



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo e validazione di modelli cinetici descrittivi dei sistemi termochimici selezionati e di un modello teorico descrittivo delle prestazioni dell'unità di accumulo termochimico in diverse configurazioni geometriche e condizioni operative

M.A. Murmura, S. Cerbelli, S. Lo Conte,
N. Verdone, M.C. Annesini

SVILUPPO E VALIDAZIONE DI MODELLI CINETICI DESCRITTIVI DEI SISTEMI TERMOCHIMICI SELEZIONATI E DI UN MODELLO TEORICO DESCRITTIVO DELLE PRESTAZIONI DELL'UNITÀ DI ACCUMULO TERMOCHIMICO IN DIVERSE CONFIGURAZIONI GEOMETRICHE E CONDIZIONI OPERATIVE

M.A.Murmura, S. Cerbelli, S. Lo Conte, M.C. Annesini
Università degli Studi di Roma La Sapienza

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo : *Tecnologie*

Progetto: Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: Accumulo termico

Linea di attività: Sviluppo modelli cinetici di accumulo termochimico e descrizione di massima del funzionamento dell'unità di accumulo termochimico

Responsabile del Progetto: ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: ing. Raffaele Liberatore

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Sviluppo modelli cinetici di accumulo termochimico e descrizione di massima del funzionamento dell'unità di accumulo termochimico*".

Responsabile scientifico ENEA: ing. Michela Lanchi

Responsabile scientifico UNIROMA1 : prof.ssa Maria Cristina Annesini

Indice

SOMMARIO.....	4
1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
1.1 FONDAMENTI TERMODINAMICI DELLO STORAGE TERMOCHIMICO	6
1.2 MODELLAZIONE DELLA FASE DI CARBONATAZIONE DELLA SINGOLA PARTICELLA.....	10
1.2.1 <i>Cinetica delle reazioni di decomposizione e sintesi</i>	10
1.2.2 <i>Cinetica della carbonatazione di CaO su mayenite</i>	15
1.2.3 <i>Modello proposto per l'analisi dei della carbonatazione delle particelle solide</i>	19
1.2.4 <i>Stima dei parametri del modello</i>	22
1.3 MODELLO DEL REATTORE PER LA FASE DI CARBONATAZIONE	30
1.3.1 <i>Modello della singola particella</i>	30
1.3.2 <i>Modello del reattore</i>	31
1.3.3 <i>Scelta delle condizioni operative</i>	33
1.3.4 <i>Discussione dei risultati</i>	34
1.3.5 <i>Effetto della dimensione delle particelle</i>	39
1.3.6 <i>Effetto della geometria del reattore</i>	43
1.4 MODELLO PRELIMINARE PER LA FASE DI CALCINAZIONE	45
1.4.1 <i>Considerazioni sulla cinetica</i>	45
1.4.2 <i>Reattore di Gibbs adiabatico</i>	46
2 CONCLUSIONI	52
3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	52
APPENDICE: CURRICULUM VITAE DEGLI AUTORI	56

Sommario

Sistemi di accumulo termochimico, che utilizzano reazioni chimiche reversibili, costituiscono un'interessante prospettiva per lo storage sia su tempi brevi che stagionale; particolarmente interessante appare il sistema basato sulla carbonatazione di CaO supportato su mayenite, in modo da migliorarne le caratteristiche di ciclabilità. Nella linea di ricerca a cui si riferisce questo rapporto, sono stati analizzati i dati termogravimetrici ottenuti nei laboratori dell'ENEA, relativi alla carbonatazione del materiale a base di CaO, sintetizzato negli stessi laboratori, in un range di temperatura da 600 a 800°C e a diverse pressioni di CO₂. Sulla base di questa analisi, vengono stimati i parametri di un modello shrinking core multigrain per descrivere la cinetica della carbonatazione delle singole particelle: il modello considera la cinetica della diffusione della CO₂ attraverso lo strato di carbonato di calcio con diffusività decrescente all'aumentare della conversione nonché la cinetica della reazione, sulla superficie del nucleo di ossido di calcio non ancora convertito, del primo ordine rispetto alla differenza tra concentrazione di CO₂ e la concentrazione di CO₂ in condizioni di equilibrio termodinamico.

Il modello è stato quindi inserito nella simulazione del funzionamento di un reattore di carbonatazione a letto fisso; in questo caso, si evidenzia come la carbonatazione del letto avvenga con la formazione di un fronte di reazione che si muove lungo il reattore; al fronte di reazione è associato a un incremento di temperatura dell'ordine di grandezza di 200°C. Come prevedibile, il tempo necessario per la carbonatazione diminuisce all'aumentare della concentrazione di CO₂; parallelamente, il modello ha indicato che un design del reattore con un rapporto di snellezza inferiore a quello normalmente utilizzato nei reattori a letto fisso può portare a una riduzione del tempo necessario per la carbonatazione.

Relativamente alla fase di calcinazione viene presentata un'analisi basata esclusivamente su considerazioni termodinamiche, che ha permesso di individuare le condizioni limite in cui è possibile operare. In particolare, è stato ricavato il rapporto minimo tra la portata di gas e la massa di solido caricato nel reattore necessario per avere la completa calcinazione del letto in un tempo assegnato, la relazione tra il tempo necessario per la calcinazione e la pressione di esercizio e, infine, l'andamento della temperatura di calcinazione in funzione della temperatura del gas e della pressione

Introduzione

Uno dei principali problemi connessi con lo sfruttamento dell'energia solare è l'intrinseca variabilità della sorgente solare, dovuta alle condizioni atmosferiche, ai cicli giorno/notte e alla variabilità stagionale. La disponibilità di tecnologie per lo stoccaggio dell'energia è quindi fondamentale per migliorare le performance e la competitività di una installazione solare, prolungando i tempi di produzione giornaliera, assicurare una continuità di produzione anche in condizioni di momentaneo abbassamento della radiazione incidente e sfruttare pienamente la maggiore disponibilità di energia nelle stagioni estive. In particolare, per gli impianti installati alle latitudini italiane, dove la DNI media in estate è pari a circa tre volte quella invernale, sarebbe molto importante disporre di tecnologie di stoccaggio stagionale in modo da poter dimensionare l'impianto sulla potenza media annuale.

Tecnologie di stoccaggio dell'energia sotto forma di calore sensibile o di calore latente possono essere idonee per sistemi di stoccaggio a breve termine, ma non possono essere utilizzati per accumulare energia su scala stagionale.

I sistemi di storage termochimico, che utilizzano reazioni chimiche reversibili, costituiscono un'interessante prospettiva per lo storage sia su tempi brevi che stagionale. In questi sistemi nella fase di "carica" la radiazione solare è utilizzata per fornire energia a un reattore in cui avviene una reazione endotermica reversibile che decompone un composto A in prodotti che possono essere stoccati separatamente anche a temperatura ambiente per un tempo praticamente illimitato. In una fase successiva, i prodotti di reazione possono essere combinati in condizioni opportune in modo che la reazione evolva in verso opposto, rigenerando il composto A (che può quindi essere utilizzato in un ciclo successivo) e sviluppando calore (fase di scarica).

