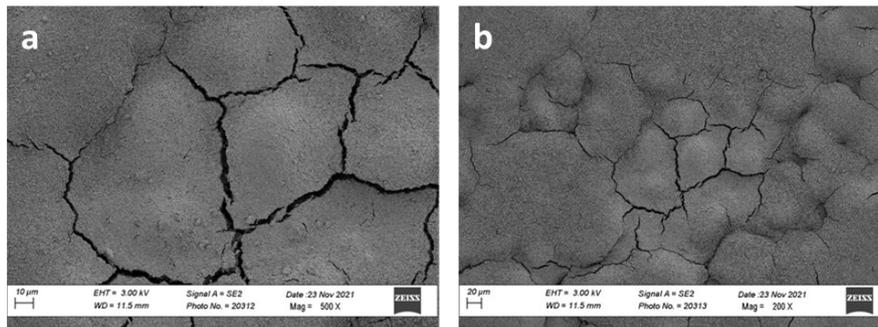


Figura 69 a,b. Immagine SEM del deposito delle polveri di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ su di un substrato cilindrico da deposizione EPD 2.

Allo scopo di eliminare le crepe nello strato depositato nelle *deposizioni* EPD 3 ed EPD 4 sono stati ridotti i tempi di deposizione a 40 e 25 secondi rispettivamente. I parametri di deposizione sono riassunti in Tabella 21 e Tabella 22 e le micrografie SEM dei rivestimenti sono mostrate rispettivamente nelle Figura 70 e Figura 71.

Tabella 21 Parametri utilizzati nella deposizione EPD 3 delle polveri di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ su substrato cilindrico.

Acqua in acetilacetone (ml/l)	Iodio in acetilacetone (g/l)	Voltaggio (V)	Tempo sedimentazione (min)	Tempo di deposizione (sec)	LSFC in sospensione (g/l)
10	2.5	30	20	40	3

Tabella 22 Parametri utilizzati nella deposizione EPD 4 delle polveri di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ su substrato cilindrico.

Acqua in acetilacetone (ml/l)	Iodio in acetilacetone (g/l)	Voltaggio (V)	Tempo sedimentazione (min)	Tempo di deposizione (sec)	LSFC in sospensione (g/l)
10	2.5	30	20	25	3

La riduzione dei tempi di deposizione ha comportato un notevole miglioramento della morfologia degli strati depositati. Le crepe, soprattutto nella strato ottenuto con la deposizione 4 (Figura 71), sono pressoché scomparse. Lo strato comunque non risulta uniforme in quanto sono visibili profondi avvallamenti delle dimensioni di 100-200 micron in corrispondenza dei pori del substrato cilindrico. I rivestimenti EPD 3 e EPD 4 sono stati utilizzati come *layer* di partenza per la deposizione dello strato denso di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ mediante *sputtering* reattivo a radiofrequenza.

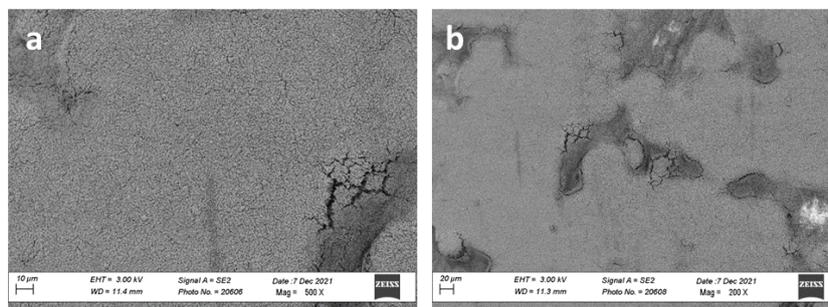


Figura 70 a,b. Immagine SEM del deposito delle polveri di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ su di un substrato cilindrico da deposizione EPD 3.

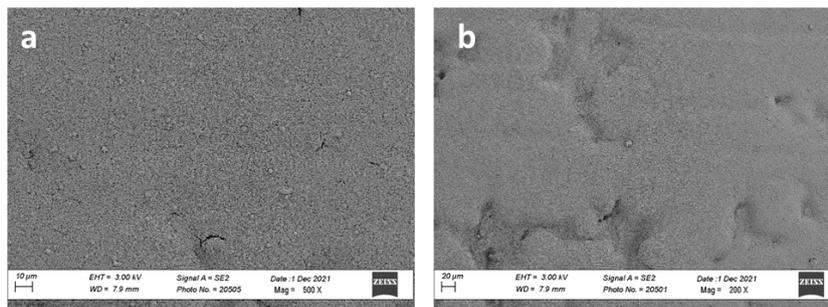


Figura 71(a-b) Immagine SEM del deposito delle polveri di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ su di un substrato cilindrico da deposizione EPD 4.

3.4.2 Deposizione dello strato denso di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ mediante sputtering a radiofrequenza

Deposizione di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ su strato EPD 3

Uno strato di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ di spessore di circa 1.2 micron è stato depositato mediante *sputtering* reattivo a radiofrequenza sullo strato di polveri di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Lo *sputtering* è stato condotto in ambiente reattivo di $\text{Ar}+\text{O}_2$ a partire da un *target* commerciale di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ di diametro di 6 pollici. La Tabella 23 riporta i parametri di deposizione utilizzati per le deposizioni del film di ceria sul campione EPD, dove p_{dep} rappresenta la pressione di lavoro, P_{RF} la potenza della radiofrequenza e t il tempo di deposizione. In base alla durata del tempo di deposizione si regola lo spessore del film ottenuto.

Tabella 23 Parametri utilizzati nella deposizione mediante sputtering del film di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ su layer EPD 3.

p_{dep} (mbar)	P_{RF} (W)	t (ore)	Spessore (μm)
5.3×10^{-3}	200	6.5	1.2

Come si osserva in Figura 72, lo strato di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ depositato mediante *sputtering* si presenta denso e privo di difetti in vaste aree della membrana, tuttavia sono ben evidenti avvallamenti in presenza dei pori del substrato associati a crepe e delaminazione del film che compromettono la funzionalità della membrana.

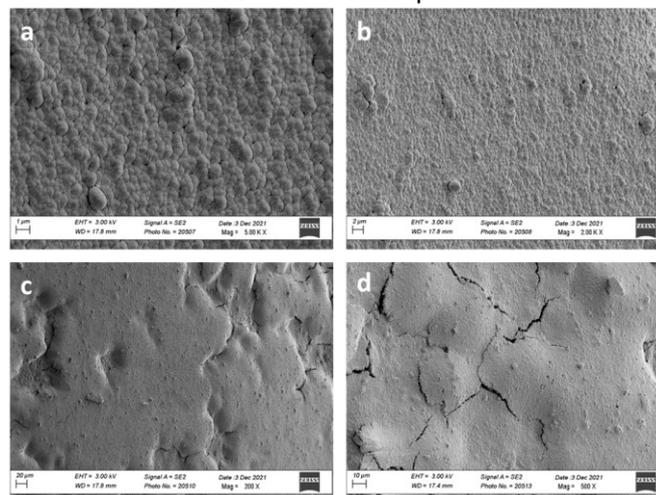


Figura 72 a-d. Micrografie SEM a diversi ingrandimenti del film di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ sul rivestimento di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ottenuto su substrato cilindrico da deposizione EPD 3.

Deposizione di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ su strato EPD 4

Gli stessi parametri sono stati utilizzati per depositare uno strato di ceria denso sullo strato EPD 4. Dapprima è stato depositato uno strato di 1.2 micron circa effettuando, come nel caso precedente, la deposizione per 6.5 ore. Il rivestimento è stato analizzato al SEM (Figura 73) ed il campione è stato introdotto nuovamente in camera di deposizione per continuare lo *sputtering* per altre 6.5 ore allo scopo di ottenere uno strato complessivo di spessore di circa 2.4 micron. La deposizione finale, come si osserva dalle micrografie SEM riportate in Figura 74, risulta omogenea e priva di crepe in ampie zone della membrana, ma restano tuttavia presenti piccole crepe in prossimità degli avvallamenti. Nonostante il film sia molto denso, anche lo spessore

di 2.4 micron non è sufficiente ad eliminare i difetti in prossimità degli avvallamenti e/o delle porosità del substrato.

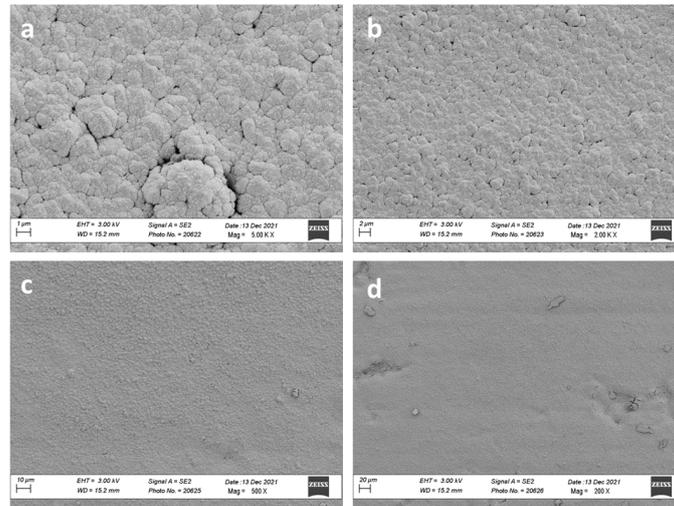


Figura 73 a-d. Micrografie SEM a diversi ingrandimenti del film di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-6}$ spesso 1.2 micron sul rivestimento di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ ottenuto su substrato cilindrico da deposizione EPD4.

Dato che la temperatura operativa delle membrane è di 850°C circa, si è voluto verificare l'effetto del trattamento termico sulla morfologia del rivestimento di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-6}$. In Figura 75 sono riportate le immagini SEM dello strato di ceria depositato per 13 ore sullo strato EPD 4 e sinterizzato a 900°C in aria per 8 ore. Il trattamento termico a 900°C non comporta alterazioni della morfologia dello strato di ceria nelle zone in cui lo strato risultava già privo di difetti dopo la deposizione. Si osserva una diversa distribuzione di nano pori del deposito che durante la fase di *sintering* a 900°C tendono a coalescere. In corrispondenza dei pori del substrato, in cui lo strato di ceria presenta avvallamenti e piccole crepe, il trattamento termico sembra aver favorito la delaminazione dello strato di ceria. Un substrato di acciaio con porosità ridotta, con pori dell'ordine di qualche decina di micron, consentirebbe un ulteriore miglioramento della qualità dei rivestimenti di perovskite e ceria, cioè una maggiore adesione al substrato e l'assenza di cricche.

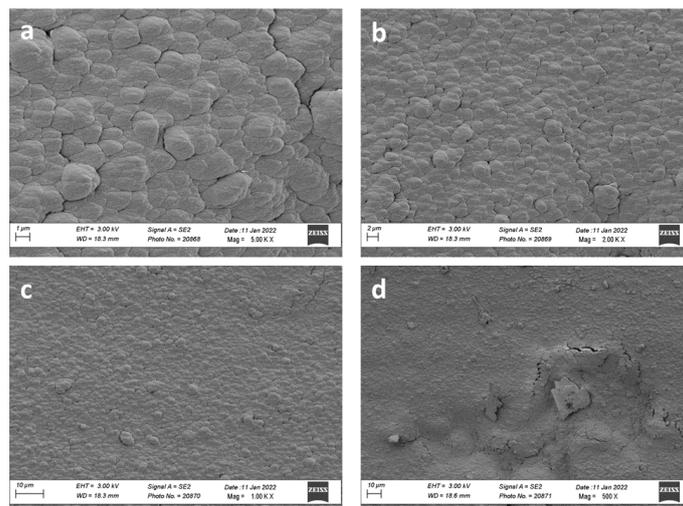


Figura 74 a-d. Micrografie SEM a diversi ingrandimenti del film di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-6}$ spesso 2.4 micron sul rivestimento di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ ottenuto su substrato cilindrico da deposizione EPD4.

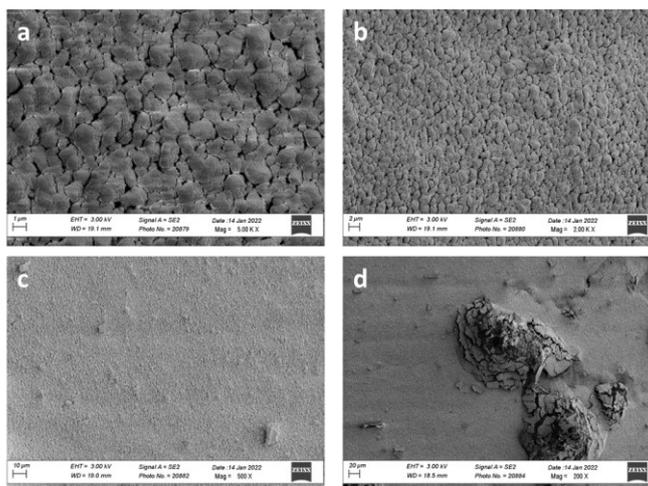


Figura 75 a-d. Micrografie SEM a diversi ingrandimenti del film di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-5}$ spesso 2.4 micron sul rivestimento EPD4 sinterizzato a 900° per 8 ore.

3.5 Conclusioni

I risultati promettenti ottenuti a valle della campagna sperimentale sulla dissociazione della CO_2 incoraggiano l'uso di reattori al plasma come tecnologia per lo stoccaggio chimico dell'energia. Il monossido di carbonio proveniente da questa reazione potrebbe essere impiegato come *building block* nella produzione di *e-fuels* rinnovabili per la chiusura efficiente del ciclo industriale del carbonio. Tramite l'inserimento di opportuni *oxygen carrier* in forma di grani a base di perovskiti è possibile ottenere una corrente di CO in condizioni batch. Mediante l'utilizzo di membrane di perovskiti, si potrebbe ottenere una produzione continua di CO ed O_2 . Entrambi gli approcci saranno oggetto di future campagne sperimentali nel reattore AC-GD e nel nuovo reattore a scarica dielettrica DBD. In quest'ultimo banco prova sarà possibile portare avanti la dissociazione di CO_2 a pressioni superiori e in condizioni operative flessibili, che consentono di operare in un regime di potenza al di sotto del kW, usando grammi di catalizzatore e flussi gassosi dell'ordine dei litri al minuto ed a pressioni prossime alla pressione atmosferica. L'elemento principale di questo banco prova è una camera in quarzo verticale con 40 mm di diametro esterno. Inizialmente l'apparato sperimentale verrà esercito con una singola barriera dielettrica e con un sistema di raffreddamento a liquido per gli elettrodi. Entrambi i sistemi (i.e. GD e DBD) permetteranno lo studio sperimentale dei processi di catalisi ma anche di affrontare le problematiche relative alla resistenza dei materiali impiegati necessari per la produzione industriale di *e-fuels* da plasma.

L'utilizzo di un letto fisso di perovskite dimostra da un lato che il materiale è un buon candidato per la separazione di O_2 ma che questo deve essere rimosso in modo continuo. Per tale motivo si è deciso di continuare ad approfondire lo studio sulle tecniche di deposizione di perovskiti e ossido di ceria su supporti metallici per la produzione di membrane per la separazione continua di ossigeno. Durante questa annualità sono state, infatti, condotte attività sperimentali riguardanti l'ottimizzazione della deposizione di *multilayer* $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-5}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-5}$ su supporti porosi cilindrici di acciaio AISI 316. Film di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-5}$ densi, di spessore di circa 2.4 micron, sono stati depositati mediante *sputtering* reattivo a radiofrequenza su un *interlayer* poroso di perovskite ottenuta mediante deposizione elettroforetica. I campioni sono stati sottoposti a trattamento termico a 900°C in aria per 8 ore. I film di perovskite ottenuti per elettroforesi sono risultati di buona qualità, aderenti al substrato e capaci di ridurre la porosità di quest'ultimo da qualche centinaio di micron a decimi di micron. Solamente in prossimità delle porosità del substrato è stata osservata una certa disomogeneità del rivestimento, ed in alcuni casi, laddove la porosità era particolarmente elevata, anche alcune cricche. I film di ceria, ottenuti mediante *sputtering* reattivo a radiofrequenza, hanno mostrato anch'essi una ottima qualità e buona aderenza al rivestimento perovskitico. La densità del film di ceria, tipica dello *sputtering*, ha consentito di ridurre notevolmente la porosità del rivestimento, "replicandone" tuttavia i difetti presenti in prossimità delle porosità del substrato metallico. Un substrato metallico a porosità ancora più ridotta, consentirebbe l'eliminazione dei difetti dei rivestimenti che sono localizzati proprio in prossimità delle ampie porosità del substrato.

4 Valorizzazione di CO₂ mediante banco prova termochimico: ottimizzazione della sintesi di catalizzatori

Autori: Igor Luisetto, Umberto Pasqual Laverdura, Stefano Stendardo

Recentemente tre importanti processi per la valorizzazione della CO₂ sono state investigate: la reazione di metanazione, la reazione di *reforming* a secco (DRM) e quella di *reverse water-gas shift* (RWGS).

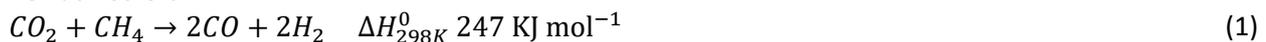
La reazione di metanazione nel processo *power-to-gas* (PtG) è un esempio di tecnologia di “utilizzo del carbonio” (Bailera, Lisbona, Romeo, & Espatolero, 2017). Nel processo PtG, l'eccedenza di elettricità prodotta dalle fonti di energia rinnovabile intermittente, viene utilizzata per scindere l'acqua in idrogeno e ossigeno mediante elettrolisi. L'H₂ prodotto può essere utilizzato direttamente come vettore energetico o combinato con CO₂ per produrre metano. Il metano sintetizzato può essere facilmente immesso nella rete di distribuzione del gas esistente e, sostituendo il gas naturale fossile, permette di ridurre le emissioni di gas serra. La reazione di metanazione è:



In base alla letteratura l'attività catalitica per la metanazione di sistemi metallici diminuisce secondo l'ordine Ru > Rh > Ni > Co > Pt > Pd. I catalizzatori a base di Ni sono i materiali più studiati per la loro elevata attività, alta selettività e basso costo (Li et al., 2018). Lo svantaggio principale dei catalizzatori a base di Ni è la tendenza alla sinterizzazione in seguito all'aumento repentino in seguito alla reazione. Inoltre non permettono una facile e rapida attività come lo permettono altri metalli, come Ru (Sharma, Hu, Zhang, McFarland, & Metiu, 2011).

Le prestazioni del catalizzatore per la reazione di metanazione dipendono da vari parametri; tra loro, la dimensione delle particelle di metallo, il supporto metallico l'interazione e le proprietà del supporto sono le più rappresentative (Kesavan et al., 2017).

Il *reforming* a secco di CH₄ impiegando CO₂ Eq. (1), chiamato anche *dry reforming* (DRM), è stato recentemente riconosciuto come un modo efficiente per la valorizzazione di CH₄ e CO₂ (Gao, Jiang, Meng, Yan, & Aihemaiti, 2018). Infatti il *syn-gas* prodotto ha un rapporto H₂/CO prossimo ad uno, idoneo alla sintesi di idrocarburi ossigenati e combustibili sintetici. La materia prima utilizzabile per il DRM spazia dalle riserve di gas naturale ricche di CO₂ al biogas prodotto dalla fermentazione anaerobica dei fanghi di scarto (composti principalmente da CH₄ e CO₂), offrendo così la possibilità di ampliarne l'utilizzo ed evitare il rilascio della CO₂ nell'atmosfera.



A causa della sua elevata endotermicità, il DRM è stato proposto anche per l'accumulo di energia e il trasferimento di energia, ad esempio nella conversione dell'energia solare in energia chimica.

Per quanto riguarda l'applicazione del DRM per la produzione di *syn-gas*, ad oggi la sua implementazione industriale è ostacolata principalmente dai seguenti aspetti: (i) la reazione inversa di spostamento del gas d'acqua (*reverse water gas shift* RWGS) Eq. (2) che, consumando H₂, abbassa il rapporto H₂/CO; (ii) la disattivazione del catalizzatore per depositi carboniosi formati dal cracking del metano Eq. (3) e dalla reazione di Boudouard Eq. (4).