Sistemi di questo tipo presentano alcuni significativi vantaggi rispetto a altri sistemi di accumulo di calore sensibile o di calore latente: utilizzando reazioni con elevata entalpia di reazione (ΔH_r), si riescono ad ottenere densità di accumulo di energia molto elevate (anche 500 kWh/m³ o 1 kWh/kg, contro i 50 kWh/m³ dei sistemi a calore sensibile o i 100 kWh/m³ dei sistemi a cambiamento di fase ([1]–[3])); inoltre i prodotti di reazione, chimicamente stabili, possono essere stoccati anche per lunghi periodi in condizione ambiente senza necessità di isolamento termico e con perdite di energia insignificanti. Queste proprietà rendono i sistemi termochimici particolarmente interessanti per lo storage stagionale.

Tra i sistemi considerati per lo storage termochimico di energia, il sistema CaO/CaCO₃ riveste interesse per l'elevata densità di energia accumulabile (3.3 GJ/m³), la temperatura di decomposizione idonea per l'accoppiamento con sistemi CSP, il basso costo del materiale e l'assenza di tossicità dei reagenti e dei prodotti ([4], [5]); tuttavia, l'effettiva possibilità di utilizzare i prodotti naturali a base di carbonato di calcio è limitata dalla scarsa ciclabilità di questi materiali. Studi sulla reattività hanno mostrato che, mentre la reazione di calcinazione avviene rapidamente con completa conversione del carbonato, la fase di carbonatazione risulta problematica, con il raggiungimento di conversioni ciclo dopo ciclo sempre più basse [6]–[8]). La bassa ciclabilità è riconducibile al maggior volume molare del prodotto di reazione (CaCO₃), che determina una progressiva occlusione dei pori e limita la diffusione della CO₂ all'interno del materiale e, soprattutto, alla sinterizzazione del materiale alle alte temperature di calcinazione ([9], [10]). Per superare questo limite, è stata proposta la sintesi di materiali sorbenti sintetici capaci di resistere alla sinterizzazione; in particolare, sono stati studiati materiali in cui l'ossido di calcio è disperso in una matrice stabile di mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) ([11], [12]). Recentemente questo materiale è stato testato anche presso i laboratori dell'ENEA, dimostrando buone caratteristiche di ciclabilità e nel complesso proprietà promettenti per l'applicazione per lo storage termochimico [13]. Lo screening sperimentale di materiali innovativi per lo accumulo termochimico, svolto da ENEA nell'ambito della prima annualità dell'Accordo di Programma MITE-ENEA nel primo anno di attività, hanno dimostrato la validità tecnica dell'impiego di CaO supportato su mayenite (insieme al sistema redox Mn₃O₄/Mn₂O₃) nello stoccaggio in termochimico [14].

In questo contesto, nell'ambito dello stesso progetto, per la seconda annualità è stato affidato all'Università di Roma La Sapienza lo sviluppo di un modello cinetico idoneo a descrivere la cinetica del processo di storage

termochimico nel sistema CaO su mayenite, funzionale alla simulazione delle dinamiche di carica e scarica dell'unità di accumulo.

Il presente rapporto dà conto dell'attività svolta ed è articolato in quattro parti.

La prima parte introduttiva (paragrafo 1.1) inquadra il presente lavoro nell'ambito del progetto generale sullo storage termochimico, con particolare riferimento al range di temperature elevate che interessano gli impianti solari a torre e al sistema ossido/carbonato oggetto del presente lavoro. In particolare, in questa parte viene analizzata la termodinamica del processo, in modo da evidenziare le possibili condizioni operative (temperatura e composizione della fase gassosa), la cinetica delle fasi di decomposizione endotermica (carica) e di sintesi esotermica (scarica); vengono inoltre evidenziate le problematiche da superare per un'efficiente implementazione del processo, con particolare riferimento alla cinetica della fase di scarica (più lenta della fase di scarica) e i problemi connessi con la ciclabilità.

Le tre parti successive sono direttamente correlate alle tre attività svolte nell'ambito dell'accordo con ENEA e realizzate in stretta sinergia con il laboratorio "Sviluppo Componenti e Impianti Solari" del Dipartimento "Tecnologie Energetiche Rinnovabili" (TERIN-STSN-SCIS).

Nella seconda parte (paragrafo 1.2) viene analizzato il processo di carbonatazione del materiale a base di CaO (fase di scarica): dopo una breve rassegna sui modelli utilizzati in letteratura per descrivere questo processo, vengono analizzati i risultati della sperimentazione condotta da ENEA relativa alla carbonatazione di particelle di CaO su mayenite alla luce di un modello shrinking core con grani di dimensione variabile, pervenendo a una valutazione della costante cinetica della reazione di carbonatazione e della diffusività della CO₂ nello strato di carbonato di calcio formatosi a seguito della carbonatazione; come riportato nella letteratura scientifica, le evidenze sperimentali suggeriscono che tale diffusività non sia costante ma si riduca al variare della conversione.

Nella seconda parte (paragrafo 1.3) viene presentato un modello di una unità di accumulo realizzato con un letto fisso del materiale selezionato in cui ha luogo la fase di scarica, fase che costituisce lo step cineticamente lento del processo di storage termochimico. Il modello sviluppato rappresenta uno strumento utile per valutare le performance del reattore in diverse condizioni e costituisce quindi la base per la progettazione sia di un prototipo da laboratorio, necessario per la sperimentazione e la validazione del modello stesso, che di un impianto in piena scala.

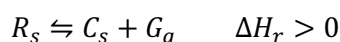
Nell'ultima parte (paragrafo 1.4) si presenta un'analisi preliminare della fase di carica (calcinazione); come riportato in letteratura e evidenziato anche dalla sperimentazione condotta da ENEA, in questa fase la reazione chimica è molto veloce e non costituisce lo step controllante l'evoluzione del processo globale; allo stato attuale, inoltre, non sono disponibili dati per un'analisi cinetica della calcinazione del materiale considerato in questo studio. Pertanto, in questo primo anno di attività si è sviluppato un modello termodinamico che valuta il tempo minimo necessario per il riscaldamento e la conversione del materiale in un reattore in cui la calcinazione viene condotta immettendo nel reattore un gas caldo a bassa concentrazione di CO₂. Il modello consente di valutare l'effetto delle principali variabili operative sul tempo di carica e individuare, almeno in via preliminare, le condizioni in cui operare per un processo ciclico di carica e scarica.

1 Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1 Fondamenti termodinamici dello storage termochimico

L'analisi termodinamica delle reazioni potenzialmente utili per lo storage termochimico (indicato con l'acronimo TCS) costituisce un primo passo per valutare la fattibilità del processo e individuarne limiti e potenzialità. Tale analisi, infatti permette di individuare la capacità di storage e il range di temperature operative.