Il processo DRM necessita di temperature elevate (generalmente superiori a 800 °C) per ottenere conversioni di CH₄ e CO₂ adeguate. In tale condizione la reazione di Boudouard è termodinamicamente sfavorevole, e la RWGS è soppressa dalla bassa concentrazione di CO₂, tuttavia, è favorito il cracking del metano.

I catalizzatori a base di Ni sono tra i più impiegati nel *reforming* di CH₄, ma anche altamente inclini alla formazione di carbonio, perché, insieme alla capacità di attivare il legame C-H, il Ni ha un'elevata affinità con il carbonio formando depositi di grafite che possono disattivare rapidamente il catalizzatore (Luisetto et al., 2017). Catalizzatori contenenti metalli nobili come Pt, Ru e Rh mostrano un'elevata attività e selettività per la reazione DRM oltre a una buona stabilità verso la deposizione di carbonio (Pakhare & Spivey, 2014), anche se il loro costo più elevato e la bassa disponibilità li rendono non economicamente competitivi rispetto ai

sistemi basati su Ni. Tuttavia, Ru è il metallo prezioso più economico e per questo può essere la scelta ideale in alternativa al Ni se impiegato con un piccolo carico. Pertanto, lo sviluppo di catalizzatori, selettivi per il DRM, con un'elevata resistenza alla deposizione di carbonio e un'adeguata stabilità termica, è fondamentale per l'implementazione del DRM a livello industriale. In questo contesto abbiamo deciso di preparare catalizzatori basati su Ru supportato su perovskiti di CaZrO_3 drogate con Sm e Y per testare le due reazioni illustrate precedentemente, metanazione e *reforming* a secco. Per la sintesi si è scelto un processo di auto-combustione con glicina come combustibile e sali di nitrato come ossidanti. Una estesa valutazione dei parametri della sintesi ha permesso di selezionare il rapporto *fuel/oxidant* migliore ed il corretto quantitativo di Ru per ottenere le più elevate conversione e selettività come illustrato di seguito.

4.1 Descrizione sperimentale

4.1.1 Sintesi per autocombustione

Perovskiti basate su zirconato di calcio (CaZrO_3) sono state ottenute mediante il metodo di autocombustione con glicina. La sintesi prevede di sciogliere quantità stechiometriche di nitrato di calcio esaidrato ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato di zirconile idrato ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$) in acqua demineralizzata insieme alla glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) in modo tale da avere una molarità dello ione nitrato pari a 0.5 M. Per l'aggiunta di glicina nella sintesi sono stati studiati tre differenti rapporti molari rispetto alle moli di nitrato presenti. In particolare, è stata aggiunta in quantità stechiometrica ($R=1$), sub-stechiometrica ($R=0.5$) e sovra stechiometrica ($R=1.5$). Una volta sciolti i sali e la glicina a 50°C per trenta minuti, in modo da omogeneizzare la soluzione, si è proceduto a far evaporare l'acqua in eccesso prima su una piastra riscaldata e successivamente in stufa a 110°C per 20 minuti. Si è ottenuto un solido che è stato fatto bruciare ad una temperatura compresa tra $350\text{-}400^\circ\text{C}$ su una piastra riscaldata. La combustione si presentava differente a seconda del rapporto nitrati/glicina:

1. La temperatura della fiamma era più alta nel caso di rapporto stechiometrico e tutta la glicina bruciava dando luogo ad un solido bianco;
2. Se il rapporto era inferiore o superiore al rapporto stechiometrico la combustione avveniva in maniera meno efficace e non tutta la glicina veniva eliminata, fatto evidenziato dalla colorazione nero-brunastra della polvere ottenuta alla fine della reazione.

Con lo stesso metodo di autocombustione sono stati preparati anche campioni di perovskite zirconio drogata nel sito B (i.e. Zr) con ittrio (Y) e samario (Sm), in modo tale da avere un rapporto Ca:Zr:dopante pari a 1:0.85:0.15. La procedura è simile a quella descritta in precedenza l'unica differenza evidente nel caso delle perovskiti drogate è l'introduzione del drogante nella soluzione dei sali nitrati con glicina nella forma di nitrato di ittrio esaidrato ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) o di nitrato di samario esaidrato ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$). In base ad una estesa valutazione dei parametri impiegati nella sintesi delle perovskite, sono stati preparati catalizzatori con due contenuti di Ru pari al 1.5% e al 3.0% in peso introducendo quantità stechiometriche di $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y$, $x+y=3$, rutenio nitrosil nitrato. Come rapporto nitrati/glicina si è preso il rapporto sovra stechiometrico ($R=1.5$). La nomenclatura dei diversi catalizzatori preparati è indicata nella seguente tabella:

Nome Campione	Quantitativo di Ru (wt%)	Supporto impiegato
R1.5CZY	1.5	$\text{CaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$
R3.0CZY	3.0	$\text{CaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$
R1.5CZSm	1.5	$\text{CaZr}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$
R3.0CZSm	3.0	$\text{CaZr}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$

4.1.2 Tecniche di caratterizzazione

Le isoterme di adsorbimento-desorbimento di N_2 sono state ottenute a -196°C utilizzando lo strumento Micromeritics ASAP2020. L'area superficiale è stata calcolata con il metodo Brunauer–Emmett–Teller (BET) nell'intervallo di pressione di equilibrio $0.01 < p/p^\circ < 0.30$. La distribuzione delle dimensioni dei pori è stata ottenuta dal ramo di desorbimento del ciclo di isteresi utilizzando il metodo Barrett–Joyner–Halenda (BJH) e il volume totale dei pori è stato calcolato dal punto di adsorbimento massimo a $p/p^\circ=0.99$. Prima dell'adsorbimento di N_2 , il campione è stato riscaldato in vuoto a 350°C per 4 h. I *pattern* di diffrazione dei

raggi X (XRD) sono stati raccolti utilizzando un diffrattometro Rigaku SmartLab dotato di una sorgente Cu K α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) e la configurazione Bragg-Brentano θ - θ nell'intervallo 2θ di 10 – 80° , con passo di 0.015° . Gli esperimenti di riduzione a temperatura programmata (H_2 -TPR) sono stati eseguiti con un sistema automatizzato Micromeritics AutoChem 2950 HP. Il campione è stato caricato all'interno di un reattore tubolare ad U in quarzo, posizionato in un forno di riscaldamento. Una miscela riducente al 5% in volume di H_2 in Ar ($30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) veniva flussata al suo interno e la temperatura veniva incrementata da 50 fino a 950°C , con una velocità di riscaldamento di $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Il consumo di H_2 è stato misurato mediante un rivelatore a conducibilità termica (TCD). L'analisi morfologica è stata eseguita con un microscopio elettronico a scansione Zeiss Leo SUPRA 35 equipaggiato da una sorgente di elettroni a emissione di campo (FE-SEM), la composizione chimica è stata ottenuta con l'analisi a raggi X a dispersione di energia (EDAX). Prima dell'analisi i campioni sono stati dispersi con alcool isopropilico mediante un bagno ad ultrasuoni. L'analisi dell'ossidazione dei precursori ottenuti dopo la sintesi è stata effettuata con una termo-microbilancia TGA/DSC1 Star System (Mettler Toledo). Prima degli esperimenti è stato eseguito il bilanciamento dello strumento nel flusso reattivo a temperatura ambiente. Il campione ($\sim 15\text{ mg}$) è stato caricato in un crogiolo di Al_2O_3 e riscaldato da RT a 800°C a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ alimentando un flusso di $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ di aria sintetica.

4.1.3 Prove catalitiche per la valorizzazione di CO_2

L'attività catalitica è stata portata avanti utilizzando un reattore a letto fisso in acciaio 316L (test di metanazione) o quarzo per operare a temperature più alte di 500°C (test di Reverse Water Gas Shift, RWGS e *Dry Reforming of Methane*, DRM) con un diametro esterno di 12.7 mm e una lunghezza di 450 mm . Il reattore è uno degli elementi del banco prova termochimico schematizzato in Figura 76. Il reattore è stato riscaldato con un forno tubolare apribile dotato di un regolatore di temperatura (Carbolite Gero TS1 12/60/150). I gas sono stati introdotti con quattro controllori di flusso di massa (Bronkhorst EL-Prestige). La corrente in uscita dal reattore è stata analizzata in continuo con un Advance Optima 2000 (ABB), dotato di un condensatore Peltier per rimuovere l'acqua, e dei seguenti sistemi: a) rivelatore a infrarossi (URAS 14) per la misura di CO (ppm) e CO_2 (%vol.); rivelatore a infrarossi (URAS 14) per la misura di CO (%vol.) e CH_4 (%vol.); rivelatore di conducibilità termica (Caldos 15) per la misura di H_2 (%vol.); Magnos 8 sensore paramagnetico per la misura di O_2 (%vol.). Una quantità di catalizzatore, 0.200 g , è stato caricato nel reattore a letto fisso miscelato con del carburo di silicio (SiC Sigma Aldrich $d_p < 550\text{ }\mu\text{m}$) circa 2.00 g in modo da mantenere un volume di letto catalitico di circa 2 cm^3 . È stata utilizzata una miscela di gas con una portata totale pari a $200\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ con una specifica composizione di ingresso, in grado di rispettare i limiti di rilevabilità dello strumento ABB. Per la reazione di metanazione la composizione della miscela $H_2:CO_2:N_2$ è pari a $40:10:50\text{ %vol.}$, per la reazione di RWGS la composizione della miscela $H_2:CO_2:N_2$ è stata di $10:10:80\text{ %vol.}$ ed infine per la reazione di DRM la composizione della miscela $CH_4:CO_2:N_2$ è stata fissata pari $10:10:80\text{ %vol.}$ In queste condizioni un valore di *Gas Hourly Space Velocity* (GHSV) di $\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$, questo parametro è un indice del tempo di contatto tra gas e il letto fisso. Nel caso della reazione di metanazione il catalizzatore è stato esposto alla miscela reattiva a partire da temperature ambiente fino a raggiungere i 500°C , raggiunta con una rampa di 4°C min^{-1} , il letto è stato poi mantenuto a questa temperatura per 5 h per essere poi ridotta a tre diversi livelli di temperatura 440°C , 380°C e 320°C mantenendola per 5 h . Conclusa tale isoterma la temperatura è stata incrementata con un tasso di 60°C fino a raggiungere un valore di 500°C per un intervallo di temperatura di circa 5 h . Per le reazioni di RWGS e DRM dato che il catalizzatore necessita comunque di una pre-riduzione con idrogeno si procedeva prima con uno *step* di RWGS fino a 850°C mantenendo la reazione costante per 5 h dopodiché il reattore veniva raffreddato fino a 100°C , quindi si procedeva ad aumentare la temperatura cambiando la miscela di reazione per il reforming a secco. Anche nel caso del *reforming* a secco si facevano degli *step* da 850°C , 700°C e 550°C mantenuti per 7 h consecutive. Per la reazione di metanazione e di RWGS la conversione di CO_2 ($X_{CO_2}\%$), la selettività per i prodotti CH_4 ($Sel_{CH_4}\%$), CO ($Sel_{CO}\%$) e la velocità di reazione per la conversione di CO_2 (r_{CO_2}) sono state calcolate secondo le equazioni sotto riportate:

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{CH_{4,out} + CO_{out}}{CO_{2,out} + CH_{4,out} + CO_{out}} \times 10^2$$

$$S_{CH_4}(\%) = \frac{CH_{4,out}}{CH_{4,out} + CO_{out}} \times 10^2$$

$$S_{CO}(\%) = \frac{CO_{out}}{CH_{4,out} + CO_{out}} \times 10^2$$

$$-r_{CO_2} (molg^{-1}s^{-1}) = \frac{F_{CO_2,in} X_{CO_2}}{m}$$

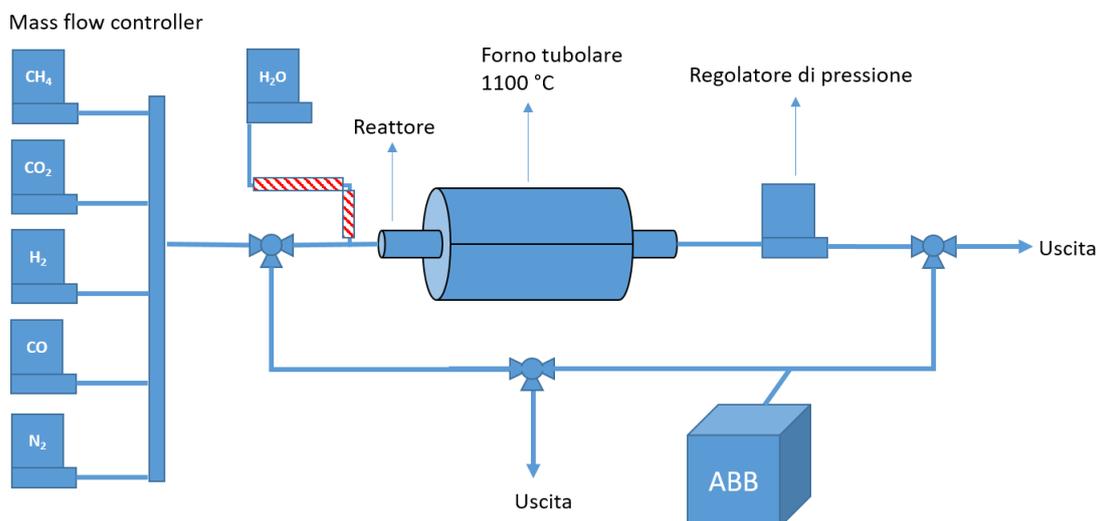


Figura 76 Raffigurazione del reattore impiegato nelle misure catalitiche.

Dove: $CH_{4,out}$, CO_{out} , $CO_{2,out}$ sono le percentuali delle rispettive molecole rivelate dal rivelatore ABB, $F_{CO_2,in}$ è la portata in ingresso al reattore ed m è la massa di catalizzatore inserito nel reattore.

Per la reazione di DRM invece sono stati calcolati il rapporto H_2/CO e la conversione di CH_4 ($X_{CH_4}\%$) e di CO_2 ($X_{CO_2}\%$) secondo le formule sotto riportate.

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{CO_{2,in} + CO_{2,out}}{CO_{2,in} + \epsilon CO_{2,out}} \times 10^2$$

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{CH_{4,in} + CH_{4,out}}{CH_{4,in} + \epsilon CH_{4,out}} \times 10^2$$

$$\epsilon = \frac{V - V^0}{V^0}$$

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{H_{2,mol\ out}}{CO_{mol\ out}}$$

In queste formule il fattore ϵ è un fattore che tiene in conto delle moli che si producono per effetto della conversione dei reagenti, in particolare V è il volume di gas che si produrrebbe con una conversione completa mentre V^0 è il volume di gas alimentato al reattore. È necessaria l'introduzione di questo fattore per calcolare le conversioni in quanto sebbene puntualmente sia stata misurata la portata in uscita al reattore non è stato possibile registrarla in continuo durante la reazione.

4.2 Risultati e descrizione

4.2.1 Valutazione metodo di sintesi e studio chemiometrico

La sintesi del catalizzatore a base di rutenio (Ru) supportato prevede una prima fase sulla preparazione del solo supporto a base di perovskite (i.e. $CaZrO_3$). Questo studio preliminare ha consentito di valutare il potenziale effetto che la fase cataliticamente cattiva (i.e. Ru) sulla preparazione di perovskiti, contenenti principalmente calcio e zirconio. Innanzitutto è di fondamentale importanza verificare la temperatura a cui far avvenire la calcinazione delle polveri prodotte per autocombustione, in modo tale da ottenere la fase perovskitica voluta, sono stati effettuati test in bilancia termo-gravimetrica (TG) per evidenziare i passaggi di fase e la decomposizione termica delle polveri ottenute. In Figura 77 sono riportati gli andamenti della massa dei campioni di perovskite in funzione della temperatura di calcinazione. Si può evidenziare che, per il campione ottenuto con il rapporto stechiometrico, non si ha una significativa perdita di massa fino a 800 °C.

Ciò può essere probabilmente dovuto al fatto che la fase perovskitica si è correttamente formata durante la reazione di autocombustione, e che tende solo a stabilizzarsi durante la calcinazione ad elevata temperatura. Al contrario, per i campioni con rapporto sub o sovra stechiometrico, si ha una combustione intorno a 400-500 °C che probabilmente è legato ai residui carboniosi incombusti che rimangono della glicina. È però evidente che al di sopra di 600 °C le perdite in massa sono o nulle o molto piccole (<5% in massa), ciò vuol dire che a 800 °C si è ottenuta la perovskite scopo della sintesi.

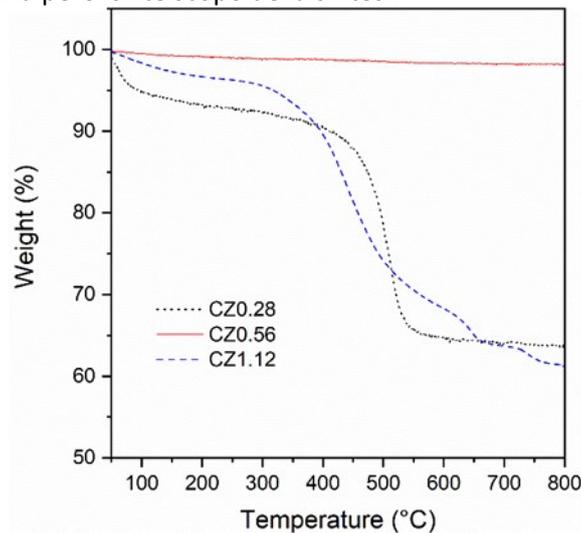


Figura 77 Peso del campione di perovskite in funzione della temperatura per i campioni di calcio zirconato sub stechiometrico (nero), stechiometrico (rossa) e sovra stechiometrico (blu).

A valle dei risultati della calcinazione in TG, i campioni ottenuti dalla sintesi sono stati calcinati a 800 °C temperatura alla quale si può essere certi di ottenere una fase di ossidi misti. Grazie a questi risultati si è proceduto alla valutazione della resa di sintesi per verificare l'efficacia del metodo di sintesi. In particolare, si è ottenuto che per le perovskiti ottenute con un rapporto stechiometrico la resa di sintesi è risultata più alta intorno al 95% per la perovskite calcio zirconio e al 93% per le perovskiti dopate con Y o Sm. Le sintesi con un rapporto stechiometrico inferiore ($R=0.5$) o superiore ($R=1.5$) rispetto allo stechiometrico hanno una resa più bassa ma tuttavia compresa nel *range* 80-85%, la perdita in resa è dovuta principalmente a residui carboniosi contenenti la perovskite che rimangono sui *beaker* a valle dell'autocombustione difficili da rimuovere. Per verificare l'avvenuta formazione della perovskite ed evidenziare se si ha segregazione di ossidi a valle della calcinazione in muffola sono state effettuate delle analisi di diffrazione a raggi-X. In Figura 78 sono riportati come esempio i profili di diffrazione per i campioni calcio-zirconio con diverso rapporto *fuel/oxidant*. Confrontando questi profili con quello della perovskite calcio-zirconio che si trova in letteratura (scheda JCPDS 00-153-2747) si evidenzia come effettivamente a valle della sintesi e della successiva calcinazione la fase formata è pura e non ci sono sostanziali segregazioni di ossidi. Per ottimizzare la sintesi proposta in questo lavoro, al fine di studiare le caratteristiche tessiture di una perovskite calcio-zirconio con alta area superficiale, è stato effettuato uno studio sistematico del metodo di sintesi mediante autocombustione con glicina, secondo i principi del *Design of Experiment* (DoE), mediante un disegno sperimentale a due fattori e tre livelli, ed una successiva analisi multivariata. In particolare, sono stati studiati gli effetti del rapporto glicina/nitrati (*fuel-oxidant ratio*) e dell'aggiunta o meno di un diverso dopante (ittrio o samario). I dati sperimentali sono stati elaborati mediante una regressione multipla con un polinomio contenente termini lineari e interferenti come riportato nell'equazione sotto:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2$$

Dove x_1 e x_2 sono variabili indipendenti adimensionali correlate alle variabili indipendenti reali *fuel-oxidant ratio*, glicina/nitrati(mol/mol), e la concentrazione dell'elemento dopante che può essere o ittrio o samario, Ca: Zr:dopante (% mol); mentre y rappresenta la variabile dipendente, cioè l'area superficiale misurata, (A.S.) ($m^2 g^{-1}$). I coefficienti b_1 , b_2 , b_{11} e b_{22} rappresentano l'effetto diretto delle variabili indipendenti, mentre b_{12} rappresenta l'effetto indiretto, ovvero la mutua interazione tra le due variabili indipendenti. In Tabella 24 sono riportati i parametri delle sintesi che abbiamo utilizzato per il disegno sperimentale. Non sono state

considerate per il DoE. In Tabella 25 è riportata la matrice del modello chemiometrico descritto. In particolare, sono stati evidenziati i risultati ai vertici della matrice ed è stata riportata la differenza tra il risultato calcolato dal modello e la misura sperimentale. Viene evidenziato che, con il modello scelto per interpolare i dati sperimentali, per quanto riguarda l'area superficiale è presente un punto che non segue la tendenza generale delle aree degli altri campioni ciò è probabilmente dovuto ad una non linearità tra i parametri presi in considerazione, tuttavia, non è stato possibile eliminare questi punti dal calcolo delle costanti del modello polinomiale sopra riportato.