In questo studio, si considerano in particolare reazioni:



con la presenza di due fasi solide e una fase gassosa. Se sono presenti solo i componenti R, C e G, il sistema è monovariante, il che vuol dire che fissata la temperatura del sistema è univocamente determinata la pressione di equilibrio (ovvero, se è presente anche un componente gassoso inerte, è univocamente determinata la pressione parziale del componente G nella fase gassosa). Come illustrato nella Figura 1 è quindi possibile definire, sul piano temperatura – pressione parziale di G, una curva che individua le condizioni di equilibrio; tale curva divide il piano in due regioni: al di sotto della curva la reazione evolve nel verso della decomposizione di R, con un salto motore dato dalla differenza tra la p_G^{eq} in condizioni di equilibrio e la p_G effettiva, mentre al di sopra della curva la reazione evolve nel verso opposto (sintesi di R), con un salto motore dato da $p_G^{eq} - p_G$. È opportuno sottolineare che, per ogni valore di temperatura e pressione del componente G nel gas, la termodinamica definisce il verso in cui evolve la reazione (verso la decomposizione o la sintesi), ma, parallelamente, definisce anche che la reazione evolve sempre fino a completa conversione.

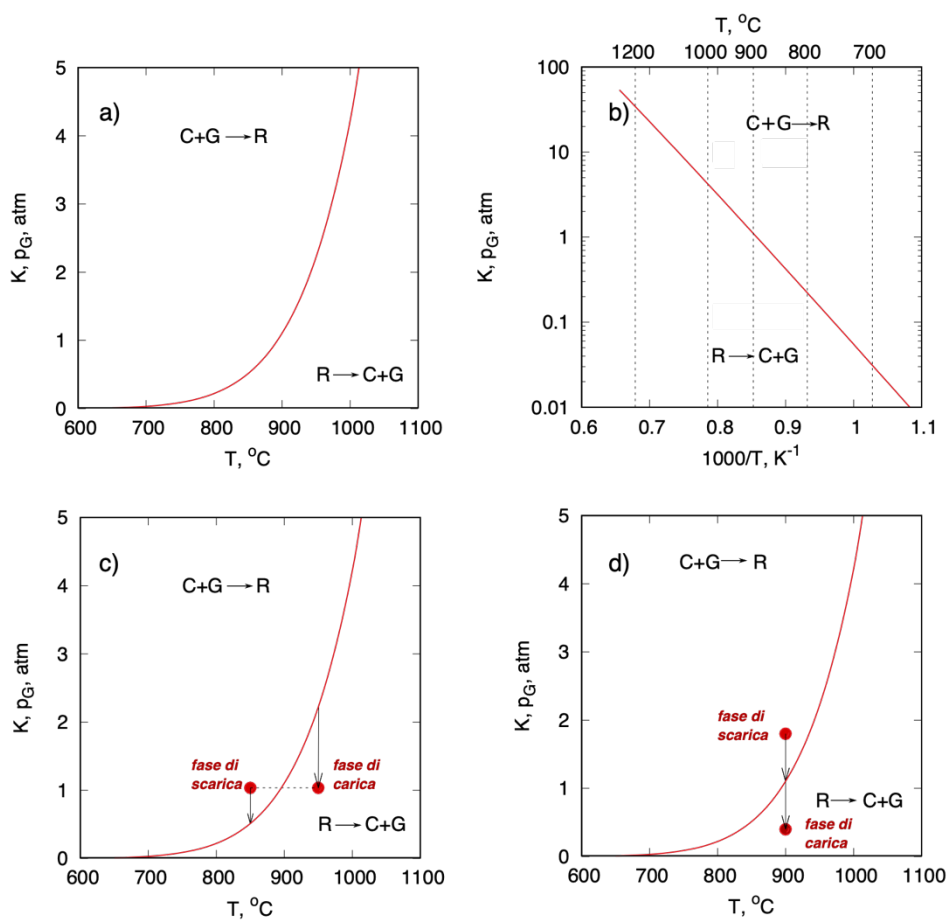


Figura 1 - Condizioni di equilibrio e modalità operative per una reazione di TCS. Nei diagrammi sono evidenziati i campi in cui il processo evolve nel verso della sintesi esotermica (scarica) o della decomposizione endotermica (carica). a) e b) condizioni di equilibrio; c) processo in modalità "thermal swing"; d) processo in modalità "pressure swing".

Come evidenziato dalla figura, in pratica una coppia reattiva può operare in un intervallo di temperature abbastanza ristretto, anche variando la pressione, il che impone di scegliere la coppia reattiva più conveniente in base al tipo di impianto CSP.

È consuetudine far riferimento alla temperatura corrispondente a una pressione di equilibrio di 1 atm (turning temperature, T^*). Poiché:

$$p_G^{eq} = K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (1)$$

e inoltre:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K \quad (2)$$

la turning temperature corrisponde alla temperatura a cui $\Delta G^0 = 0$ e quindi:

$$T^* = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} \simeq \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0} \quad (3)$$

dove si fa riferimento ai ΔH_{298}^0 e ΔS_{298}^0 , facilmente reperibili in letteratura.

Limitandosi a considerare le condizioni di equilibrio delle reazioni di decomposizione dei carbonati:



la costante di equilibrio è data da:

$$K(T) = -\frac{\Delta G^0(T)}{RT} = p_{\text{CO}_2}^{eq}(T) \quad (4)$$

Per una corretta valutazione delle condizioni di equilibrio è quindi necessario conoscere il valore del ΔG^0 della reazione in funzione della temperatura. Per il carbonato di calcio, gli andamenti della costante di equilibrio (e quindi della pressione parziale di CO_2 in condizioni di equilibrio termodinamico) in funzione della temperatura ottenute da diverse fonti ([15]–[17]) sono riportati nella Figura 2. Si nota un ottimo accordo tra i dati ottenuti dalle diverse raccolte di dati termodinamici che riportano dati a temperatura elevata; per contro i valori ottenuti sulla base del ΔH_{298}^0 riportati dal Sandler e le correlazioni per i calori specifici a pressione costante riportati dal NIST (curva d) sovrastimano ampiamente il valore della costante di equilibrio della reazione. Nel diagramma è riportata anche la correlazione proposta da Garcia-Labiano et al. [18] che risulta in ottimo accordo con quanto ottenuto dalle diverse fonti e adottata in questo lavoro (nell'espressione (5) la pressione è espressa in atm):

$$p_{\text{CO}_2}^{eq} = 4.137 \cdot 10^7 e^{-20474/T} \quad (5)$$

In accordo con questa correlazione, per la carbonatazione del CaO la turning temperature risulta pari a 893 °C. Nella Tabella 1 sono riportate le temperature di equilibrio per alcune condizioni significative per lo sviluppo di sistemi combinati impianti solari a concentrazione -TCS-impianti di potenza [19]. In particolare, sono state considerate condizioni operative per impianti TCS operanti a ciclo chiuso, con una corrente di aria e CO_2 di composizione variabile ciclicamente nel tempo tra i valori corrispondenti al termine della fase di carica (calcinazione) e alla fine della fase di scarica (carbonatazione), indicate come condizioni di minima e massima percentuale di CO_2 , o a ciclo aperto, utilizzando aria nella fase carica e fumi di combustione nella fase di scarica operando con due livelli di CO_2 nella fase di scarica.