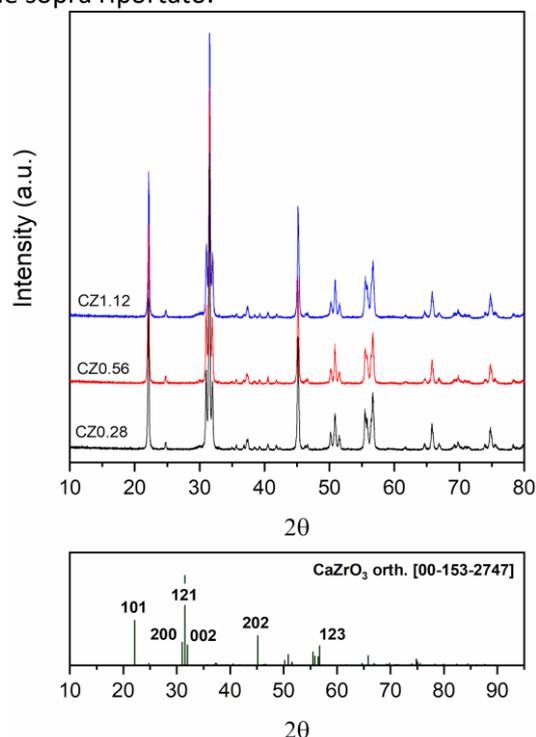


Figura 78 Profili di diffrazione a raggi X (Cu K α) dei supporti calcio-zirconio con diverso rapporto *fuel to oxidant* dopo calcinazione in muffola a 800 °C: intervallo 2 θ = 10-80°, è riportata in figura anche il profilo della perovskite calcio zirconio.

Tabella 24 Parametri sperimentali delle sintesi utilizzate per il disegno sperimentale

Elemento Dopante	Fuel-Oxidant mol _{glicina} /mol _{nitreti}		
	0.28 (-1)	0.56 (0)	1.12 (+1)
Ca 1:Zr 0.85: Y 0.15 (-1)	-1, -1	-1, 0	-1, +1
Ca 1:Zr 1 (0)	0, -1	0, 0	0, +1
Ca 1:Zr 0.85: Sm 0.15 (+1)	+1, -1	+1, 0	+1, +1

Per il punto (0, +1) corrispondente ad un eccesso di glicina durante la sintesi senza alcun dopante, la differenza tra il valore sperimentale e il valore calcolato dal modello è probabilmente dovuta all'effetto della glicina rimasta incombusta che tende poi a bruciare nella calcinazione facendo così crescere l'area superficiale. La Figura 79 riporta la superficie ottenuta interpolando i dati sperimentali di area superficiale calcolata con il metodo BET e le rispettive curve di livello. Nelle curve interpolatrici di Figura 79, il modello è stato esteso a -1,1 e +1,1 per una maggiore semplicità nella raffigurazione dei punti sperimentali in combinazione con le curve.

Tabella 25 Matrice dei due modelli chemiometrici: risposta agli estremi della matrice

	Matrice modello		Matrice sperimentale		Risposta A.S. (m ² g ⁻¹)		
	X1	X2	mol _{glicina} /mol _{nitreti}	Elemento dopante	Modello	Sperimentale	Δ
Ex1	-1	-1	0.28	Y	16.76	16.56	0.2
Ex2	1	-1	0.28	Sm	12.53	14.51	-1.98
Ex3	-1	1	1.12	Y	17.33	14.95	2.38
Ex4	1	1	1.12	Sm	14.98	16.34	-1.36

Dalla Figura 79, si nota come l'effetto del rapporto glicina e nitrati sull'area superficiale sia di fondamentale importanza, si formano strutture con un'area più elevata quando il rapporto è in eccesso rispetto al valore stechiometrico o quando è in difetto rispetto al valore stechiometrico. Ciò è dovuto al fatto che quando la combustione avviene in presenza di un eccesso o di un difetto di glicina la temperatura della fiamma risulta essere più bassa dando luogo alla formazione di residui carboniosi incombusti che, nella successiva calcinazione ad elevata temperatura in aria danno luogo a liberazione di gas e quindi allo sviluppo di una maggiore area superficiale. Si può evidenziare come nel caso dell'eccesso rispetto al valore stechiometrico la presenza di questi residui sia maggiore e pertanto generalmente l'aria superficiale risulta essere maggiore in questo caso. L'effetto del differente elemento dopante sull'area superficiale è più complesso, si osserva infatti che nel caso non ci sia nessuna sostituzione nel sito B della perovskite in tutti i casi si ha un'area superficiale minore, mentre sembra che l'aggiunta di ittrio o samario non dia luogo ad una perovskite con un'area superficiale sensibilmente maggiore in un caso o nell'altro. L'interpretazione del modello consente di definire quali sono le condizioni ottimali per la preparazione di perovskiti calcio-zirconio dopate. In particolare in questo studio, per ottenere particelle con un'elevata area superficiale si deve lavorare con un eccesso di glicina rispetto ai nitrati e si può procedere andando a sostituire nel sito B della perovskite parte dello zirconio o con ittrio o con samario. A valle dei risultati ottenuti con la bilancia termogravimetrica e dello studio chemiometrico, sono stati preparati campioni di catalizzatori a base di rutenio (Ru) supportati su perovskite dopata con Y e Sm.

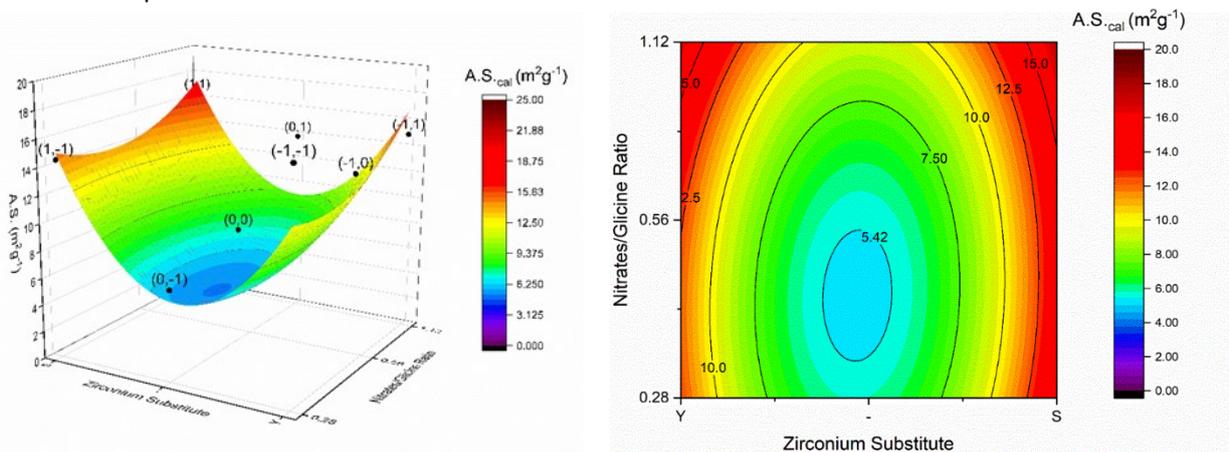


Figura 79 Modello chemiometrico per la sintesi ottimale di perovskiti calcio-zirconio: effetto sull'area superficiale.

4.2.2 Caratterizzazione dei catalizzatori Ru supportati su $\text{CaZr}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$

I diffrattogrammi XRD dei campioni 1.5 Ru e 3.0 Ru wt%/ $\text{CaZr}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, denominati Ru1.5CZSm e Ru3.0CZSm, sottoposti ad un trattamento di riduzione condotta fino a 1000 °C sono riportati in Figura 80. L'analisi conferma che la perovskite $\text{CaZr}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, era la fase cristallina principale. Tale fase è costituita da una struttura ortorombica appartenente al gruppo spaziale di simmetria Hermann-Mauguin $Pcmn$ (carta 00-153-2747). A circa $2\theta = 30^\circ$ è stato osservato un picco attribuibile ad una fase $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ con simmetria cubica e gruppo spaziale $Fm-3m$ (carta 00-153-0310). Questa impurezza probabilmente si è formata in seguito alla riduzione ad alta temperatura. Nell'estensione $2\theta = 35-45^\circ$ riportata in Figura 80b, un picco di debole intensità a circa $2\theta = 44^\circ$, rilevato solo nel campione contenente il 3.0 wt% di Ru, corrispondeva al picco più intenso [101] di Ru^0 metallico, con simmetria esagonale e gruppo spaziale $P63/mc$ (carta 00-900-8513). Le dimensioni medie dei cristalliti della fase perovskitica, calcolate con l'equazione di Scherrer, sono di circa 35 nm in entrambi i campioni, suggerendo che l'introduzione del Ru nella sintesi non altera la cristallinità del supporto $\text{CaZr}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$.

Per valutare l'interazione di Ru con la perovskite sono stati condotti degli esperimenti di riduzione a temperatura programmata (H_2 -TPR) come mostrato in Figura 81. In entrambi i campioni R1.5CZSm e R3.0CZSm la riduzione avveniva in tre intervalli di temperatura, bassa tra 60 – 200 °C, intermedia tra 240 – 374 °C, ed alta tra 360 – 600 °C denominati α β e δ , rispettivamente. Nella regione α erano distinti due picchi,

uno intenso a 136 °C sovrapposto ad uno di minore intensità a 174 °C. Sono stati assegnati a specie RuO₂ poco interagenti con la perovskite.

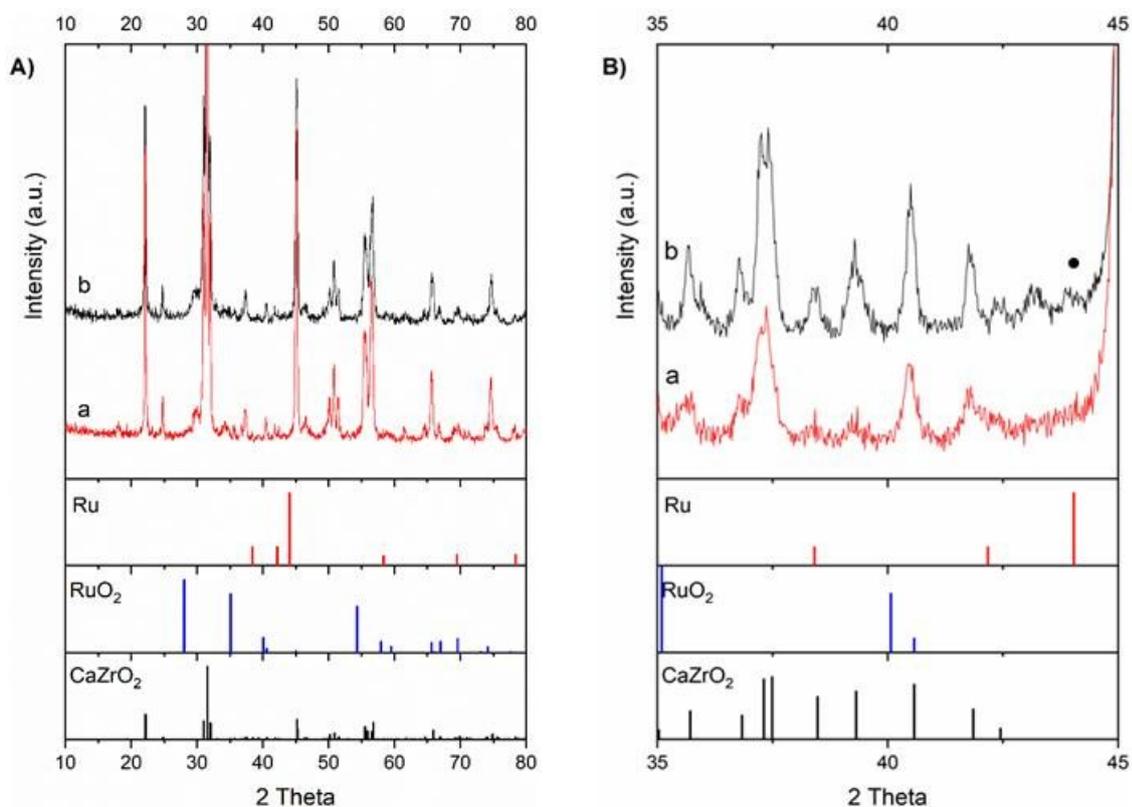


Figura 80 Profili di diffrazione a raggi X (Cu K α) dei catalizzatori R1.5CZSm (a) e R3.0CZSm (b) dopo riduzione eseguita con flusso 5%H₂/Ar fino a 950 °C: intervallo 2 θ = 10-80° (A); ingrandimento tra 2 θ =35-45° in cui è presente il picco più intenso di Ru⁰ card. 00-900-8513 (simbolo ●) B).

Nella regione β il campione R1.5CZSm mostra un unico picco intenso con il massimo a 330 °C, aumentando il contenuto di Ru il campione R3.0CZSm mostrava due picchi sovrapposti con massimo a 283 e 339 °C. Un andamento simile era ottenuto a più alta temperatura, nell'intervallo γ R1.5CZSm mostrava un unico picco mentre R3.0CZSm è caratterizzato da tre picchi sovrapposti con massimo a 390, 493 e 560 °C. E' evidente che nel processo di auto-combustione il Ru poteva essere in parte entrato nella struttura cristallina della perovskite dando luogo a specie RuO_x che per essere completamente ridotte necessitavano di temperature più alte rispetto a quelle tipicamente riportate in letteratura per RuO₂ (Huang et al., 2022). Questo fenomeno può risultare benefico per mantenere le dimensioni delle particelle di Ru piccole e ben disperse sul supporto. Per validare questa ipotesi sono state condotte le analisi FE-SEM dei catalizzatori dopo il processo H₂-TPR come riportato in Figura 82. La caratterizzazione morfologica del campione R3.0CZSm evidenziava una struttura porosa, formata durante la sintesi per autocombustione, che non è stata significativamente alterata dal processo di riduzione ad alta temperatura, fino a 1000 °C (Figura 82a). L'analisi condotta ad alto ingrandimento (Figura 82b), mostra particelle sferiche di Ru⁰ omogeneamente distribuite sul supporto provando l'alta stabilità del Ru alla sinterizzazione anche dopo il processo di riduzione ad alta temperatura. Il supporto sembra costituito da particelle tra loro adese con pori sferici sulla superficie, probabilmente dovuti alla formazione delle nano-particelle di Ru⁰ espulse dalla soluzione solida.

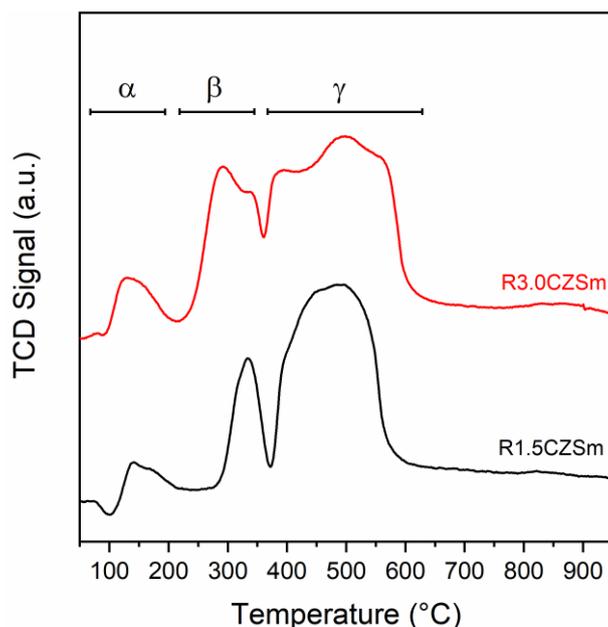


Figura 81 Profili H₂-TPR dei campioni R1.5CZSm (colore nero) e R3.0CZSm (colore rosso) eseguiti tra 50 a 950 °C con un flusso di 30 cm³ min⁻¹ del riducente 5%H₂/Ar e l'incremento di temperatura di 10 °C min⁻¹.

La distribuzione delle nano-particelle di Ru⁰ dei campioni Ru1.5CZSm e Ru3.0CZSm sono riportate in Figura 82c e Figura 82d rispettivamente. Sono costituite da una omogenea distribuzione con valori medi delle dimensioni di 5.5±1.6 nm e 5.7±1.5 nm, confermando che anche con un carico di Ru doppio nel campione Ru3.0CZSm rispetto al Ru1.5CZSm non avveniva una significativa sinterizzazione.

4.3 Processi termici per la valorizzazione della CO₂

4.3.1 Reazione di metanazione

Come mostrato nella Figura 83, le prestazioni dell'attività catalitica per la reazione di metanazione di R1.5CZSm e R3.0CZSm sono state valutate nell'intervallo di temperatura di 200–450 °C. Sebbene la metanazione di CO₂ sia fortemente esotermica ($\Delta H^0 = -164 \text{ kJ mol}^{-1}$) e favorita alle basse temperature, la soglia di conversione inizia sopra i 329 °C per R1.5CZSm e ad una temperatura molto inferiore, pari a 275 °C, per R3.0CZSm (Figura 83a). R1.5CZSm ha una conversione con un andamento crescente ma molto lontano dai valori termodinamici e raggiunge il 59% a 450°C. Il campione R3.0CZSm mostra un profilo *light-off* della conversione che aumenta in modo marcato raggiungendo i valori termodinamici fino a un massimo di circa l'86% a 398 °C, per poi diminuire nuovamente al crescere della temperatura ad un valore dell'82% a 450 °C. La selettività al metano è riportata nella Figura 83b. Questo valore è molto basso nel sistema R1.5CZSm partendo dal 38% a 300 °C per incrementare con un andamento monotono fino all'80% a 450 °C. Nel campione R3.0CZSm è significativamente maggiore, partendo dall'85% a 245 °C ed aumenta quasi linearmente al crescere della temperatura fino a 350 °C raggiungendo il 100 % per poi diminuire gradualmente al 93% alla più alta temperatura di 450°C. L'andamento della conversione e della selettività suggerisce un probabile meccanismo di reazione che prevede la formazione dell'intermedio CO, semplificabile come: $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CO} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CH}_4$.

Dal grafico di Arrhenius della velocità di consumo della CO₂ mostrato nella Figura 84, le energie di attivazione apparente erano rispettivamente di 83.4 e 101.9 kJ mol⁻¹ per i catalizzatori R1.5CZSm e R3.0CZSm. La minore energia di attivazione apparente del catalizzatore R1.5CZSm è dovuta probabilmente al più basso incremento della conversione all'aumentare della temperatura. Tali risultati confermano che un quantitativo maggiore del Ru favorisce l'attivazione dei reagenti.

4.3.2 Reforming a secco del metano (DRM)

Grazie ai risultati ottenuti per la reazione di metanazione condotta sui campioni R1.5CZSm e R3.0CZSm, si è notato che un maggiore carico di Ru favorisce conversioni e selettività maggiori. Per tale motivo il sistema catalitico R3.0CZSm è stato scelto per testarne la sua efficienza per il *reforming* a secco (DRM). L'attività catalitica espressa come conversione dei reagenti CH₄ e CO₂ e come rapporto molare dei prodotti H₂/CO è riportata in Figura 85.

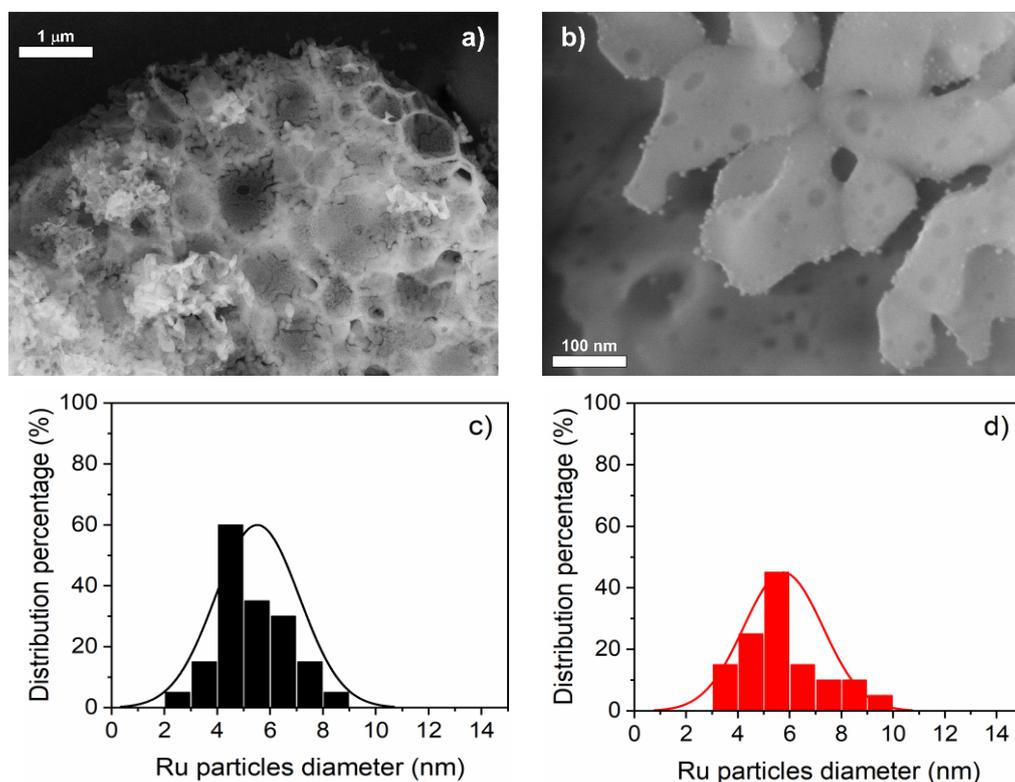


Figura 82 Immagini SEM del campione R3.0CZSm dopo riduzione eseguita con flusso 5%H₂/Ar fino a 950 °C a basso (a) ed alto (b) ingrandimento; distribuzione delle particelle di Ru dei campioni R1.5CZSm (c) e R3.0CZSm (d).

Le conversioni sono prossime al valore termodinamico, a tutte le temperature studiate, pur operando con una ragguardevole GHSV di 60000 cm³g⁻¹h⁻¹. Essendo endotermica ($\Delta H^0 = 247 \text{ kJ mol}^{-1}$), la reazione DRM è termodinamicamente e cineticamente favorita alle alte temperature, e le conversioni aumentano al crescere della temperatura di esercizio. La conversione di CO₂ è superiore a quella di CH₄, alle temperature inferiori di 640 °C, ad esempio a 550 °C la conversione di CO₂ è circa 40 % mentre quella del CH₄ è del 31%, indicando il verificarsi della reazione inversa di spostamento del gas d'acqua (RWGS). Aumentando la temperatura, le conversioni si equivalgono raggiungendo il valore massimo del 97% a 850 °C. A causa della parallela reazione RWGS, H₂ e CO₂ sono convertiti in H₂O e CO, producendo un *syngas* con un rapporto molare H₂/CO inferiore a uno; tuttavia il DRM diventa la reazione principale al crescere della temperatura, e il rapporto H₂/CO raggiunge l'unità per temperature maggiori di 640 °C. È importante notare che non si sono ottenuti valori del rapporto H₂/CO significativamente maggiori dell'unità, infatti alla più alta temperatura di 850 °C il valore di H₂/CO è di 1.04, indicando che non si verifica il cracking del CH₄ che poteva indurre una rapida disattivazione del catalizzatore a causa della deposizione di residui carboniosi. Il grafico di Arrhenius delle velocità di reazione dei reagenti è mostrato in Figura 86. Le energie di attivazione apparente del catalizzatore R3.0CZSm è 79.3 kJ mol⁻¹ per il consumo di CH₄ e 67.8 kJ mol⁻¹ per il consumo di CO₂. La minore energia di attivazione per il consumo di CO₂, è dovuta alla reazione RWGS presente nell'intervallo di temperatura 430 – 500 °C. Le energie di attivazione ottenute sono minori di quelle riportate in letteratura per catalizzatori basati su Ni, ad esempio per l'attivazione del CH₄ Rajib Kumar Singha (Singha et al., 2016) riporta valori di ben 106.3 kJ mol⁻¹ e di 75.2 kJ mol⁻¹ (Luisetto et al., 2017), suggerendo una ottima capacità del sistema Ru3.0CZSm nell'attivazione dei reagenti chimici. Essendo la reazione di RWGS coinvolta nell'abbassamento del contenuto

di H₂ nel syn-gas ottenuto nel DRM, e dell'incremento del CO nella metanazione, è stata condotta una valutazione del sistema R3.0CZSm nella sua promozione.

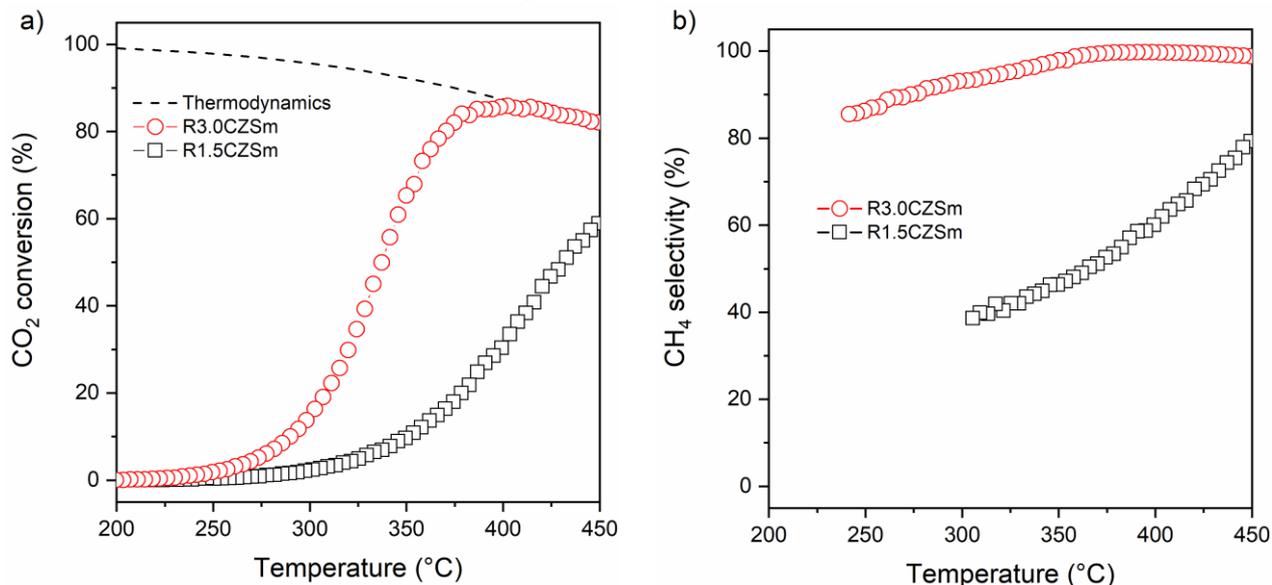


Figura 83 Conversione (%) di CO₂ (a) e selettività (%) per CH₄ (b) in funzione della temperatura dei catalizzatori R1.5CZSm e R3.0CZSm.

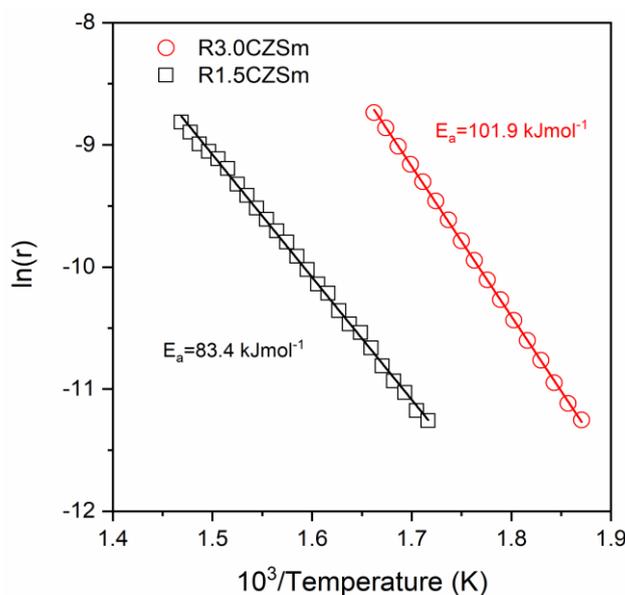


Figura 84 Diagramma di Arrhenius della velocità di reazione del consumo di CO₂ per i catalizzatori R1.5CZSm e R3.0CZSm.

La reazione di RWGS ha un andamento termodinamico tale da favorire la conversione del reagente CO₂ in CH₄, prevalente a bassa temperatura, e della formazione di CO favorita a temperature maggiori di 520 °C. Come mostrato in Figura 87a la conversione di CO₂ del catalizzatore R3.0CZSm inizia a 350 °C con un rapido incremento per raggiungere un plateau tra 450 – 550 °C per poi aumentare nuovamente, seguendo la curva termodinamica e raggiungendo il 50% a 840 °C. L'andamento della conversione è stato correlato all'andamento della selettività dei prodotti CO e CH₄ in funzione della temperatura riportati in Figura 87b. Quando la reazione di RWGS diventa il processo principale, il componente principale è il CH₄ che cresce con una curva a 'vulcano' con il massimo a 450°C per poi bruscamente diminuire, un andamento esattamente opposto è stato osservato per il prodotto CO, che prevale a temperature maggiori di 650°C.

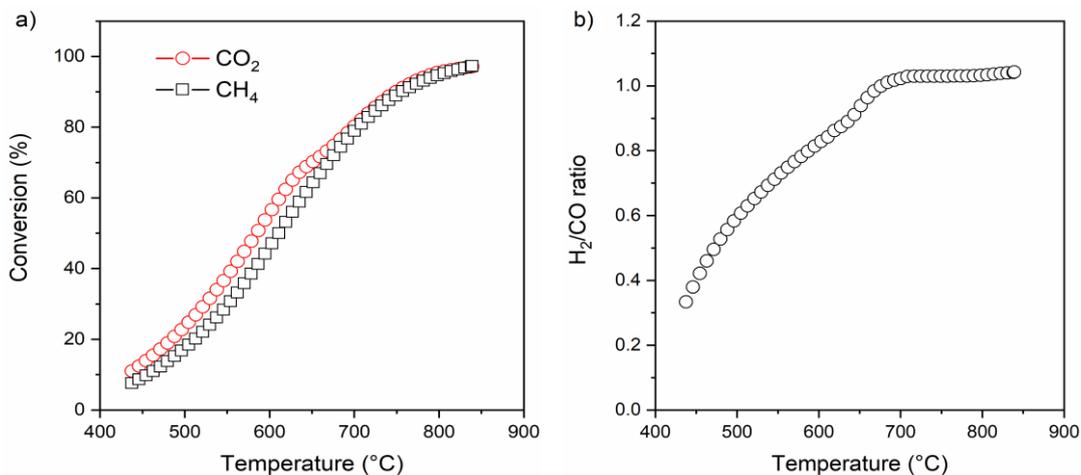


Figura 85 Conversione (%) dei reagenti CO₂ e CH₄ (a) e rapporto molare dei reagenti H₂/CO (b) in funzione della temperatura del catalizzatori R3.0CZSm.

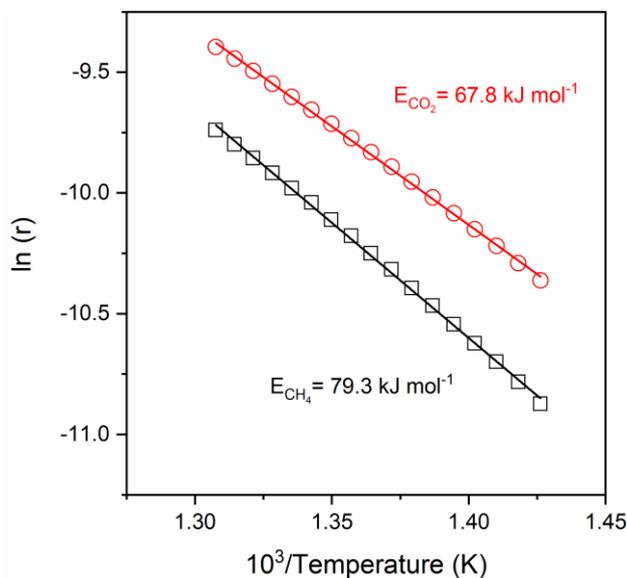


Figura 86 Diagramma di Arrhenius della velocità di reazione del consumo di CO₂ e di CH₄ del catalizzatore R3.0CZSm

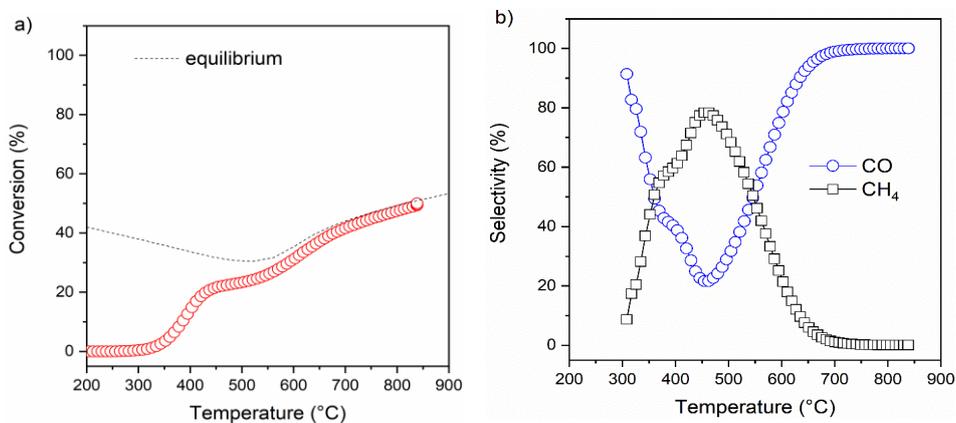


Figura 87 Conversione (%) del reagente CO₂ (a) e selettività (%) per CO e CH₄ (b) in funzione della temperatura del catalizzatore R3.0CZSm.

4.4 Conclusioni

Grazie ai risultati ottenuti nell'annualità precedente, le attività di quest'anno si sono focalizzate sull'ottimizzazione della sintesi del catalizzatore a base di Rutenio per poter essere nel DBD in prossime future attività sperimentali. In particolare è stato preso in considerazione il solo sistema catalitico rutenio supportato da perovskite (CaZrO_3) ed è stata ottimizzata la sintesi. In particolare è stata valutato tramite approccio di *Design of Experiment* il rapporto *fuel to oxidant* tale da avere sia una maggiore area specifica superficiale che una maggiore resa.

Tale materiale è stato ottenuto sia per la reazione metanazione sia per la reazione di *reforming* a secco. Viene confermato in analogia a quanto riportato in (Tuti, Laverdura, Marconi, Mastro, & Casciardi, 2020), il valore di 3 w/w% come carico di catalizzatore ottimale sia per la reazione di DRM che per quella di metanazione.

Tale valore è stato, altresì utilizzato per la sintesi di altro materiale catalitico da testare nella reazione di *reverse water gas-shift* come ulteriore processo di valorizzazione di CO_2 . Anche in questo test, alle alte temperature è ottenuto una conversione della CO_2 prossima al valore termodinamico.

Rispetto al lavoro svolto in (Tuti, Laverdura, Marconi, Mastro, & Casciardi, 2020), l'attività catalitica dal sistema 3% di Ru supportato $\text{CaZr}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ studiato in questa annualità ha mostrato, la capacità di promuovere le reazioni endotermiche, ovvero il *reforming* a secco e la RWGS, e quelle esotermiche di metanazione raggiungendo conversioni prossime ai valori termodinamici operando ad una elevata GHSV.

Lo studio preliminare sui supporti preparati per autocombustione, in particolare con le tecniche TG-DTA che la temperatura di calcinazione $800\text{ }^\circ\text{C}$ garantisce la produzione di un ossido stabile. La sintesi è stata ulteriormente ottimizzata mediante un *design of experiment* (DoE) e successiva analisi chemiometrica, in particolare si è studiata l'area superficiale misurata con la tecnica BET come funzione di risposta in quanto di fondamentale importanza per le caratteristiche tessiture di supporti e catalizzatori. Lo studio dei parametri di sintesi ha sottolineato che l'uso di un eccesso di glicina ovvero un rapporto sovrastechiometrico del rapporto "*fuel to oxidant*" permette di ottenere un'area superficiale maggiore, inoltre anche l'introduzione durante la sintesi di un secondo elemento dopante nel sito B della perovskite permette di ottenere un aumento della funzione di risposta. A partire da questi risultati preliminari si è passati alla produzione di catalizzatori supportati su perovskiti calcio zirconio dopate con samario con contenuto di rutenio del 1.5% (R1.5CZSm) e 3% in peso (R3.0CZSm). L'analisi XRD conferma che $\text{CaZr}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, con struttura ortorombica, era la fase maggioritaria. A circa $2\theta=30^\circ$ è stato osservato un picco assegnato a cubico $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$, che si è formato con la riduzione. Nell'estensione $2\theta=35-45^\circ$, un picco di debole intensità associato al Ru metallico è stato rilevato solo nel campione contenente il 3.0 wt% di Ru. In entrambi i campioni R1.5CZSm e R3.0CZSm la riduzione, studiata con la tecnica TPR (*Temperature-programmed Reduction*), avviene in tre intervalli di temperatura anche a temperatura superiore ai $400\text{ }^\circ\text{C}$. Tale comportamento evidenzia come nel metodo di sintesi il Ru potrebbe essere in parte entrato nella struttura cristallina della perovskite dando luogo a specie interagenti con la struttura del supporto. La parziale interazione del Ru con il supporto perovskitico può avere un effetto positivo nel mantenere le dimensioni delle particelle metalliche piccole e ben disperse sul supporto. Dal FE-SEM dei catalizzatori dopo il processo di riduzione si evidenzia una struttura porosa con particelle sferiche di Ru^0 omogeneamente distribuite sul supporto provando l'alta stabilità del Ru alla sinterizzazione anche dopo il processo di riduzione ad alta temperatura. Le dimensioni delle particelle di Ru erano simili anche per diverso *loading* di metallo attivo suggerendo che non avvenga un maggior effetto di sinterizzazione del Ru per *loading* maggiori. Le prestazioni dell'attività catalitica per la reazione di metanazione per R1.5CZSm sono lontane dai valori termodinamici e raggiunge il 59% a 450°C . Per il campione R3.0CZSm si raggiungono valori termodinamici fino a un massimo di circa l'86% a $398\text{ }^\circ\text{C}$, per poi diminuire nuovamente al crescere della temperatura compatibilmente con le possibili reazioni parallele. In analogia la selettività per il campione R1.5CZSm è piuttosto bassa mentre per il campione R3.0CZSm ed è maggiore del 90% da $325\text{ }^\circ\text{C}$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Dati gli andamenti di conversione e selettività registrati probabilmente la reazione coinvolge un primo *step* in cui si forma CO e successivamente questo reagisce e forma metano. Dalla comparazione dei due catalizzatori è evidente che il maggior contenuto di Ru favorisce l'attivazione dei reagenti. Il catalizzatore R3.0CZSm è stato successivamente testato per le reazioni di DRM e RWGS. Le conversioni sono prossime al valore termodinamico, a tutte le temperature studiate, operando con una GHSV di $60000\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}\text{ h}^{-1}$. A causa della contemporanea reazione di RWGS il rapporto H_2/CO è diverso da 1 a basse

temperature dove è maggiormente favorita la reazione parallela; tuttavia, la reazione di *reforming* diventa la reazione principale al crescere della temperatura, e il rapporto H_2/CO raggiunge l'unità per temperature maggiori di 640 °C, inoltre a 850 °C H_2/CO pari a 1.04 suggerisce che non avviene il cracking del metano che provocherebbe la disattivazione del catalizzatore. Dallo studio della singola reazione di RWGS si è evidenziato, come ci si aspetta anche dalla termodinamica, che a basse temperature la reazione favorita è la metanazione fino a 450-550 °C dopodiché l'andamento si inverte e il prodotto principale è il CO.