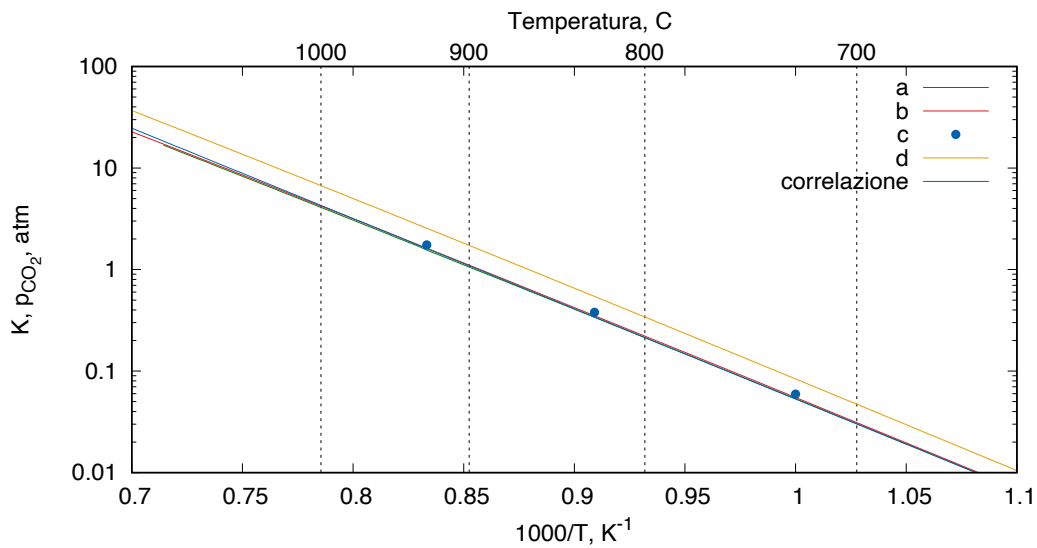


Figura 2 - Andamento della costante di equilibrio della reazione di carbonatazione del CaO in funzione della temperatura. Dati da a) [17] b) [16] c) [15] e d) [20]; la correlazione è proposta da Garcia-Labiano [18] e riportata nell'equazione (5)

Tabella 1 - Condizioni operative per unità di TSC a base di CaO/CaCO₃ funzionanti a ciclo chiuso o a ciclo aperto [19]

ciclo	fase	y_{CO_2}	P, atm	p_{CO_2} , atm	T_{in} , °C	T_{out} , °C	T_{eq} °C
ciclo chiuso	Carica (min)	0.07	4	0.28	1000	827	815
	Carica (max)	0.2	4	0.8	1000	890	879
	Scarica (max)	0.2	12	2.4	600	911	956
	Scarica (min)	0.07	9	0.63	600	854	864
ciclo aperto	Carica	<0.001	10	0.01	1000	700	651
	Scarica (P_{min})	0.07	2.8	0.2	500	780	795
	Scarica (P_{max})	0.13	3.6	0.47	500	833	845

In generale, si può affermare che:

- la fase di carica (reazione di decarbonatazione endotermica) deve essere condotta a temperatura prossima ai 900°C, a meno che non si usi aria come gas di trasporto e quindi si mantenga un basso livello di CO₂ nel reattore. In questo caso, da un punto di vista termodinamico è possibile operare a temperature notevolmente più basse (>650°C) ma è necessario verificare che la cinetica della reazione, soggetta anche a limitazioni diffusionali, sia adeguata;

- nella fase di scarica le temperature di equilibrio indicate nella tabella corrispondono alle condizioni di massima temperatura a cui è possibile ottenere il calore. In pratica sarà necessario operare a una temperatura più bassa, tenendo conto del fatto che al ridursi della temperatura aumenta il salto motore per la reazione, ma si riduce la costante cinetica della reazione.

1.2 Modellazione della fase di carbonatazione della singola particella

1.2.1 Cinetica delle reazioni di decomposizione e sintesi

La fattibilità di un processo di storage termochimico e del suo accoppiamento con un sistema solare a concentrazione (indicato con l'acronimo CSP) è determinata non solo dalle condizioni di equilibrio termodinamico ma anche dalle cinetiche delle reazioni di carica e scarica. Ovviamente le cinetiche sono diverse per le diverse coppie reattive considerate; inoltre possono essere fortemente influenzate da parametri quali le caratteristiche morfologiche del materiale, la presenza di un supporto inerte, la presenza di impurezze e/o additivi, etc.

Prima di entrare nel dettaglio e riportare lo stato dell'arte sulla cinetica dei diversi sistemi reattivi, si presentano alcune considerazioni di carattere generale, che mettono in luce elementi che, anche se in misura diversa, determinano la cinetica dei processi di storage.

In primo luogo, si sottolinea che le reazioni considerate per lo storage sono reazioni fluido/solido o, più precisamente, reazioni di decomposizione di un solido con formazione di un prodotto solido (in genere con un più basso volume molare) e di un composto gassoso per la fase endotermica di carica e reazione di un solido con un componente gassoso per la produzione di un composto solido a maggiore volume molare per la fase esotermica di scarica. La cinetica della fase di carica è in genere meno problematica di quella della fase di scarica:

- la fase di carica è endotermica e la reazione può essere resa più veloce aumentando la temperatura; in questo senso il limite è determinato dalla temperatura raggiunta dal collettore solare e dalla resistenza dei materiali; per contro la reazione di scarica è esotermica e la temperatura di esercizio è limitata dalla condizione di equilibrio termodinamico: in generale, fissata la composizione del gas, la massima velocità di reazione e quindi la massima potenza generata si ottiene a una temperatura abbastanza vicina, ma ovviamente, inferiore, alla temperatura di equilibrio;
- le limitazioni diffusionali e in particolare la resistenza al trasporto del gas nel prodotto di reazione limitano fortemente la cinetica globale del processo. Queste limitazioni sono più severe nella fase di scarica in cui si forma un prodotto a più elevato volume molare;
- la formazione di un prodotto a elevato volume molare e la conseguente riduzione della porosità delle particelle solide porta in molti casi a una non completa conversione nella fase di scarica, ovvero a una notevole riduzione della velocità di reazione, fino quasi all'azzeramento della velocità stessa quando si raggiunge una conversione limite che in molti casi è significativamente inferiore alla conversione completa. Ovviamente questo determina una riduzione della capacità di accumulo del sistema.

Inoltre, è insito nel concetto di storage termochimico che le reazioni considerate abbiano un ΔH_r elevato: dal punto di vista della cinetica globale del processo questo vuol dire che, oltre alle limitazioni al trasporto di materia, anche le limitazioni al trasporto di calore giocano un ruolo importante nel determinare le condizioni in cui ha luogo la reazione chimica vera e propria.

Un aspetto che condiziona pesantemente la realizzabilità pratica di un sistema di storage termochimico è la ciclabilità del materiale, ossia la possibilità di sottoporre il materiale a numerosi cicli di carica e scarica ottenendo sempre le stesse prestazioni. Allo stato attuale numerosi sistemi di storage termochimico evidenziano problemi di ciclabilità, con evidente riduzione delle prestazioni soprattutto nei primi cicli ([6]–[9], [21]).

Per quanto concerne il sistema CaO/CaCO_3 , tutti gli autori hanno evidenziato come la reazione di carbonatazione proceda velocemente fino a una conversione critica al di sopra della quale si osserva una

brusca riduzione della velocità di reazione, identificando la prima fase come una fase di controllo cinetico e la seconda come una fase sotto controllo diffusionale ([6], [22]–[27]).

In particolare, Bhatia e Perlmutter ([23], [24]) hanno evidenziato come, lavorando con CaO ottenuto per calcinazione di calcare, la transizione dalla fase di reazione veloce alla fase lenta abbia luogo in corrispondenza di una conversione critica (individuata intorno al 70%); poiché la conversione comporta la formazione di un composto (CaCO_3) con un volume molare ($36.9 \text{ cm}^3/\text{mole}$) maggiore del volume molare del reagente (CaO, $16.9 \text{ cm}^3/\text{mole}$), la conversione determina una riduzione della porosità della struttura. Gli autori hanno verificato che la conversione critica corrisponde alla completa occlusione dei pori di dimensioni più piccole, a cui è attribuita la maggiore area superficiale; secondo questa interpretazione, nella fase lenta della reazione la carbonatazione è possibile solo nei pori di maggiori dimensioni con un'area superficiale molto bassa.

Per descrivere la cinetica delle reazioni utilizzate per lo storage termochimico vengono utilizzati, oltre a espressioni prevalentemente empiriche, diversi modelli con un buon fondamento fisico. Modelli di validità generale richiedono spesso l'introduzione di numerosi parametri da determinare dal fitting dei dati sperimentali; si selezionano quindi diversi modelli, ognuno dei quali mette in luce aspetti particolari dei fenomeni che determinano la cinetica globale del processo e risultano adatti a descriverne la cinetica in particolari condizioni. In dettaglio, vengono frequentemente utilizzati, oltre a modelli sostanzialmente empirici, modelli fisicamente fondati che descrivono, in modo diverso, la cinetica intrinseca della reazione chimica, la formazione del prodotto, la diffusione del reagente gassoso sia attraverso lo strato di prodotto che nei pori della particella.

Modelli empirici

In letteratura sono stati proposti modelli empirici, aventi lo scopo di descrivere il comportamento del sistema in uno specifico intervallo di condizioni operative, in corrispondenza delle quali sono disponibili dei dati sperimentali. Ovviamente questi modelli hanno il limite di non poter essere estrapolati a condizioni significativamente diverse da quelle utilizzate per ottenere i parametri che vi compaiono. Anche questi modelli sono basati sull'ipotesi che la conversione del CaO sia inizialmente limitata cineticamente dalla reazione superficiale con la CO_2 e successivamente, per valori più alti di conversione, da fenomeni di diffusione.

In questo approccio, si assumono espressioni della variazione della conversione in funzione del tempo del tipo

$$\frac{dX}{dt} = k(T, P)X^\alpha(1 - X)^\beta \quad (6)$$

dove si evidenzia la dipendenza della velocità della conversione sia dalla frazione di materiale ancora disponibile per la reazione, $(1 - X)$, che dalla frazione di materiale convertito (X). Per $\alpha = 1$ e $\beta = 1$, si ottiene il classico modello di Prout-Tompkins [28], spesso utilizzato per le reazioni fluido-solido.

Relativamente alla cinetica di carbonatazione, si citano alcuni esempi di studi basati prevalentemente su un approccio empirico di questo tipo. In particolare, Lee [29] ha ipotizzato di poter descrivere l'andamento della conversione nel tempo con un'espressione del tipo

$$\frac{dX}{dt} = k \left(1 - \frac{X}{X_u}\right)^2 \quad (7)$$

dove k è la costante di cinetica intrinseca sulla superficie di CaO e il termine relativo alla frazione di materiale non convertito è corretto introducendo una conversione massima, X_u . I parametri X_u e k sono stati ricavati dalla correlazione dei dati sperimentali e assumono valori diversi nella prima parte della reazione, quando il processo è limitato dalla reazione superficiale, e nella seconda parte della reazione quando si entra in un

regime di controllo diffusionale. Più recentemente, in uno studio esplicitamente dedicato allo storage termochimico basato sul sistema CaO/CaCO₃, Gangwal [30] ha proposto di considerare:

$$\frac{dX}{dt} = A_n(p_i - p_{eq}) \left(1 - \frac{X}{X_u}\right) e^{E_a/RT} \quad (8)$$

dove A_n è il fattore di frequenza, p_i e p_{eq} i valori della pressione di CO₂ sul solido e in condizioni di equilibrio alla temperatura del sistema e X_u la massima conversione ottenibile. Infine, Ortiz et al. [31] hanno correlato dati di conversione del CaO in funzione del tempo ponendo

$$\frac{dX}{dt} = X \left(1 - \frac{X}{X_k}\right) r(T, P) \quad (9)$$

dove X_k è la conversione limite ottenuta al termine della fase di controllo cinetico, dopo la quale la cinetica della reazione è limitata dalle limitazioni diffusionali nello strato di CaCO₃ e $r(T, P)$ un'espressione cinetica che, nelle condizioni tipiche della carbonatazione del CaO, assume la forma:

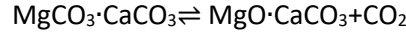
$$r(T, P) = f(T) \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{eq}} - 1\right) \quad (10)$$

Modelli shrinking core e modelli multigrain shrinking core

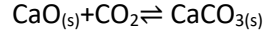
I modelli shrinking core sono i modelli classici utilizzati per descrivere la cinetica tra un reagente gassoso e un solido non poroso, come ampiamente discusso nei classici testi di reattori chimici [32]: concettualmente in tutti questi modelli si considera che il reagente solido sia impermeabile al gas con la reazione che può quindi avvenire solo sulla superficie del reagente; con il procedere della reazione si forma un nucleo centrale costituito dal reagente solido ancora non convertito (CaO), che progressivamente si riduce di dimensioni (shrinking core) e uno strato esterno continuo di prodotto (CaCO₃) formato a seguito della reazione. Il processo avviene quindi sempre attraverso la diffusione del reagente (CO₂) attraverso lo strato di prodotto, che aumenta di spessore nel tempo, e la reazione superficiale in corrispondenza della superficie del nucleo non reagito. Per utilizzare questa tipologia di modelli per descrivere la reazione di carbonatazione del CaO, è necessario modificare il modello classico, come descritto nei manuali, per considerare come il procedere della carbonatazione sia associata, oltre che alla riduzione della dimensione del nucleo non convertito a un aumento delle dimensioni complessive del granulo per dovuta al differente volume molare del CaO e del CaCO₃.