Appendice agli studi di LCA al settore nel cemento e dell'acciaio

Autori: Claudio Carbone, Alessandro Agostini, Stefano Stendardo

In questa appendice è stata approfondita l'analisi LCA applicata al settore del cemento e dell'acciaio e documentata nel rapporto RdS (Carbone et al., 2020). I dettagli delle configurazioni impiantistiche sono riportate nel rapporto RdS (Carbone et al., 2020). Qui si riporta un breve sunto. L'unità di misura utilizzata per il confronto del *carbon footprint* delle diverse alternative rimane la CO₂ equivalente (CO₂eq) che permette di misurare le emissioni di gas serra mediante l'uso di un unico parametro, il cosiddetto potenziale di riscaldamento globale (*Global Warming Potential, GWP*).

Oltre alla metrica più convenzionale GWP100 (già discussa nell'annualità precedente (Carbone et al., 2020)) è stato considerato anche il GWP20, che permette di fare una valutazione degli impatti su un orizzonte temporale più breve (20 anni) e valutare quindi l'effetto delle emissioni degli agenti climalteranti che presentano un tempo di vita più breve in atmosfera, e.g. il metano.

Inoltre, sono state valutate altre due categorie di impatto ambientale ((i) *Resource Depletion – Mineral and Metals; Primary* (ii) *Energy Demand from non-renewables*) con l'obiettivo di identificare eventuali *trade-off* e situazioni *win-win* o *win-lost*, associati alla richiesta aggiuntiva di materie prime, combustibile e di energia (elettricità e calore) dovuti al ciclo CaL e di Rankine. Infine, un'analisi parametrica è stata condotta al fine di valutare gli eventuali impatti associati all'implementazione futura di questa tecnologia, quando il *mix* nazionale di fornitura elettrica potrebbe essere dominato da fonti di energia rinnovabili (e.g. eolico e fotovoltaico).

Da questa ulteriore analisi, si evince che il vantaggio in termini di emissioni di gas serra, risulta ridotto in uno scenario futuro in cui le rinnovabili potrebbero avere un ruolo dominante. La quantità di energia elettrica prodotta in surplus dal ciclo di Rankine sfruttando il calore di processo, porterà a un quantitativo di crediti di carbonio più moderato. Infine, si evidenzia come l'introduzione del processo di cattura di CO₂ determina in generale un aumento nell'uso di combustibile con un conseguente aumento della domanda di energia primaria. Questi risultati suggeriscono soluzioni diverse per rendere questa tecnologia sostenibile dal punto di vista economico, quali per esempio l'utilizzo di combustibili alternativi per produrre il calore necessario al processo di cattura di CO₂, o all'uso di energia elettrica.

5 Descrizione delle attività svolte e risultati

5.1 Approccio metodologico

L'analisi ambientale - *Life Cycle Assessment* (LCA) - è stata svolta in modo strutturato e standardizzato secondo quanto dettato dalle linee guida internazionali definite dalle norme ISO 14040 e 14044 (Finkbeiner et al., 2006), utilizzando il software GaBi TS 10 – PE International (GaBi Professional Database, Thinkstep, <https://sphera.com/> 2021). L'approccio LCA è descritto con dettaglio nel report presentato nell'ambito della stessa progettualità nel 2021 (Carbone et al., 2020). I casi studio e l'analisi di inventario sono i medesimi descritti nello stesso report e non vengono pertanto qui ripetuti.

5.2 Definizione degli obiettivi

L'obiettivo generale di questa appendice è quello di approfondire l'analisi di valutazione ambientale rispetto al report RdS (Carbone et al., 2020). L'identificazione del *carbon footprint* si è esteso allo studio delle emissioni con effetto a breve termine (orizzonte temporale di 20 anni – GWP20). Il *carbon footprint* è stato integrato con la valutazione dell'esaurimento delle risorse minerali ed elementi e della domanda di energia primaria per poter identificare *trade-off* tra le diverse categorie di impatto ambientale.

Nello specifico, come già spiegato, l'analisi è orientata alla quantificazione dell'impatto ambientale del sistema tradizionale e di quelli integrati con il processo di *Calcium Looping* (CaL) per il trattamento dei fumi da combustione, e con sistemi di recupero dell'energia termica mediante ciclo di Rankine. Tre diverse tipologie di impianto sono presi in esame: un cementificio; un'acciaieria con altoforno (*Blast Furnace*) e

fornace a ossigeno (*Basic Oxygen Furnace*); e un'acciaieria basata su processi di riduzione diretta con gas naturale (*Midrex*) e fornace ad arco elettrico (*Electric Arc Furnace*). L'unità funzionale su cui è stata dimensionata l'analisi è, per il cementificio, 1 kg di cemento prodotto, mentre, per le acciaierie, 1 t di acciaio liquido prodotto. Lo scopo geografico di questo studio è quello del territorio europeo, mentre l'orizzonte temporale è definito come l'aspettativa di vita degli impianti, che corrisponde tipicamente a 20 o 50 anni a seconda della tipologia, come specificato negli inventari.

5.3 Processi di decarbonizzazione: casi studio e analisi di inventario

Si riassumono qui i casi studi che sono già stati descritti con dettaglio nel rapporto RdS (Carbone et al., 2020).

Per la linea di produzione del cemento sono stati presi in esame tre configurazioni:

C1 conventional: il sistema di riferimento che corrisponde ad un cementificio convenzionale, conforme alle indicazioni sulle *Best Available Techniques* fornite dall' *European IPPC Bureau*, che si basano su un processo a secco composto da preriscaldatore a cicloni a 5 stadi, precalcinatore, forno rotante e refrigeratore a griglia (Gardarsdottir et al., n.d.). Le capacità produttiva dell'impianto è di 2825 t di clinker al giorno, che è tipica per questa tipologia di impianti che prevedono generalmente una produzione annua di circa 1.000.000 t di clinker e 1.400.000 t di cemento (Gardarsdottir et al., n.d.).

C2 tail-end: Il sistema di riferimento C1 è stato messo a confronto con due diverse configurazioni di integrazione del processo di decarbonizzazione CaL. Nella prima soluzione, chiamata *C2 tail-end*, il CaL consiste in un'unità a sé stante posta a valle della produzione del cemento: Il carbonatore, quindi, cattura la CO₂ post-combustione, dai fumi provenienti dal clinker prima di essere immessi in atmosfera, e non interviene nel processo produttivo. Le modifiche da apportare alla configurazione C1 sono nulle o trascurabili, dato che l'unità CaL viene posta a valle del processo produttivo.

C3 integrated: Nella seconda soluzione, che abbiamo denominato *integrated*, il carbonatore viene integrato al preriscaldatore del forno e cattura la CO₂ dai fumi provenienti solamente dal forno rotante (*rotary kiln*), mentre il calcinatore del CaL, in cui avviene la ossi-combustione, sostituisce il calcinatore del clinker. A differenza della configurazione C2, la configurazione C3 prevede modifiche importanti alla configurazione di riferimento C1, dato che l'unità CaL viene integrata nella sua componente di rigenerazione al sistema produttivo, integrando le sue funzioni al precalcinatore.

Per il ciclo di produzione dell'acciaio sono stati selezionate due linee di processo:

- Ciclo integrale di produzione basato su altoforno tradizionale (*Blast Furnace - BF*) e fornace ad ossigeno (*Blast Oxygen Furnace - BOF*);
- Riduzione diretta (*Direct reduction - DR*) combinato con processi ad arco elettrico (*Electric Arc Furnace - EAF*).

S1 BF+BOF: consiste nel sistema di riferimento e non prevede unità CaL. Come sopra descritto è costituito dalle unità di *pre-heater*, *BF* e *BOF*.

S2 (BF+CaL) + BOF: Rispetto a S1, si aggiunge l'unità CaL, dove vengono riciclati i BFG provenienti da BF per essere decarbonizzati invece di andare direttamente al *pre-heater*.

S3 (BF+BOF) + CaL: Nel CaL sono riciclati, oltre ai fumi BFG, anche i BOFG, provenienti dal BOF.

S4 (BF+BOF+HS) + CaL: Infine in S4, si ipotizza di riciclare nel CaL, anche i fumi in uscita dal *pre-heater*, per forzare la simulazione di processo a massimizzare il potenziale di cattura della CO₂.

SDR1: sistema di riferimento (benchmark) EAF-DRI non provvisto del processo di CaL.

SDR2: Rispetto a SDR1, è dotato di sistema CaL, alimentato a O₂ e CH₄. Per il trattamento dei fumi proveniente dal *pre-heater* richiede come materiale in ingresso carbonato di calcio (*limestone*) e permette il riutilizzo del sorbente spento esausto (lime) per il processo EAF.

SDR3: a differenza di SDR2, ipotizza il riciclo in CaL e trattamento dei gas di scarico provenienti anche da EAF (*Electric Arc Furnace Gas - EAFG*), per massimizzare il processo di cattura della CO₂. I sistemi SDR2 e SDR3, dotati di CaL, permettono il recupero del calore a cascata mediante ciclo di Rankine, portando a un ulteriore risparmio energetico nel bilancio complessivo della linea di processo.

I sistemi integrati con l'unità CaL, permettono l'inserimento di un'unità di potenza a ciclo di Rankine per il recupero di calore e produzione di energia elettrica da utilizzare per il fabbisogno interno dell'impianto, riducendo ulteriormente le emissioni indirette di CO₂.

5.4 Valutazione degli impatti

In queste ulteriori valutazioni, rispetto all'annualità precedente, abbiamo incluso anche la stima del GWP20. Tale metrica fornisce indicazioni sugli impatti delle tecnologie esaminate considerando una scala temporale rilevante per tutte le tipologie di emissioni, la cui riduzione può avere un ruolo cruciale per la mitigazione del cambiamento climatico.

Inoltre, la valutazione degli impatti ambientali sono stati completati con due altre categorie d'impatto: *Mineral Resource Depletion* (metodo: EF 3.0) e la domanda di energia primaria (*Primary Energy Demand from non-renewables - PED*) da fonti non rinnovabili al fine di poter quantificare l'effetto dovuto al fabbisogno aggiuntivo di materie prime per l'integrazione di CaL e gli effetti sui fabbisogni energetici (elettricità e calore) associati all'integrazione del CaL e del ciclo Rankine al processo produttivo.

Al fine di poter valutare le prospettive future di applicazione di questa tecnologia, è stata condotta anche un'analisi di sensibilità prendendo in considerazione due scenari differenti sulla base delle caratteristiche del mix energetico elettrico: il mix di produzione elettrica italiana attuale (Ecoinvent, 2019), e un ipotetico scenario futuro costituito per il 100% da risorse energetiche rinnovabili (RES), caratterizzato dal 50% di eolico e dal 50% di fotovoltaico. Come conseguenza della riduzione dell'uso dei combustibili fossili, si prevede infatti che la penetrazione delle RES nel mix elettrico aumenterà sostanzialmente nei prossimi trent'anni 2020-2050 in Italia, andando a coprire una quota del 55% entro il 2030 nella *roadmap* verso la piena decarbonizzazione entro il 2050. Le nuove tecnologie e soluzioni di decarbonizzazione non possono pertanto non tenere conto di questi cambiamenti strutturali (e.g.(Carbone et al., 2021)).

5.5 Risultati (Life Cycle Impact assessment)

5.5.1 Cementificio

Per comodità si riportano in Figura 88 i risultati delle analisi LCA per la categoria d'impatto GWP100, descritti nel dettaglio precedentemente e riportati in (Carbone et al., 2020).

La Figura 89 mostra, invece, le emissioni di gas serra secondo una metrica GWP20. Nello specifico, in questo caso, il GWP20 è utile per valutare gli impatti relativi alle emissioni di metano, che è tra i più potenti gas serra presenti in atmosfera con un tempo di vita relativamente breve, intorno ai 12,4 anni. Sulla base del metodo IPCC AR5 per la stima del GWP (lo stesso utilizzato in GaBi per questa analisi) e includendo tutti gli alocarburi e i relativi feedback, il GWP del metano è infatti 36 volte o 87 volte superiore rispetto a quello della CO₂, a seconda se consideriamo un orizzonte temporale di 100 anni o di 20 anni. Nel ciclo produttivo del cemento le emissioni di metano sono per lo più attribuibili alle emissioni fuggitive derivanti dall'estrazione del carbone. Infatti, come mostrato in Figura 88, il GWP20 presenta un contributo maggiore associato alla fornitura di carbone rispetto al GWP100. La fornitura di carbone rappresenta rispettivamente il 66% e il 44% del GWP20 in C2 e C3. Questo risultato evidenzia che il maggiore utilizzo del carbone in C2 rispetto a C3 ha un impatto più pronunciato se si considera un arco di tempo più breve per il cambiamento climatico (GWP20 vs GWP100), mentre le emissioni totali di GHG risultano quasi le stesse per entrambe le due configurazioni CaL nella metrica GWP20. La Figura 90 illustra la variazione delle emissioni nette di GHG per kg di cemento prodotto sulla base di due scenari che differiscono per le caratteristiche del mix di energia elettrica nazionale considerato: il mix di produzione elettrica italiana del 2017 (Ecoinvent, 2019), già utilizzato per il calcolo delle emissioni di gas serra riportate in Figura 88 e Figura 89, e un ipotetico scenario futuro caratterizzato da un mix nazionale di energia elettrica costituito da un 100% di risorse energetiche rinnovabili (RES), nello specifico dal 50% di eolico e dal 50% di fotovoltaico. Le prospettive del mercato elettrico mostrano infatti cambiamenti sostanziali. Come conseguenza del declino dei combustibili fossili, si prevede che la penetrazione delle RES nel mix elettrico aumenterà sostanzialmente nell'orizzonte temporale 2020-2050 in Italia, con una quota del 55% entro il 2030 nella *road map* verso la piena decarbonizzazione entro il 2050. Le nuove tecnologie e soluzioni di decarbonizzazione devono pertanto tenere conto di questi cambiamenti strutturali previste per

il mercato energetico. Nello scenario cosiddetto RES (Wind and PV in Figura 90) i benefici discussi per la configurazione *Tail-End* in termini di emissioni di CO₂eq legate all'utilizzo dell'energia da calore di scarto mostrano un impatto molto inferiore, con un contributo dell'energia elettrica di circa l'1-2% del totale delle emissioni di CO₂eq.

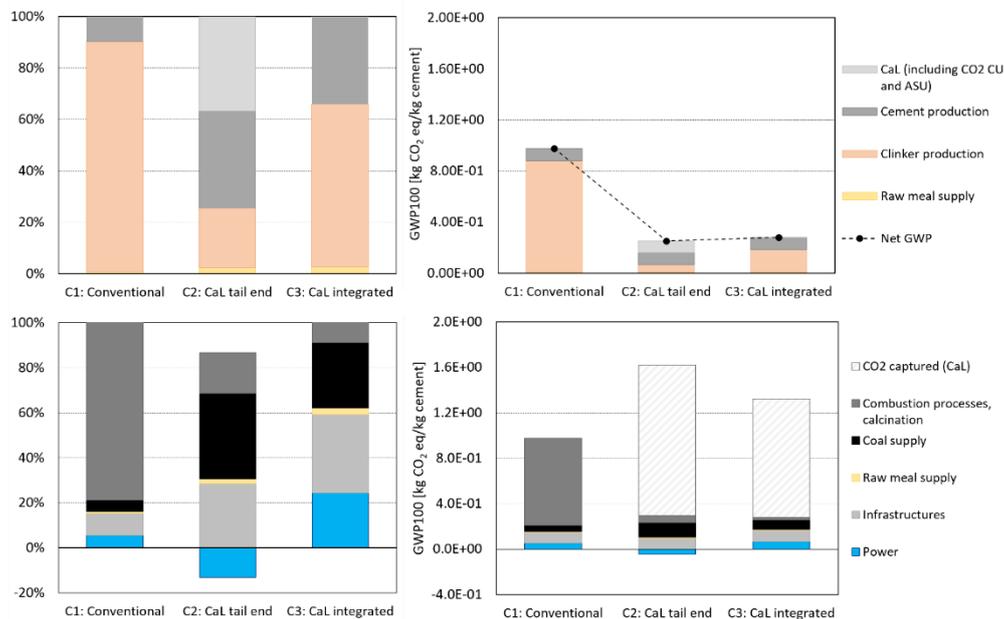


Figura 88: Risultati analisi LCA per la categoria d’impatto GWP100 differenziata per: A – (pannelli superiori) le diverse fasi del processo di produzione del cemento. CaL: Calcium Looping, include ASU: Air Separation Unit; CO₂ CU: CO₂ Compression Unit; cement and clinker production, raw meal supply; B – (pannelli inferiori) le categorie di emissione prese in considerazione si riferiscono alla linea di processo del cemento: emissione diretta dai processi di combustione/calcinazione (*combustion processes, calcination*); emissioni associate all’utilizzo di elettricità (*power*) e combustibile (*coal*); emissioni legate all’approvvigionamento di materiali (*raw meal*); emissioni legate alla costruzione delle infrastrutture necessarie considerando una durata di vita di 20 o 50 anni come riportato in inventario (*infrastructures*).

Questo risultato è più pronunciato per il GWP20 a causa della combustione aggiuntiva di combustibili fossili (carbone) per alimentare il processo di cattura di CO₂ e alle emissioni di CH₄ ad essa associate (estrazione e approvvigionamento del carbone). L’integrazione del CaL riduce, rispetto alla configurazione benchmark (C1) il GWP100 del 68% e del 76% e il GWP20 del 60 e del 71% rispettivamente per C2 e C3, con la configurazione integrata che mostra così un maggiore potenziale di decarbonizzazione.

La categoria d’impatto *Resource Depletion* è suddivisa in due diversi indicatori: *Resource Depletion – Minerali e metalli*, basati sulle riserve residue (*ultimate reserves*), e *Resource Depletion – vettori energetici* (basati sulle risorse fossili). Per quanto riguarda il consumo di minerali e metalli, gli impatti non sono trascurabili in quanto sono per la maggior parte (>96%) attribuibili alle infrastrutture e alle operazioni di costruzione del cementificio (Ecoinvent, 2019) che è caratterizzato dagli stessi flussi di materiale e di energia per i tre sistemi analizzati. Infatti, le materie prime utilizzate nel processo di produzione del cemento sono minerali piuttosto comuni che hanno un impatto quindi molto limitato su una metrica basata sulla scarsità delle risorse (terre/elementi rari). Gli impatti in termini di consumo energetico basati *Resource Depletion – vettori energetici* (basati sulle risorse fossili) sono presentati in termini di domanda di energia primaria da fonti non rinnovabili (*PED from non RES*). I risultati sono riportati in Figura 90 in relazione ai tre sistemi analizzati e ai due stesi scenari sopra menzionati: il mix di produzione elettrica italiana (Ecoinvent, 2019) e uno scenario futuro caratterizzato da una quota del 50% di eolico e del 50% di fotovoltaico (W+PV). Le emissioni di GHG si riducono di circa 2/3, ma il consumo di energia da fonti non rinnovabili aumenta del 77% e del 45% con CaL, rispettivamente per C2 e C3, riflettendo l’uso aggiuntivo di combustibili (carbone) e di infrastrutture necessarie per il processo di CaL. Tale comportamento risulta addirittura amplificato nello scenario futuro

con una maggiore penetrazione delle rinnovabili (50% eolico e 50% fotovoltaico). Il consumo aggiuntivo di carbone può quindi avere ripercussioni significative sull'impronta energetica ed economica dell'industria del cemento, nel caso si decida di optare per il carbone per produrre il calore necessario per i processi di cattura della CO₂ (CaL). In letteratura sono riportate alcune soluzioni per fronteggiare le problematiche derivanti dall'uso aggiuntivo di carbone per alimentare il CaL. A questo proposito, ad esempio, altri autori (Maes et al., 2021; Schakel et al., 2018) hanno proposto alcuni esempi per eliminare gradualmente i combustibili fossili sostituendoli con altri combustibili (rifiuti; gas naturale, energia solare) oppure fornendo calore attraverso l'elettificazione dei reattori di processo.