Se, nella formulazione originale i modelli shrinking core sono idonei per descrivere il processo in un solido non poroso, questi modelli possono essere estesi per descrivere la conversione di solidi porosi, considerando la particella di solido poroso come una struttura "multi-grain", costituita da una matrice di granuli non porosi. Il processo complessivo è, quindi, descritto considerando la diffusione del componente gassoso nei pori della matrice e la reazione nei grani, modellizzata con l'approccio shrinking core. In questo caso la cinetica globale del processo è funzione della diffusività del gas nello spazio intergranulare e del processo di diffusione-reazione all'interno dei grani. I modelli multi-grain sono stati utilizzati per descrivere la carbonatazione del CaCO₃, tra gli altri, in [33]–[37]; in questi modelli, la rapida riduzione della velocità di carbonatazione osservata sperimentalmente è modellizzata considerando che la crescita della dimensione dei granuli associata alla formazione del CaCO₃ determina una progressiva riduzione della porosità delle particelle e quindi della diffusività intergranulare; inoltre, in molti casi si considera una progressiva riduzione della diffusività nello strato di CaCO₃ all'aumentare della conversione, riduzione che si rende necessaria per descrivere fedelmente l'andamento della conversione in funzione del tempo osservato sperimentalmente.

Tra i modelli multi-grain si descrive brevemente il modello sviluppato da Stendardo e Foscolo [34] per descrivere la carbonatazione ad alte temperature del CaO ottenuto dalla calcinazione della dolomite secondo la reazione:



Alle temperature operative dello storage termochimico, l'ossido di magnesio è stabile e si comporta quindi da inerte, pertanto la reazione considerata è:



dove si considera che l'ossido di calcio sia presente sotto forma di particelle sferiche di diametro d_p , a loro volta costituite da granuli sferici di dimensione media δ_g . Il modello viene dapprima implementato a livello del granulo, considerando:

- la diffusione della CO_2 nei pori della particella con una diffusività dipendente dalla porosità della particella stessa. Nello specifico, la diffusività effettiva, \mathcal{D}_e , è legata alla diffusività della CO_2 nel gas, $\mathcal{D}_{\text{CO}_2}$, e alla porosità della particella dalla relazione:

$$\mathcal{D}_e = \mathcal{D}_{\text{CO}_2} \varepsilon^2 \quad (11)$$

- la porosità della particella che decresce al progredire della reazione a causa della formazione di un prodotto solido avente volume molare maggiore rispetto a quello del materiale reagente di partenza. Poiché la concentrazione di CO_2 diminuisce procedendo verso l'interno della particella per effetto del suo consumo nella reazione di carbonatazione, si determina un gradiente radiale della conversione e quindi della porosità.
- la reazione tra CO_2 e CaO nei granuli è descritta attraverso un modello shrinking-core modificato in cui si tiene sia dell'espansione del granulo che variazione della diffusività della CO_2 nello strato di CaCO_3 , di seguito indicata come $\mathcal{D}_{PL}(X)$, con la conversione a seguito di modificazioni strutturali del prodotto solido.
- la velocità della reazione superficiale per unità di volume del granulo, considerata del primo ordine rispetto alla CO_2 e reversibile, è data da

$$-r_{CBN} = k_s \sigma (c_{\text{CO}_2} - c_{\text{CO}_2,eq}) \quad (12)$$

dove c_{CO_2} e $c_{\text{CO}_2,eq}$ sono la concentrazione di CO_2 sulla superficie del nucleo non reagito e la concentrazione di CO_2 all'equilibrio, rispettivamente, k_s è la costante cinetica, e σ è la superficie del nucleo non reagito riferita al volume del granulo ed è quindi una funzione della conversione:

$$\sigma = \sigma_0 (1 - X)^{2/3} \quad (13)$$

La velocità della reazione di carbonatazione è quindi data da:

$$r_{CBN} = \frac{k_s n_{\text{CaO}}^0 \sigma_{\text{CaO}}^0 (1 - X)^{2/3} (c_{\text{CO}_2} - c_{\text{CO}_2,eq})}{\tau_{CBN} + \tau_{PL}(X) (1 - X)^{1/3} \left(1 - \left(\frac{1 - X}{1 + X(Z - 1)} \right)^{1/3} \right)} \quad (14)$$

dove n_{CaO}^0 è il numero di moli iniziali di CaO nel granulo, Z è il rapporto tra i volumi molari di CaCO_3 e CaO e τ_{CBN} e $\tau_{PL}(X)$ sono i tempi caratteristici della reazione superficie e della diffusione, rispettivamente, e sono dati da:

$$\tau_{CBN} = \frac{\delta_g^0 / 2}{k_s n_{\text{CaO}}^0} \quad \tau_{PL}(X) = \frac{(\delta_g^0 / 2)^2}{\mathcal{D}_{PL}(X)} \quad (15)$$

Per la dipendenza della diffusività nello strato di carbonato gli autori assumono un'espressione empirica:

$$\mathcal{D}_{PL}(X) = \mathcal{D}_{PL}^0 \exp(-aX^b) \quad (16)$$

Un modello molto simile è presentato da Sedghkerdar [37], che descrive la diminuzione della diffusività con la conversione con la relazione

$$\mathcal{D}_{PL}(X) = \mathcal{D}_{PL}^0 \exp(-aX_0) \quad (17)$$

dove X_0 è la conversione media all'interno della particella.

Modelli a isole

Mentre nei modelli shrinking core si considera, fin dall'inizio della reazione, la formazione di uno strato continuo di prodotto, nei modelli "a isole" si ipotizza la formazione di uno strato di CaCO_3 non uniforme bensì con una morfologia discreta a isole. Ne deriva che, almeno in una prima fase del processo, una frazione di superficie dei granuli di CaO rimane quindi libera per la reazione diretta con la CO_2 ; successivamente, il progressivo aumento della conversione porta alla completa ricopertura della superficie del granulo con conseguente passaggio a una fase in cui la reazione può procedere solo attraverso la diffusione della CO_2 attraverso lo strato di carbonato. Modelli a isole con un approccio multi-grain sono stati utilizzati da diversi autori per descrivere la carbonatazione dei materiali a base di CaO ([36], [38]).

In particolare, nel modello proposto da Li et al. [38] si considera che:

- la reazione tra la CO_2 e il CaO porta alla formazione di CaCO_3 in forma di "isole" spessore h_c ;
- la reazione procede in parallelo:
 - direttamente sulla superficie del nucleo di CaO non ricoperto dalle isole di CaCO_3 , con velocità per unità di superficie proporzionale alla differenza tra la concentrazione di CO_2 nel gas e la concentrazione in condizioni di equilibrio:

$$r_s = k_s(C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2,eq}) \quad (18)$$
 - indirettamente, nelle zone ricoperte da CaCO_3 , con la diffusione della CO_2 nello strato di CaCO_3 e la reazione sulla superficie di CaO non reagito, come nei classici modelli shrinking core;
- con il procedere della reazione, il volume del nucleo di CaO non convertito si riduce e, contemporaneamente, si riduce progressivamente la frazione δ di superficie libera del granulo;
- quando tutta la superficie del solido è ricoperta da uno strato continuo di prodotto, che impedisce il contatto diretto tra il gas e il reagente solido, la reazione procede esclusivamente attraverso la diffusione del gas attraverso lo strato di prodotto e la reazione all'interfaccia tra il nucleo non convertito e lo strato di prodotto; in questa fase la reazione procede molto più lentamente in regime di controllo diffusionale.