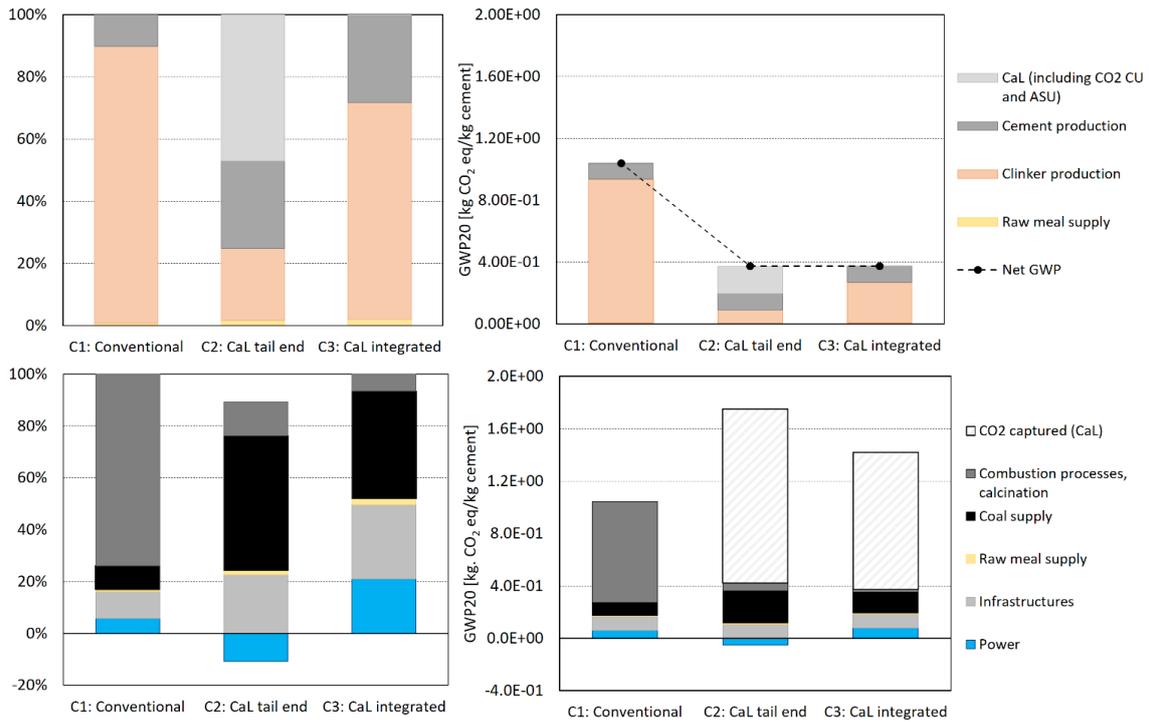


Figura 89: Risultati analisi LCA per la categoria d'impatto GWP20 differenziata per: A - (pannelli superiori) le diverse fasi del processo di produzione del cemento. CaL: Calcium Looping, include ASU: Air Separation Unit; CO₂ CU: CO₂ Compression Unit; cement and clinker production, raw meal supply; B (pannelli inferiori) le categorie di emissione prese in considerazione si riferiscono alla linea di processo del cemento: emissione diretta dai processi di combustione/calcinazione (*combustion processes, calcination*); emissioni associate all'utilizzo di elettricità (*power*) e combustibile (*coal*); emissioni legate all'approvvigionamento di materiali (*raw meal*); emissioni legate alla costruzione delle infrastrutture necessarie considerando una durata di vita di 20 o 50 anni come riportato in inventario (*infrastructures*).

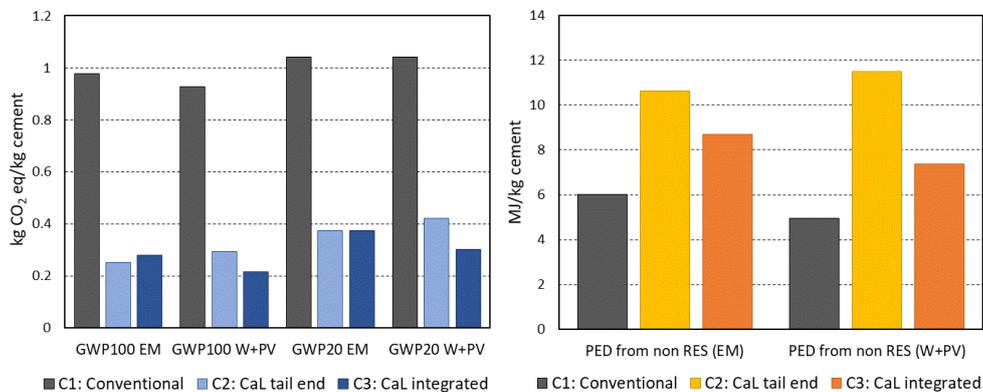


Figura 90: Risultati relativi alla categoria *Global Warming Potential (GWP)* e *Primary Energy Demand from non-renewables (PED from non-RES)*, ipotizzando due scenari di fornitura di energia elettrica: 1) *National Electricity Mix (EM)*; 2) *Mix energetico ipotetico costituito da 50% di eolico e 50% di fotovoltaico (W+PV)*.

5.5.2 Acciaieria con altoforno tradizionale e fornace ad ossigeno

Per comodità di lettura, si riportano in Figura 91 i risultati per la categoria d’impatto GWP100, descritti dettagliatamente precedentemente nel rapporto RdS (Carbone et al., 2020) e in linea con uno studio di riferimento sulla valutazione degli impatti ambientali del settore industriale di produzione dell’acciaio (Rolfe et al., 2018).

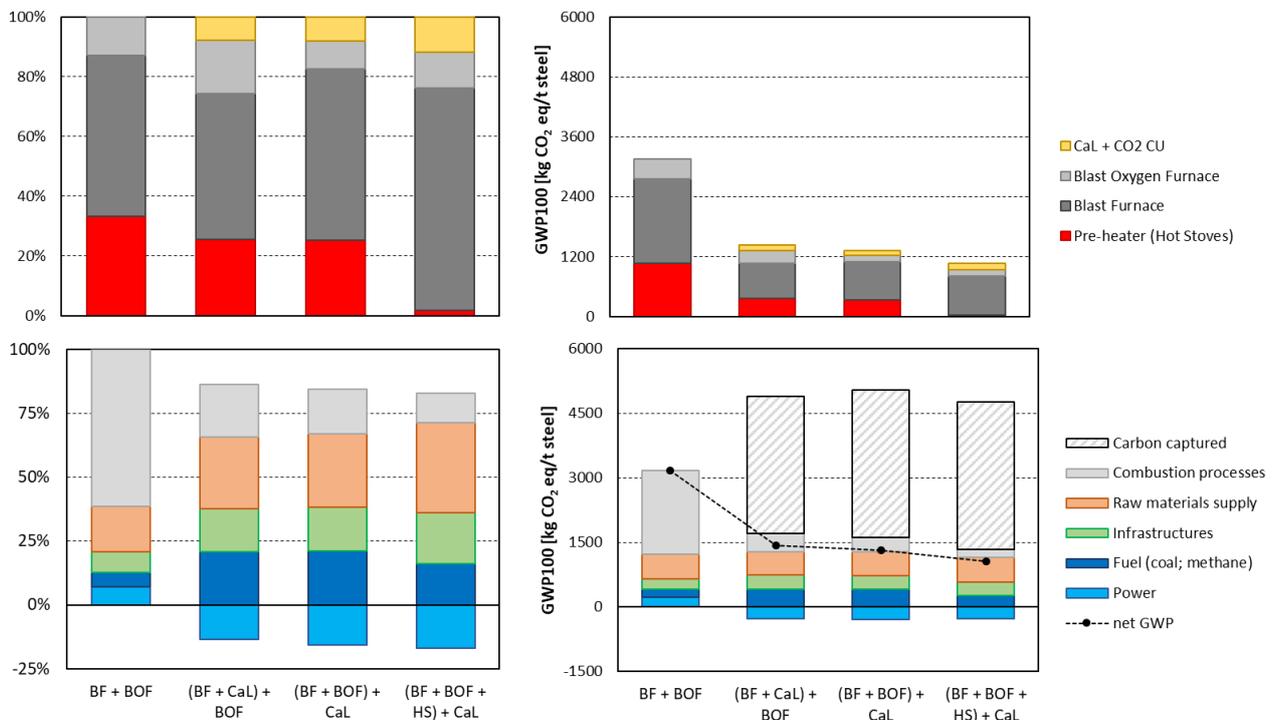


Figura 91: Risultati analisi LCA per la categoria d’impatto GWP100 differenziata per (pannelli superiori) le diverse fasi di processo e le diverse categorie di emissione (pannelli inferiori) per la produzione di acciaio ad altoforno (*Blast Furnace* - BF) combinato con forno ad ossigeno basico (*Blast Oxygen Furnace* - BOF). Le categorie di emissione prese in considerazione si riferiscono alla linea di processo altoforno (BF) combinata con forno ad ossigeno basico (BOF): emissione diretta dai processi di combustione (*combustion processes*); emissioni associate all’utilizzo di elettricità (*power*) e l’approvvigionamento del combustibile (*fuel*); emissioni legate all’approvvigionamento di materiali (*raw meal*); emissioni legate alla costruzione delle infrastrutture necessarie, prendendo come riferimento una durata di vita di 20-50 anni (*infrastructures*).

La Figura 92 mostra le emissioni di gas serra utilizzando una metrica diversa, GWP20. Nell’industria di produzione di acciaio queste emissioni sono riconducibili essenzialmente a quelle di metano, che viene rilasciato in atmosfera in grandi quantità durante le fasi di estrazione e trasporto del carbone. Il contributo della fornitura di materie prime e di combustibile aumenta sensibilmente considerando il GWP20 invece del GWP100. In Figura 93 sono riportate le emissioni di gas serra con effetto a breve (GWP20) e a lungo (GWP100) termine, analizzando i due diversi scenari di fornitura elettrica: quello attuale (il *national electricity mix* – EM) e un ipotetico futuro dominato da rinnovabili (50% *wind* e 50% fotovoltaico – W+PV). Si osserva che con un *electricity mix* dominato da rinnovabili si riduce, in termini di emissioni di CO₂eq, il vantaggio portato dal ciclo di Rankine per il recupero di energia termica da utilizzare come energia elettrica da adibire alle attività operative dell’impianto che lo richiedono e a esportare, il surplus, alla rete. Per quanto riguarda la domanda di energia primaria da fonti energetiche non rinnovabili (*PED from non RES*, Figura 94), la necessità di infrastrutture e di combustibile dovuti all’implementazione del CaL ne determinano un aumento di circa il 100%, che risulta amplificato nello scenario dominato da energia eolica e fotovoltaico.

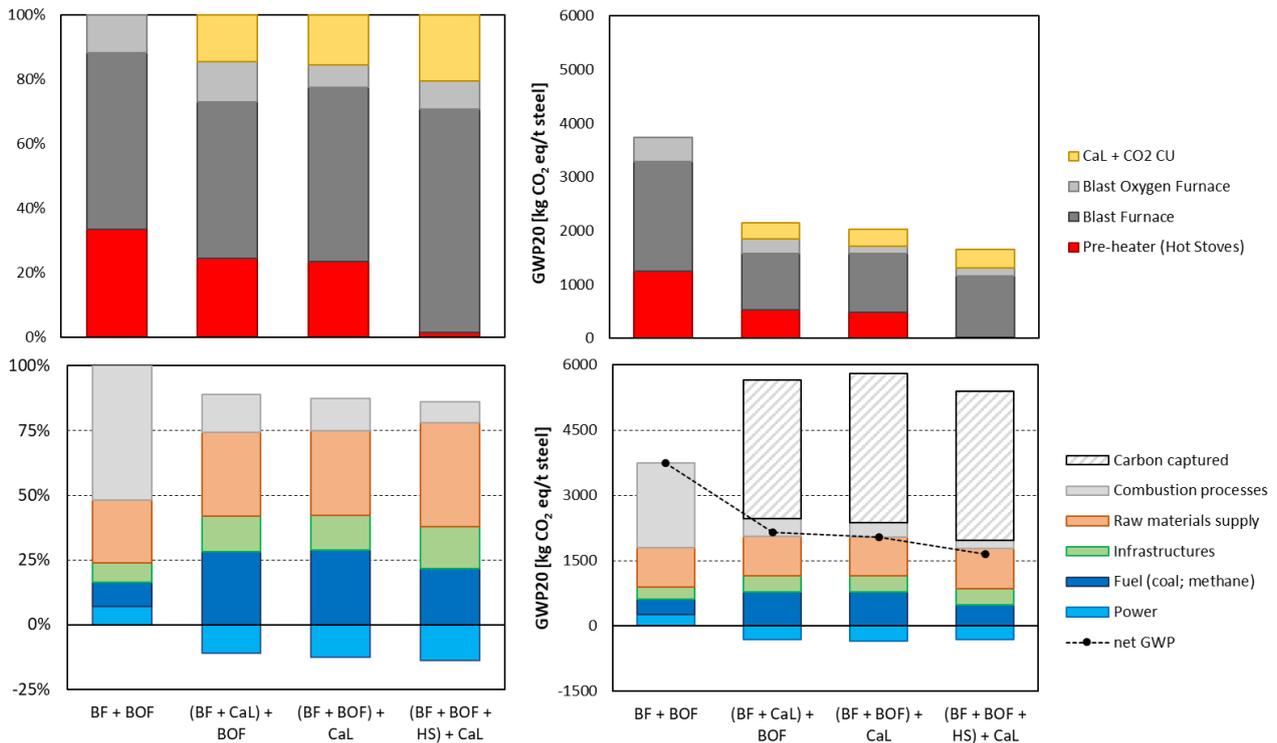


Figura 92: Risultati analisi LCA per la categoria d’impatto GWP20 differenziata per (pannelli superiori) le diverse fasi di processo e le diverse categorie di emissione (pannelli inferiori) per la produzione di acciaio ad altoforno (*Blast Furnace* - BF) combinato con forno ad ossigeno basico (*Blast Oxygen Furnace* - BOF).. Le categorie di emissione prese in considerazione si riferiscono alla linea di processo altoforno (BF) combinata con forno ad ossigeno basico (BOF): emissione diretta dai processi di combustione (*combustion processes*); emissioni associate all’utilizzo di elettricità (*power*) e l’approvvigionamento del combustibile (*fuel*); emissioni legate all’approvvigionamento di materiali (*raw meal*); emissioni legate alla costruzione delle infrastrutture necessarie, prendendo come riferimento una durata di vita di 20-50 anni (*infrastructures*).

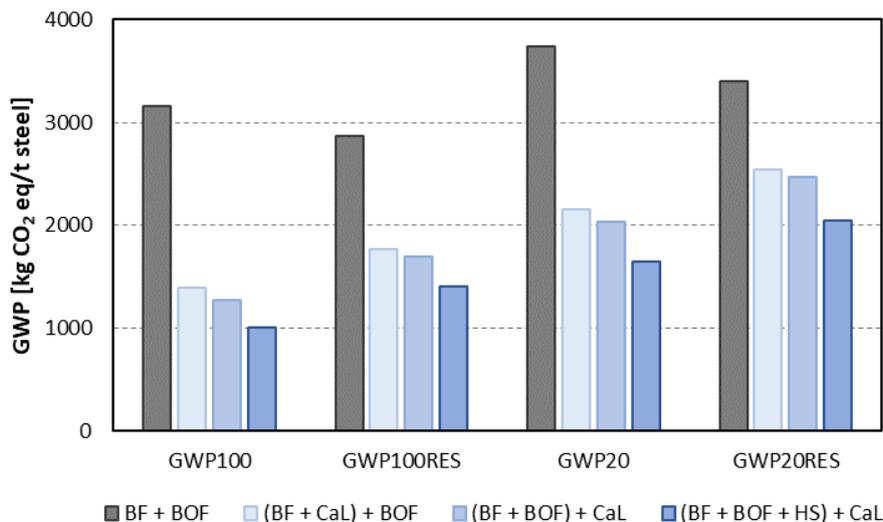


Figura 93: Risultati relativi alla categoria *Global Warming Potential (GWP)*, ipotizzando due scenari di fornitura di energia elettrica: 1) *National Electricity Mix (EM)*; 2) *Mix energetico ipotetico costituito da 50% di eolico e 50% di fotovoltaico (W+PV)*.

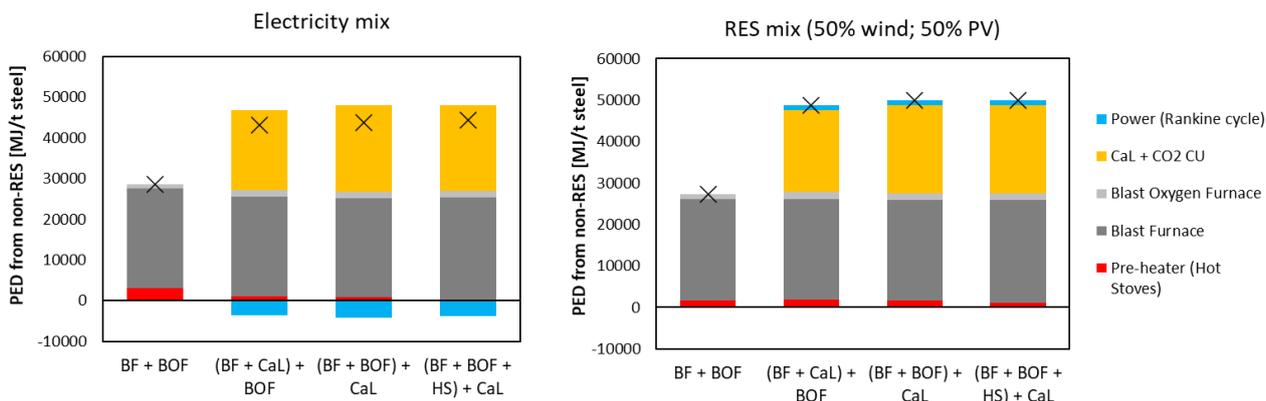


Figura 94: Risultati relativi alla categoria *Primary Energy Demand from non-renewables (PED from non-RES)*, ipotizzando due scenari di fornitura di energia elettrica: 1) *National Electricity Mix (EM)*; 2) *Mix energetico ipotetico costituito da 50% di eolico e 50% di fotovoltaico (W+PV)*.

5.5.3 Acciaieria a riduzione diretta e processo ad arco elettrico

In questo ciclo produttivo a riduzione diretta (*direct reducing process, DRP*) le emissioni di CO₂ sono generalmente minori se confrontate con quelle di un ciclo integrale BF/BOF (riportate in Figura 95, per il GWP100, come riportato in dettaglio in (Carbone et al., 2020)), perché non viene richiesta alcuna fase di agglomerazione né di produzione del coke, quindi il processo risulta già ben ottimizzato sul piano delle emissioni dirette (*combustion processes*), e un contributo emissivo maggiore del 50% è associato all’approvvigionamento di combustibile ed energia elettrica. L’introduzione del CaL, influisce poco in termini di emissioni riconducibili alle fasi di approvvigionamento di materie prime (*raw meal*: minerali di ferro, ossidi di calcio e altri additivi) e le infrastrutture (*infrastructures*). *Raw meal* e *infrastructures* contribuiscono rispetto alle emissioni totali del 26%, 29% e 31%, in SDR1, SDR2 e SDR3, rispettivamente. Si vede come l’alternativa SDR3 sembra avere il potere emissivo inferiore. Questo è dovuto al riuso del materiale sorbente esausto direttamente nel forno ad arco elettrico. In particolare per ogni incremento di 100 °C della temperatura del sorbente esausto alimentato, la richiesta di energia elettrica diminuisce di circa 20 kWh/t LS. Quindi i nuovi processi di caricamento a caldo (600 °C) possono portare ad una riduzione totale dell’energia elettrica di circa 120 kWh per tonnellata di acciaio liquido con le relative riduzione delle emissioni di CO₂ ad essa associata. Osservando però il GWP20 (Figura 96), si evidenzia che le emissioni aggiuntive associate all’implementazione del CaL, riconducibili prevalentemente all’utilizzo aggiuntivo di combustibile, determinano maggiori emissioni di CO₂ nei casi SDR2 e SDR3, rispetto al sistema di riferimento SDR1. Il GWP100 diminuisce del 13% e del 9% ma se si considera GWP20 le differenze tra il benchmark e i sistemi dotati di CaL possono essere considerate trascurabili.

In prospettiva di futuri scenari dominati probabilmente dalle fonti di energia rinnovabile, il vantaggio di implementare un sistema CaL di cattura della CO₂ risulta trascurabile, sia per il GWP100 che per il GWP20, come si evidenzia in Figura 97.

Infine, come mostrato in Figura 98, la domanda di energia primaria da fonti non rinnovabili, che, in questo processo produttivo è prevalentemente associata all’uso di elettricità derivanti da fonti non rinnovabili e dall’uso di metano come combustibile, non presenta sostanziali differenze tra i tre sistemi analizzati. Sostanzialmente il minor utilizzo di energia elettrica dalla rete, grazie al recupero del calore di processo e la sua conversione in elettricità mediante ciclo di Rankine, è compensato da un maggiore impiego di combustibile per l’alimentazione del CaL. Nello scenario dominato dalle rinnovabili (50% eolico e 50% fotovoltaico – W+PV) si osserva una riduzione di domanda di energia da non rinnovabili di circa il 30%.

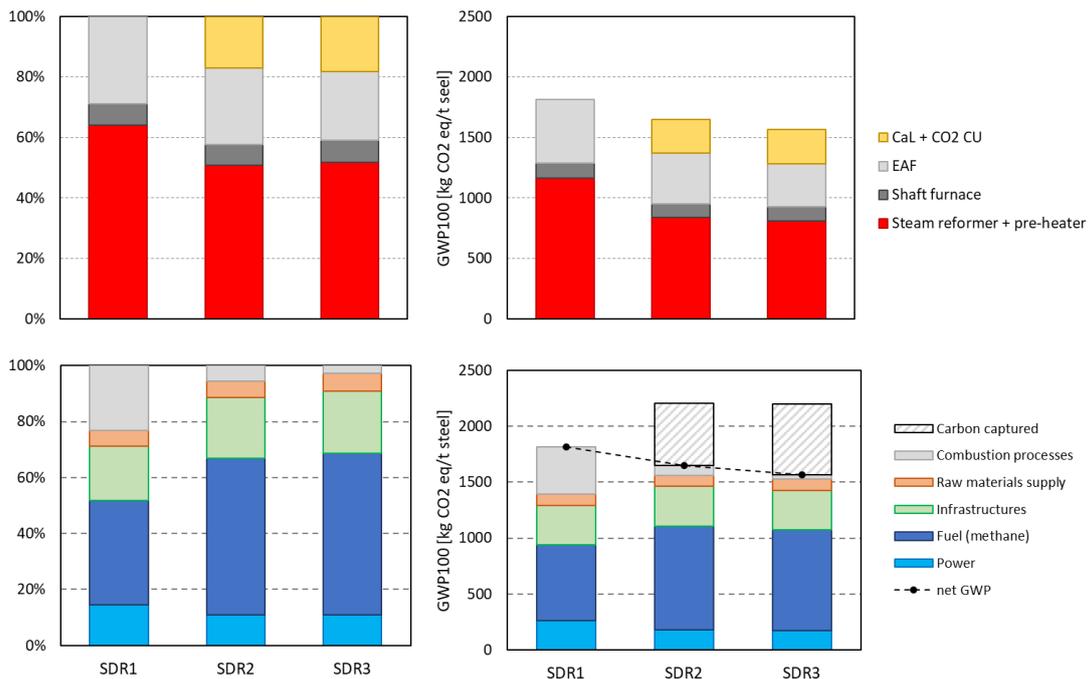


Figura 95: - Risultati analisi LCA per la categoria d'impatto GWP100 differenziata per le diverse fasi di processo per la produzione di acciaio a riduzione diretta MIDREX. Le emissioni di CO₂ eq dovute alla sezione di compressione (CO₂ compression unit) sono state imputate al modulo CaL (pannelli superiori). Le categorie di emissione prese in considerazione (pannelli inferiori) si riferiscono alla linea di processo a riduzione diretta MIDREX: emissione diretta dai processi di combustione (*combustion processes*); emissioni associate all'utilizzo di elettricità (*power*) e all'approvvigionamento del combustibile (*fuel*); emissioni legate all'approvvigionamento di materiali (*raw meal*); emissioni legate alla costruzione delle infrastrutture necessarie, prendendo come riferimento una durata di vita di 20-50 anni (*infrastructures*). Nel grafico a barre di destra il contributo è anche dettagliato per le fasi principali sulla base delle simulazioni di processo.

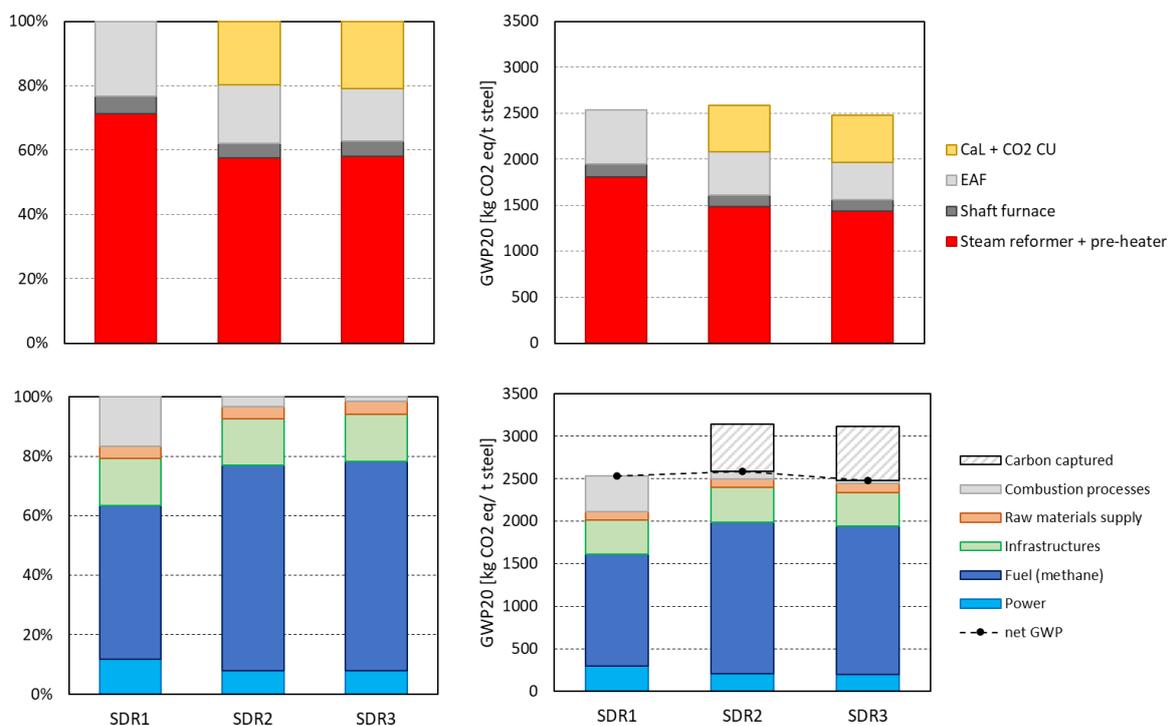


Figura 96: Risultati analisi LCA per la categoria d'impatto GWP20 differenziata per le diverse fasi di processo per la produzione di acciaio a riduzione diretta MIDREX. Le emissioni di CO₂ eq dovute alla sezione di compressione

(CO₂ compression unit) sono state imputate al modulo CaL (pannelli superiori). Le categorie di emissione prese in considerazione (pannelli inferiori) si riferiscono alla linea di processo a riduzione diretta MIDREX: emissione diretta dai processi di combustione (*combustion processes*); emissioni associate all'utilizzo di elettricità (*power*) e all'approvvigionamento del combustibile (*fuel*); emissioni legate all'approvvigionamento di materiali (*raw meal*); emissioni legate alla costruzione delle infrastrutture necessarie, prendendo come riferimento una durata di vita di 20-50 anni (*infrastructures*). Nel grafico a barre di destra il contributo è anche dettagliato per le fasi principali sulla base delle simulazioni di processo.

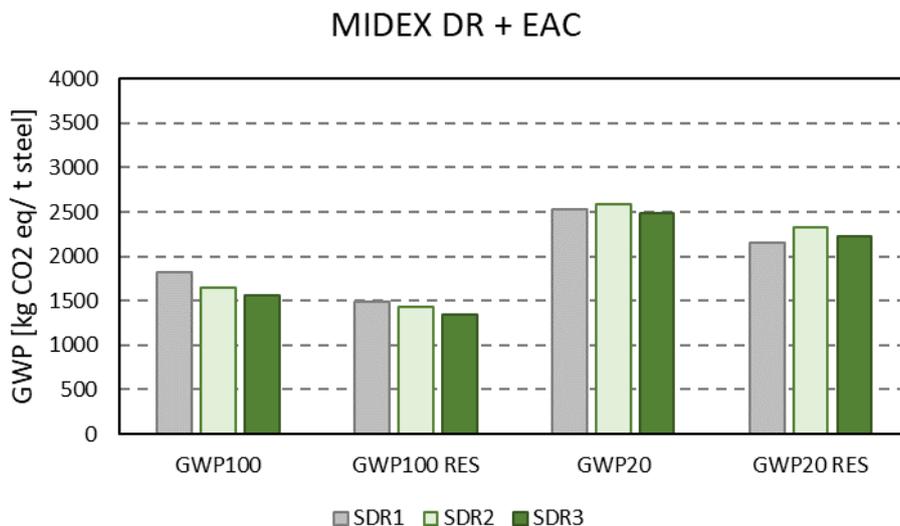


Figura 97: Risultati dell'analisi LCA relativi alla categoria *Global Warming Potential* (GWP), ipotizzando due scenari di fornitura di energia elettrica: 1) National Electricity Mix (EM); 2) Mix energetico ipotetico costituito da 50% di eolico e 50% di fotovoltaico (W+PV).

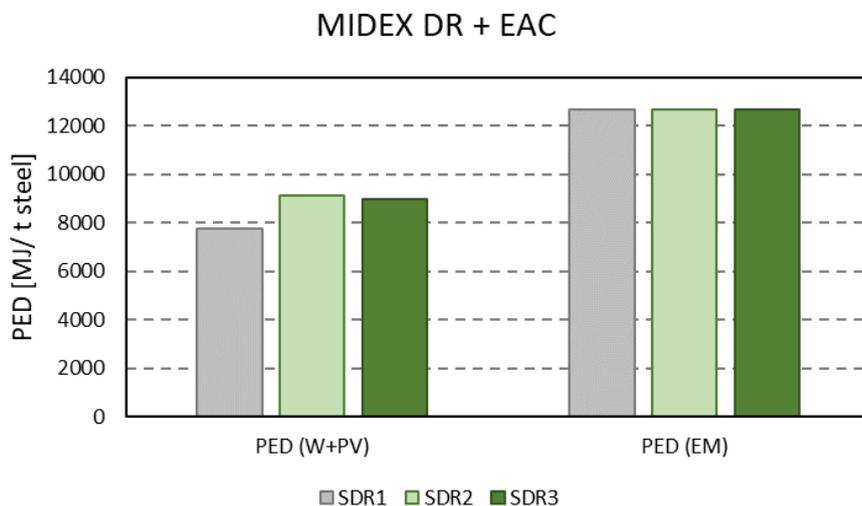


Figura 98: Risultati dell'analisi LCA relativi alla categoria *Primary Energy Demand from non-renewables* (PED from non-RES), ipotizzando due scenari di fornitura di energia elettrica: 1) National Electricity Mix (EM); 2) Mix energetico ipotetico costituito da 50% di eolico e 50% di fotovoltaico (W+PV).

Conclusioni

Le principali conclusioni del rapporto sono riassunte di seguito:

Capitolo 1 – In questo capitolo è stato presentato un approccio CPFD (*Computation Fluid-Particle Dynamics*) per la formulazione e la simulazione di un modello tridimensionale di un banco prova a doppio letto fluido (i.e. carbonatatore, calcinatore) per la produzione di H₂ da biomassa o da metano. Particolare attenzione è stata posta alla formazione di eventuali bolle, che diminuiscono la produttività del reattore. È stato formulato e sviluppato un metodo semplice per il rilevamento delle bolle. Per il carbonatatore sono state calcolate bolle con diametro equivalente massimo di circa 10 cm, mentre per il calcinatore la dimensione massima calcolata è di circa 4.5 cm. Il modello completo ha consentito il calcolo della portata di solido all'interno del DFB e di verificare come questo valore sia congruente con quello necessario (2.8 g/s) dal calcinatore al carbonatatore ad avere una portata di H₂ di circa 73,5 NI/min di H₂. Dal punto di vista chimico, dal carbonatatore si ottiene un flusso di gas in uscita con una purezza in H₂ abbastanza elevata, circa l'87.7 %; il CH₄ residuo è inferiore al 2.5% segno che le reazioni di reforming del metano e la cattura della CO₂ avvengono in maniera efficace. La conversione del metano è invece di circa il 90 %. I risultati ottenuti in questo capitolo sono stati utilizzati nel successivo capitolo per il dimensionamento del calcinatore e degli elementi di connessione di questo al carbonatatore.

Capitolo 2 – Viene riportata la progettazione degli elementi principali del banco prova DFB: (i) reattore di rigenerazione (o calcinatore); (ii) loop seal per la connessione superiore del calcinatore al carbonatatore; (iii) elemento di connessione inferiore (o *chute*) tra carbonatatore e calcinatore. Per poter inserire la connessione inferiore, il carbonatore già esistente è stato dotato di un elemento aggiuntivo inferiore che potesse permettere la caduta di materiale per gravità dal fondo del carbonatatore verso il calcinatore. Particolare attenzione è stata posta alla problematica delle dilatazioni differenziali dovute al gradiente termico tra calcinatore (>900 °C) e carbonatatore (650 °C). È stata scelta per la connessione superiore un soffiutto con 12 pieghe, una flangia ed estremità a saldare, mentre per la connessione inferiore, è stato installato un soffiutto a doppia flangia anch'esso dotato di 12 pieghe. Inoltre per poter compensare le dilatazioni longitudinali che il calcinatore potrebbe avere in fase di avvio, per tale reattore è stato previsto un vincolo deformabile i cui estremi sono dotati di molle elicoidali. Per quanto riguarda l'alimentazione del gas fluidizzante, sia il calcinatore che il *loop seal* sono stati dotati di un piatto distributore in acciaio AISI 904L che permette l'immissione di gas ad una temperatura tra 500°C e 600 °C. Il calcolo della caduta di pressione attraverso il calcinatore, il carbonatatore e in ognuno degli elementi di connessione cui sopra (i.e. *loop seal*, *chute*, piatti porosi) ha consentito di verificare il bilanciamento delle forze idrodinamiche mediante la chiusura della poligonale delle pressioni. Altro aspetto che è stato preso in considerazione è la progettazione degli elementi elettrici necessari per portare a temperatura il calcinatore e la CO₂ che fluidizza il calcinatore. È stato, quindi, progettato un preriscaldatore a doppio tubo con diametro ½" con una coppia di gusci con resistenza elettrica interna da (1250 W). I gusci elettrici selezionati hanno un diametro esterno di 5".

In questo capitolo è riportata anche la formulazione ottimizzata di materiali granulari sorbenti e catalitici da poter utilizzare in un ambiente fluidizzato. La produzione di H₂ da *steam reforming* del metano intensificato (SE-SMR) mediante un sistema combinato sorbente/catalizzatore (dolomite calcinata impregnata al 10% di nickel) è risultata inferiore a quella ottenuta da un sistema composto da granuli di sorbente (40 CaO/Mayenite) e granuli di materiale catalitico (10% Ni/Mayenite). Infine, il processo di cattura di CO₂ mediante dolomite è stato implementato a più grande scala in un tamburo rotante. Tale reattore è stato alimentato con una portata di biomassa (sansa) ed un rapporto unitario di vapore/biomassa. È stato possibile ottenere un syngas a 650 °C avente la stessa composizione di un gas di sintesi prodotto a temperatura più elevata (>800 °C). Questo potrebbe essere dovuto allo spostamento della reazione del gas d'acqua verso una maggiore produzione di H₂ causata dalla reazione tra il CO₂ e la dolomite calcinata.

Capitolo 3 – La prima parte riporta la fattibilità tecnica della dissociazione di CO₂ in CO e O₂ mediante un banco prova esistente utilizzato per la deposizione di grafene. Tale banco prova è stato equipaggiato di una diagnostica basata sulla spettroscopia di emissione ottica da parte dei radicali e degli atomi eccitati presenti nel plasma (*Optical Emission Spectroscopy*, OES) che ci ha fornito una prima stima dei radicali presenti nel plasma. Sono state condotte due campagne sperimentali in condizioni sub-atmosferiche a 30 e 100 torr. È stato utilizzato un alto rapporto CO₂/H₂ tale da simulare le condizioni di "metanazione" (CO₂:H₂=4:1) ed un

rapporto più basso tale da simulare le condizioni di “reverse water gas shift” ($\text{CO}_2:\text{H}_2=2:1$). I risultati ottenuti dall’OES seppur incoraggianti risultano preliminari in quanto le condizioni di scarica e di formazione del plasma sono stabili ed omogenee solo a determinate pressioni e miscele. È però possibile attestare in maniera non equivoca la dissociazione della CO_2 . La parte principale di questo capitolo riguarda la progettazione di un banco prova a scarica dielettrica. In questo nuovo prototipo è stato possibile portare avanti la dissociazione di CO_2 in CO con e senza l’impiego di perovskiti per la cattura di O_2 dalla zona del plasma. Nel primo caso, si è raggiunta una conversione massima di CO_2 in CO di circa il 59% mentre nel caso di sfere rivestite da perovskite si è raggiunto una conversione massima del 20%. Questa riduzione nel valore della conversione di CO_2 è probabilmente dovuta alla ricombinazione dell’ossigeno catturato dalla perovskite nella propria matrice e messo nuovamente a disposizione nella reazione con CO con conseguente ricombinazione in CO_2 . Per ovviare a questo inconveniente è necessario l’utilizzo di membrane per la separazione continua di ossigeno. Per tale motivo durante questa annualità sono state riprese le attività sperimentali riguardanti l’ottimizzazione della deposizione di multi-layer $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ su supporti porosi cilindrici di acciaio AISI 316. Film di $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ densi, di spessore di circa 2.4 micron, sono stati depositati mediante *sputtering* reattivo a radiofrequenza su un *interlayer* poroso di perovskite ottenuta mediante deposizione elettroforetica. I film di perovskite ottenuti per deposizione elettroforetica sul substrato metallico ed i film di ceria depositati per *sputtering* a radio-frequenza sul film di perovskite sono risultati di buona qualità laddove il substrato metallico non presenta ampie porosità. Una matrice metallica a porosità ancora più ridotta, consentirebbe l’eliminazione dei difetti dei rivestimenti che sono localizzati proprio in prossimità delle ampie porosità del substrato.

Capitolo 4 – Lo studio dei parametri di sintesi ha sottolineato che l’uso di un eccesso di glicina ovvero un rapporto sovra-stoichiometrico del rapporto “fuel to oxidant” permette di ottenere un’area superficiale maggiore. Inoltre anche l’introduzione durante la sintesi di un secondo elemento drogante nel sito B della perovskite permette di ottenere un aumento della funzione di risposta. A partire da questi risultati preliminari si è passati alla produzione di catalizzatori supportati su perovskiti calcio zirconio drogate con samario con contenuto di rutenio del 1.5% (R1.5CZSm) e 3% in peso (R3.0CZSm). L’analisi XRD conferma che $\text{CaZr}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, con struttura ortorombica, è la fase principale. A circa $2\theta=30^\circ$ è stato osservato un picco assegnato a $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ cubico, che si è formato con la riduzione. Nell’intervallo $2\theta=35-45^\circ$, un picco di debole intensità associato al Ru metallico è stato rilevato solo nel campione contenente il 3.0 wt% di Ru. In entrambi i campioni R1.5CZSm e R3.0CZSm la riduzione, studiata con la tecnica TPR (*Temperature-Programmed Reduction*), avviene in tre intervalli di temperatura anche a temperatura superiore ai 400 °C. Tale comportamento evidenzia come nel metodo di sintesi il Ru potrebbe essere in parte entrato nella struttura cristallina della perovskite dando luogo a specie interagenti con la struttura del supporto. La parziale interazione del Ru con il supporto perovskitico sembra avere un effetto positivo nel mantenere le dimensioni delle particelle metalliche piccole e ben disperse sul supporto. Le prestazioni migliori in termini di attività catalitica si hanno per il campione R3.0CZSm che raggiunge valori termodinamici fino a un massimo di circa l’86% a 398 °C, per poi diminuire nuovamente al crescere della temperatura. Dalla comparazione dei due catalizzatori è evidente che il maggior contenuto di Ru favorisce l’attivazione dei reagenti. Il catalizzatore R3.0CZSm è stato successivamente utilizzato per le reazioni di DRM e RWGS. Nella prima reazione il rapporto H_2/CO raggiunge l’unità per temperature maggiori di 640 °C, inoltre a 850 °C il rapporto H_2/CO pari a 1.04 suggerisce che non avviene il cracking del CH_4 . Dallo studio della singola reazione di RWGS si è evidenziato, che la conversione della CO_2 raggiunge la conversione termodinamica ideale alle alte temperature.