In base a queste ipotesi, si ricava per l'espressione dell'andamento nel tempo della frazione di superficie occupata dalle isole:

$$\frac{d\delta}{dt} = -\frac{k_s}{h_c}(C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2,eq}) \quad (19)$$

e l'andamento della conversione del granulo in funzione del tempo

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_s S_0}{1 - \epsilon_0} (1 - X)^{2/3} (C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2,eq}) \zeta \quad (20)$$

dove S_0 e ϵ_0 sono la superficie e la porosità iniziale del granulo e ζ è una funzione della conversione. Il modello del granulo è quindi inserito nel modello della particella, come nei classici modelli multi-grain.

Modelli random pore

Un approccio diverso utilizzato per descrivere le reazioni di carbonatazione è basato sulla descrizione della porosità delle particelle con una struttura di pori cilindrici interconnessi orientati casualmente (“random pore model”), sulla cui superficie ha luogo la reazione di carbonatazione. La reazione determina, quindi, un progressivo aumento dei diametri dei pori del CaO (anche se la porosità del solido si riduce per effetto della formazione del CaCO₃) e della superficie di reazione, almeno fino a che la sovrapposizione dei pori diventa rilevante e determina una riduzione della superficie di reazione. In alcuni casi ([23], [24], [39]), si assume che sulla superficie dei pori si formi, fin dall’inizio, uno strato continuo di CaCO₃ e che la reazione proceda sempre attraverso la diffusione della CO₂ attraverso lo strato di CaCO₃, mentre più recentemente ([38], [40]) hanno sviluppato modelli random pore che assumono la formazione di isole di CaCO₃ che ricoprono una frazione costante della superficie dei pori di CaO.

1.2.2 Cinetica della carbonatazione di CaO su mayenite

Anche se i materiali a base di CaO, sia naturali — dolomite — che sintetici, e i relativi processi di carbonatazione sono stati oggetto di numerosi studi in letteratura, non solo nel contesto dello storage termochimico, ma anche nei processi di cattura e storage della CO₂ (indicati spesso con l’acronimo CCS) o di chemical looping, la ricerca è molto attiva per mettere a punto materiali sempre più performanti e superare soprattutto il limite della bassa ciclabilità di molti materiali. Nella precedente annualità dello stesso progetto di ricerca, il Laboratorio "Sviluppo Componenti e Impianti Solari" del Dipartimento "Tecnologie Energetiche Rinnovabili" (TERIN-STSN-SCIS) ha condotto uno studio sperimentale su un materiale a base di CaO su mayenite, evidenziando sia la possibilità di ottenere percentuali di carbonatazione molto elevate (e quindi una buona densità energetica di accumulo), sia la stabilità a cicli ripetuti di calcinazione e carbonatazione. I promettenti risultati ottenuti hanno indotto a proseguire la ricerca nella presente annualità, con la realizzazione di prove termogravimetriche (TGA) per determinare la cinetica di carbonatazione di questo materiale e pervenire alla modellazione di un’unità di storage termochimico.

Per questo, nell’ambito dell’accordo di programma oggetto di questo rapporto, sono stati analizzati i risultati delle prove termogravimetriche condotte da ENEA e relative alla carbonatazione di tale materiale, cercando di determinare la cinetica intrinseca della reazione tra CaO e CO₂ e di enucleare gli effetti della cinetica del trasporto della CO₂ attraverso lo strato di CaCO₃ sulla cinetica globale del processo. Si sottolinea come la separazione degli effetti riconducibili alla cinetica intrinseca e alla cinetica diffusionale sia necessaria per trasferire i risultati dell’indagine sperimentale condotta mediante prove in TGA alla simulazione di una unità di rigenerazione operante in diverse condizioni operative.

Rimandando al parallelo report predisposto dal laboratorio TERIN-STSN-SCIS di ENEA per i dettagli relativi alle modalità di preparazione del materiale (ottenuto per impregnazione con ossido di calcio della mayenite calcinata) e di esecuzione delle prove in TGA, si riassumono qui le prove effettuate, indicando per le diverse prove i valori della massima conversione ottenuta e la differenza tra la concentrazione di CO₂ nel gas inviato sul materiale da carbonatare e la concentrazione di CO₂ corrispondente alle condizioni di equilibrio della reazione di carbonatazione del CaO.

Le prove sono raggruppate in due tipologie:

- prove con miscele di CO₂ e N₂ a bassa percentuale di CO₂ (tra il 5 e il 15%) a 600°C (Tabella 2 e Figura 3) e a 700°C (Tabella 3 e Figura 4)
- prove con CO₂ pura a pressione atmosferica a 700 e 800°C (Tabella 4 e Figura 5).

Tabella 2 - Prove di carbonatazione a 600°C con percentuali di CO₂ variabili

y_{CO_2}	durata della prova, min	conversione massima, %	n. ripetizioni della prova	ΔC_{CO_2} ,
0.05	115	77.7-81.5	2	0.66
0.10	115	80	1	1.36
0.15	115	80-81.6	2	2.05

Tabella 3 - Prove di carbonatazione a 700°C con percentuali di CO₂ variabili

y_{CO_2}	durata della prova, min	conversione massima, %	n. ripetizioni della prova	ΔC_{CO_2} , moli/m ³
0.05	120	42.5-46.5	4	0.25
0.07	110	75	1	0.50
0.10	110	82	1	0.87
0.15	115	86	1	1.50

Tabella 4 - Prove di carbonatazione con CO₂ pura

Temperatura, °C	durata della prova, min	conversione massima, %	n. ripetizioni della prova	ΔC_{CO_2} , mol/L
700	50	87	1	12.14
800	20	82	1	8.92

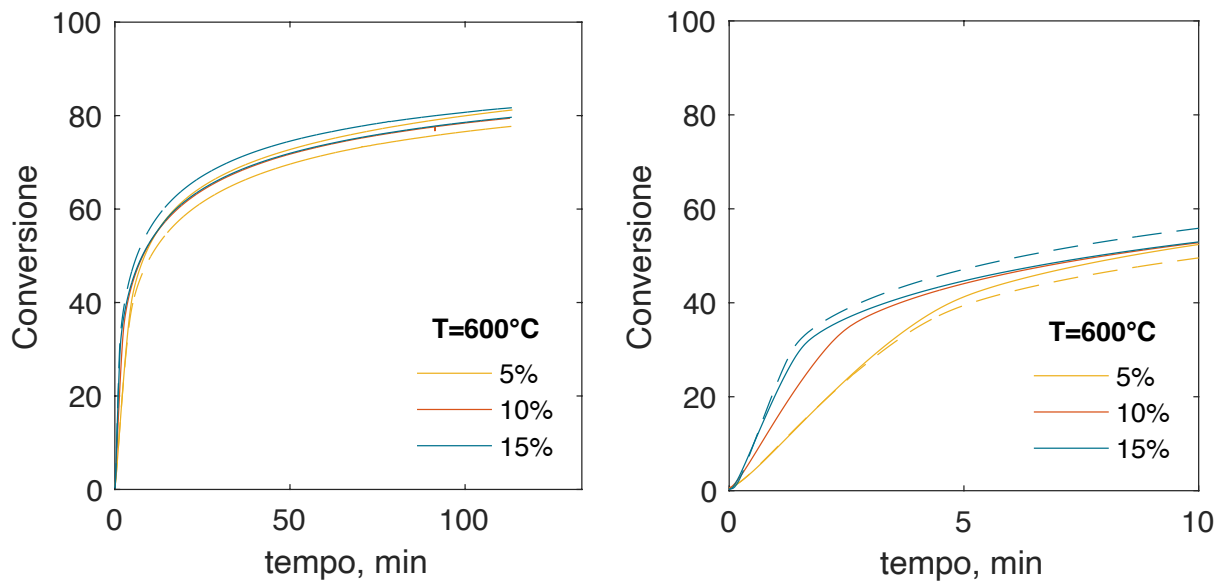


Figura 3 - Andamento della conversione del CaO in funzione del tempo nelle prove con bassa concentrazione di CO₂ a 600°C (le curve tratteggiate si riferiscono a prove ripetute)