Appendice

In appendice è stata approfondita l’analisi LCA applicata al settore del cemento e dell’acciaio utilizzando la metrica GWP20.

Cemento - Nel ciclo produttivo del cemento le emissioni di metano sono per lo più attribuibili alle emissioni fuggitive derivanti dall’estrazione del carbone. Il GWP20 presenta un contributo maggiore associato alla fornitura di carbone rispetto al GWP100. La fornitura di carbone rappresenta rispettivamente il 66% e il 44% del GWP20 in configurazione “tail end” e configurazione “integrated”. Questo risultato evidenzia che il maggiore utilizzo del carbone nella configurazione “tail end” rispetto a quella “integrated” ha un impatto più pronunciato se si considera un arco di tempo più breve per il cambiamento climatico (GWP20 vs GWP100),

mentre le emissioni totali di GHG risultano quasi le stesse per entrambe le due configurazioni. In un ipotetico scenario futuro caratterizzato da un mix nazionale di energia elettrica costituito da un 100% di risorse energetiche rinnovabili (RES), nello specifico dal 50% di eolico e dal 50% di fotovoltaico, il cosiddetto RES (Wind and PV) i benefici discussi per la configurazione “tail end” in termini di emissioni di CO₂eq legate all’utilizzo dell’energia da calore di scarto mostrano un impatto molto inferiore, con un contributo dell’energia elettrica di circa l’1-2% del totale delle emissioni di CO₂eq.

Acciaio – Anche in questo caso le emissioni sono riconducibili essenzialmente a quelle di metano, che viene rilasciato in atmosfera in grandi quantità durante le fasi di estrazione e trasporto del carbone. Il contributo della fornitura di materie prime e di combustibile aumenta sensibilmente considerando il GWP20 invece del GWP100. Si osserva che con un *electricity mix* dominato da rinnovabili si riduce, in termini di emissioni di CO₂eq, il vantaggio portato dal ciclo di Rankine per il recupero di energia termica da utilizzare come energia elettrica da adibire alle attività operative dell’impianto che lo richiedono e a esportare, il surplus, alla rete.

Bibliografia

- Acosta-Iborra, A., Sobrino, C., Hernandez-Jimenez, F., deVega, M., 2011. Experimental and computational study on the bubble behavior in a 3-D fluidized bed. *Chem. Eng. Sci.* 66, 3499-3512. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.04.009>.
- Aloisi, I., Di Giuliano, A., Di Carlo, A., Foscolo, P.U., Courson, C., Gallucci, K., 2017. Sorption enhanced catalytic steam methane reforming: experimental data and simulations describing the behaviour of bi-functional particles. *Chem. Eng. J.* 314, 570-582. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.014>.
- Bailera, Manuel, Lisbona, Pilar, Romeo, Luis M., & Espatolero, Sergio. (2017). Power to gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 292-312. doi: 10.1016/j.rser.2016.11.130
- Beroual A, Khaled U, Coulibaly M L, Experimental Investigation of the Breakdown Voltage of CO₂, N₂, and SF₆ Gases, and CO₂-SF₆ and N₂-SF₆ Mixtures under Different Voltage Waveforms, (2018) *Energies*, 11, 902.
- Blousov I G, Legasov V A and Rusanov V D, A plasmochemical concept for thermochemical hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 5, pp 1-6 (1979)
- Brandenburg R, Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments, (2017) *Plasma Sources Sci. Technol.* 26 053001
- Carbone, C., Agostini, A., Stendardo, S., 2020. Carbon footprint di processi per la cattura della CO₂ in settori hard-to-abate: applicazione ad acciaierie e cementifici.
- Carbone, C., Gracceva, F., Pierro, N., Motola, V., Zong, Y., You, S., Pérez-Fortes, M., Wang, L., Agostini, A., 2021. Potential Deployment of Reversible Solid-Oxide Cell Systems to Valorise Organic Waste, Balance the Power Grid and Produce Renewable Methane: A Case Study in the Southern Italian Peninsula. *Front. Energy Res.* 9, 1–17. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.618229>
- Chen, C., Werther, J., Heinrich, S., Qi, H.Y., Hartge, E.U., 2013. CPFD simulation of circulating fluidized bed risers. *Powder Technol.* 235, 238-247. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.014>.
- Clark, S., Snider, D.M., Spenik, J., 2013. CO₂ Adsorption loop experiment with Eulerian-Lagrangian simulation. *Powder Technol.* 242, 100-107. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.01.011>.
- Darton, R.C., LaNauze, R.D., Davidson, J.F., Harrison, D., 1977. Bubble growth due to coalescence in fluidised beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 55, 274.
- Davidson, J. F., Harrison, D., 1963. *Fluidized Particles*. Cambridge University Press, London.
- de Smet, C.R.H., de Croon, M.H.J.M., Berger, R.J., Marin, G.B., Schouten, J.C., 2001. Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells. *Chem. Eng. Sci.* 56, 4849-4861. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00130-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00130-0).
- Deen, N.G., Van Sint Annaland, M., Van der Hoef, M.A., Kuipers, J.A.M., 2007. Review of discrete particle modeling of fluidized beds. *Chem. Eng. Sci.* 62, 28-44. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.08.014>.
- Di Carlo, A., Bocci, E., Zuccari, F., Dell’Era, A., 2010. Numerical Investigation of Sorption Enhanced Steam Methane Reforming Process Using Computational Fluid Dynamics Eulerian-Eulerian Code. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(4), 1561-1576. <https://doi.org/10.1021/ie900748t>.
- Ecoinvent, 2019. 3.6 [WWW Document]. URL <https://ecoinvent.org/the-ecoinvent-database/>
- Edelsbrunner, H., Mücke, E.P., 1994. Three-Dimensional Alpha Shapes. *ACM Transactions on Graphics* 13, 43-72. <https://doi.org/10.1145/174462.156635>.
- Fan, L.S., Zhu, C., 1998. *Principles of Gas-Solid Flows*. Cambridge University Press, New York.
- Fang, F., Li, Z.S., Cai, N.S., 2009. Experiment and Modeling of CO₂ Capture from Flue Gases at High Temperature in a Fluidized Bed Reactor with Ca-Based Sorbents. *Energy Fuels* 23, 207-216. <https://doi.org/10.1021/ef800474n>.
- Feng, M., Li, F., Wang, W., Li, J., 2018. Parametric study for MP-PIC simulation of bubbling fluidized beds with Geldart A particles. *Powder Technol.* 328, 215-226. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.024>.
- Finkbeiner, M., Inaba, A., Tan, R.B.H., Christiansen, K., Klüppel, H., 2006. Commentaries The New International Standards for Life Cycle Assessment : ISO 14040 and ISO 14044 11, 80–85.
- Fridman A, *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press (2008)

- Fu, B., Gasser, T., Li, B., Tao, S., Ciais, P., Piao, S., Balkanski, Y., Li, W., Yin, T., Han, L., Li, X., Han, Y., An, J., Peng, S., Xu, J., 2020. Short-lived climate forcers have long-term climate impacts via the carbon–climate feedback. *Nat. Clim. Chang.* 10, 851–855. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0841-x>
- Gao, Yuchen, Jiang, Jianguo, Meng, Yuan, Yan, Feng, & Aihemaiti, Aikelaimu. (2018). A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. *Energy Conversion and Management*, 171, 133-155. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.083>
- Gardarsdottir, S.O., Lena, E. De, Romano, M., Roussanaly, S., Voldsund, M., Jos, P., Berstad, D., Fu, C., Anantharaman, R., Sutter, D., Gazzani, M., Mazzotti, M., Cinti, G., n.d. Comparison of Technologies for CO₂ Capture from Cement Production — Part 2 : Cost Analysis. <https://doi.org/10.3390/en12030542>
- Gidaspow, D., 1994. *Multiphase Flow and Fluidization: Continuum and Kinetic Theory Descriptions*. American Press, Boston. <https://doi.org/10.1002/aic.690420438>.
- Gidaspow, D., Jung, J., Singh, R.K., 2004. Hydrodynamics of fluidization using kinetic theory: an emerging paradigm: 2002 Flour-Daniel lecture. *Powder Technol.* 148, 123-141. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.09.025>.
- Huang, Yu, Tian, Mingjiao, Jiang, Zeyu, Ma, Mudi, Chen, Changwei, Xu, Han, . . . He, Chi. (2022). Inserting cr₂o₃ dramatically promotes ruo₂/tio₂ catalyst for low-temperature 1,2-dichloroethane deep destruction: Catalytic performance and synergy mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 304, 121002. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121002>
- Iannone F. et al., 2019. CRESCO ENEA HPC clusters: a working example of a multifabric GPFs Spectrum Scale layout. 2019 International Conference on High Performance Computing & Simulation (HPCS), Dublin, Ireland. <https://doi.org/10.1109/HPCS48598.2019.9188135>.
- IEA, 2019. *The Future of Hydrogen. Seizing today's opportunities*. Report prepared by the IEA for the G20, Japan. <https://www.iea.org/topics/hydrogen/>.
- IPCC, 2016. *Global Warming Potential Values [WWW Document]*. URL [https://ghgprotocol.org/sites/default/files/ghgp/Global-Warming-Potential-Values \(Feb 16 2016\).pdf](https://ghgprotocol.org/sites/default/files/ghgp/Global-Warming-Potential-Values%20(Feb%2016%202016).pdf)
- Julián, I., González, D., Herguido, J., Menéndez, M., 2016. Use of α -shapes for the measurement of 3D bubbles in fluidized beds from two-fluid model simulations. *Powder Technol.* 288, 409-421. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.11.035>.
- Karimipour, S., Pugsley, T., 2012. Application of the particle in cell approach for the simulation of bubbling fluidized beds of Geldart A particles. *Powder Technol.* 220, 63-69. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.09.026>.
- Kesavan, J. K., Luisetto, I., Tuti, S., Meneghini, C., Battocchio, C., & Iucci, G. (2017). Ni supported on ysz: Xas and xps characterization and catalytic activity for CO₂ methanation. *Journal of Materials Science*, 52(17), 10331-10340. doi: 10.1007/s10853-017-1179-2
- Kunii D. *Levenspiel O. Fluidization Engineering*. 2nd Edition. April 30, 1991
- Lacey. P.M.C., 1943. The mixing of solid particles. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 21, 53-59.
- Li, F., Song, F., Benyahia, S., Wang, W., Li, J., 2012. MP-PIC simulation of CFB riser with EMMS-based drag model. *Chem. Eng. Sci.* 82, 104-113 <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.07.020>.
- Li, J.H., Kwauk, M., 1994. *Particle-Fluid Two-Phase Flow: The Energy-Minimization Multi-scale Method*. Metallurgical Industry Press, Beijing.
- Li, Wenhui, Wang, Haozhi, Jiang, Xiao, Zhu, Jie, Liu, Zhongmin, Guo, Xinwen, & Song, Chunshan. (2018). A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. [10.1039/C7RA13546G]. *RSC Advances*, 8(14), 7651-7669. doi: 10.1039/C7ra13546g
- Liang, Y., Zhang, Y., Li, T., Lu, C., 2014. A critical validation study on CPFD model in simulating gas–solid bubbling fluidized beds. *Powder Technol.* 263, 121-134. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.003>.
- Liu, H., Cattolica, R. J., Seiser, R., Liao, C., 2015. Three-dimensional full-loop simulation of a dual fluidized-bed biomass Gasifier. *Appl. Energy*, 160, 489-501. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.065>.
- Luisetto, Igor, Sarno, Caterina, De Felicis, Daniele, Basoli, Francesco, Battocchio, Chiara, Tuti, Simonetta, . . . Di Bartolomeo, Elisabetta. (2017). Ni supported on γ -al₂o₃ promoted by ru for the dry reforming of methane in packed and monolithic reactors. *Fuel Processing Technology*, 158, 130-140. doi: 10.1016/j.fuproc.2016.12.015
- Maes, B., Audenaert, A., Craeye, B., Buyle, M., 2021. Consequential ex-ante life cycle assessment on clinker production in the EU: How will the future influence its environmental impact? *J. Clean. Prod.* 315, 128081. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128081>
- Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R., Arias, B., Abanades, J.C., 2012. Kinetics of Calcination of Partially Carbonated Particles in a Ca-Looping System for CO₂ Capture. *Energy Fuels* 26, 1432-1440. <https://doi.org/10.1021/ef201525k>.
- Moss M S, Yanallah K, Allen R W K and Pontiga F, An investigation of CO₂ splitting using nanosecond pulsed corona discharge: effect of argon addition on CO₂ conversion and energy efficiency, (2017) *Plasma Sources Sci. Technol.* 26 035009
- Numaguchi, T., Kikuchi, K., 1988. Intrinsic Kinetics And Design Simulation In A Complex Reaction Network: Steam-Methane Reforming. *Chem. Eng. Sci.* 43, 2295-2301. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)87118-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)87118-5).
- O'Rourke, P.J., Zhao, P., Snider, D., 2009. A model for collisional exchange in gas/liquid/solid fluidized beds. *Chem. Eng. Sci.* 64, 1784-1797. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.12.014>.
- Pakhare, D., & Spivey, J. (2014). A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. [Research Support, U.S. Gov't, Non-P.H.S.
- Peeters F and Butterworth T, *Electrical Diagnostics of Dielectric Barrier Discharges (2018)* In book: Atmospheric Pressure Plasma Publisher: InTech Open, DOI:10.5772/intechopen.80433
- Piomelli, U., 1999. Large-eddy simulation: achievements and challenges. *Progress in Aerospace Sciences* 35(4), 335-362. [https://doi.org/10.1016/S0376-0421\(98\)00014-1](https://doi.org/10.1016/S0376-0421(98)00014-1).

- Ramakers M, Michielsen I, Aerts R, Meynen V, Bogaerts A, Effect of Argon or Helium on the CO₂ Conversion in a Dielectric Barrier Discharge, (2015) *Plasma Process. Polym.*, 12, 755–763
- Renninger S, Lambarth M, Birke KP, High efficiency CO₂-splitting in atmospheric pressure glow discharge, (2020) *Journal of CO₂ Utilization* 42 101322
- Review]. *Chem Soc Rev*, 43(22), 7813-7837. doi: 10.1039/c3cs60395d
- Rolfe, A., Huang, Y., Haaf, M., Pita, A., Rezvani, S., Dave, A., Hewitt, N.J., 2018. Technical and environmental study of calcium carbonate looping versus oxy-fuel options for low CO₂ emission cement plants. *Int. J. Greenh. Gas Control* 75, 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.05.020>
- Salas, D.A., Ramirez, A.D., Rodríguez, C.R., Petroche, D.M., Boero, A.J., Duque-Rivera, J., 2016. Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: A literature review. *J. Clean. Prod.* 113, 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.11.078>
- Savuto E, Di Carlo A. 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. *RdS/PTR/2020/079*
- Savuto E, Di Carlo A. Progettazione e realizzazione di un modello freddo per lo studio idrodinamico e la simulazione di un calcinatore da integrare in un sistema a doppio letto fluido per la cattura della CO₂. Report *RdS/PTR2021/172*
- Schakel, W., Roxanne, C., Tokheim, L., Hammer, A., Worrell, E., Ramirez, A., 2018. Impact of fuel selection on the environmental performance of post-combustion calcium looping applied to a cement plant. *Appl. Energy* 210, 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.123>
- Schoenbach K H, Verhappen R, Tessnow T, and Peterkin F E, Microhollow cathode discharges, (1996) *Appl. Phys. Lett.* 68, 13
- Sharma, Sudhanshu, Hu, Zhenpeng, Zhang, Peng, McFarland, Eric W., & Metiu, Horia. (2011). CO₂ methanation on ru-doped ceria. *Journal of Catalysis*, 278(2), 297-309. doi: 10.1016/j.jcat.2010.12.015
- Shi, Z., Wang, W., Li, J., 2011. A bubble-based EMMS model for gas–solid bubbling fluidization. *Chem. Eng. Sci.* 66, 5541-5555. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.07.020>.
- Singha, Rajib Kumar, Yadav, Aditya, Agrawal, Ayush, Shukla, Astha, Adak, Shubhadeep, Sasaki, Takehiko, & Bal, Rajaram. (2016). Synthesis of highly coke resistant ni nanoparticles supported mgo/zno catalyst for reforming of methane with carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 191, 165-178. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.03.029
- Smagorinsky, J., 1963. General circulation experiments with the primitive equations. *Monthly Weather Review* 91(3), 99–164.
- Snider, D., Banerjee, S., 2010. Heterogeneous gas chemistry in the CPFD Eulerian–Lagrangian numerical scheme (ozone decomposition). *Powder Technol.* 199, 100-106. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.04.023>.
- Snider, D.M., 2001. An incompressible three-dimensional multiphase particle-in-cell model for dense particle flows. *J. Comput. Phys.* 170, 523-549. <https://doi.org/10.1006/jcph.2001.6747>.
- Snider, D.M., Clark, S.M., O'Rourke, P.J., 2011. Eulerian–Lagrangian method for three dimensional thermal reacting flow with application to coal gasifiers. *Chem. Eng. Sci.* 66, 1285-1295. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.12.042>.
- Stanmore, B.R., Gilot, P., 2005. Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. *Fuel Process. Technol.* 86, 1707-1743. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.023>.
- Stark R H and Schoenbach K H, Direct current high-pressure glow discharges, (1999) *Journal of Applied Physics*, 85, 2075
- Stendardo, S., Foscolo, P.U., 2009. Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas–solid reaction within the grains of a particulate sorbent. *Chem. Eng. Sci.* 64, 2343-2352, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.02.009>.
- Thapa, R. K., Frohner, A., Tondl, G., Pfeifer, C., Halvorsen, B.M., 2016. Circulating fluidized bed combustion reactor: computational particle fluid dynamic model validation and gas feed position optimization. *Comput. Chem. Eng.* 92, 180-188. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.05.008>.
- Trenchev G, Nikiforov A, Wang W, Kolev S, Bogaerts A, Atmospheric pressure glow discharge for O₂ conversion: Model-based exploration of the optimum reactor configuration, (2019) *Chemical Engineering Journal*, 362, 830–841.
- Tu, Q., Wang, H., 2018. CPFD study of a full-loop three-dimensional pilot-scale circulating fluidized bed based on EMMS drag model. *Powder Technol.* 323, 534-547. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.09.045>.
- Tuti, Simonetta, Laverdura, Umberto Pasqual, Marconi, Eleonora, Mastro, Sergio Lo, & Casciardi, Stefano. (2020). Valorizzazione di CO₂: Sintesi, caratterizzazione e test catalitici di catalizzatori ni e ru supportati su ceo2. *RdS/PTR/2020/081*.
- Wang, Y., Chao, Z., Jakobsen, H.A., 2011. Numerical study of hydrogen production by the sorption-enhanced steam methane reforming process with online CO₂ capture as operated in fluidized bed reactors. *Clean Techn. Environ. Policy* 13, 559-565. <https://doi.org/10.1007/s10098-011-0368-y>.
- Xu, J., Froment, G.F., 1989. Methane Steam Reforming, Methanation and Water Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics. *AIChE J.* 35, 88-96. <https://doi.org/10.1002/aic.690350109>.
- Yang, W.C., 2003. *Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems*. Marcell Dekker, Inc., New York.
- Yu L, Laux C O, Packan D M, and Kruger C H, Direct-current glow discharges in atmospheric pressure air plasmas, (2002) *Journal of Applied Physics*, 91, 2678
- Zhu, H.P., Zhou, Z.Y., Yang, R.Y., Yu, A.B., 2007. Discrete particle simulation of particulate systems: theoretical developments, *Chem. Eng. Sci.* 62, 3378-3396. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.089>.