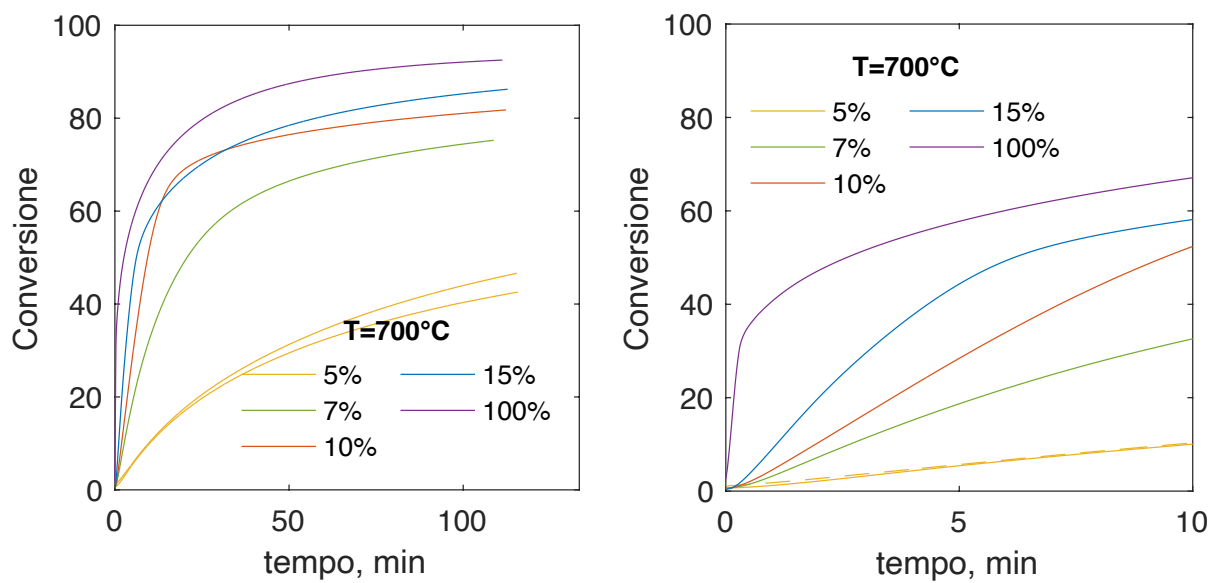


Figura 4 - Andamento della conversione del CaO in funzione del tempo nelle prove con bassa concentrazione di CO₂ a 600°C (le curve tratteggiate si riferiscono a prove ripetute; per chiarezza, sono riportate solo due delle prove effettuate con il 5% di CO₂; per confronto è anche riportata la curva relativa alla prova con CO₂ pura)

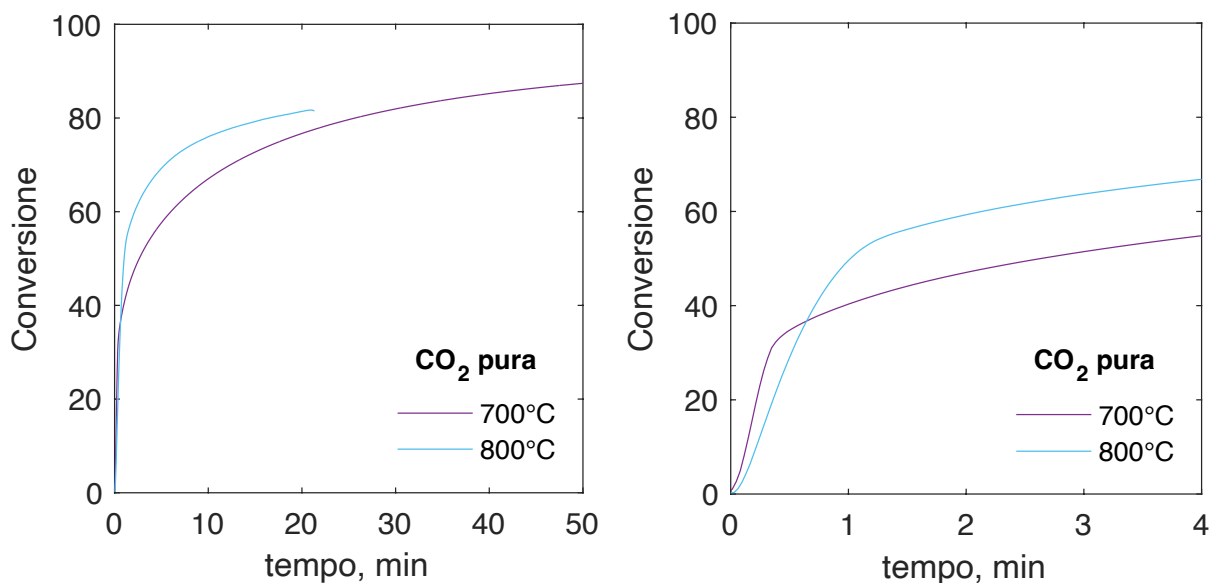


Figura 5 - Andamento della conversione del CaO in funzione del tempo nelle prove con CO₂ pura a 700° e 800°C.

Una prima analisi qualitativa dei risultati ottenuti evidenzia, da un lato, il tipico andamento di questa tipologia di reazioni, con una velocità di reazione molto elevata in una prima fase della carbonatazione (carbonatazione veloce) fino a raggiungere una conversione che determina il passaggio a un regime diverso, in cui la carbonatazione procede molto più lentamente. Questo comportamento, evidenziato da numerosi autori in letteratura, è riconducibile, in prima istanza, proprio alla resistenza offerta dallo strato di carbonato, prodotto dalla reazione: dopo una prima fase in cui la superficie dell'ossido di calcio è direttamente esposta alla CO₂, si passa a una fase in cui la CO₂ deve diffondere attraverso lo strato di carbonato di calcio per raggiungere la superficie di reazione, incontrando quindi una resistenza aggiuntiva al processo di carbonatazione. Questa fenomenologia, comune a tutti i processi fluido-solido in cui il prodotto di reazione è un solido che rimane aderente alla particella stessa, è particolarmente rilevante per la carbonatazione, a causa della notevole differenza di volume specifico tra l'ossido di calcio (16.8 cm³/mol) e il carbonato di calcio (36.9 cm³/mol). Si nota inoltre che:

- nelle prove a 600°C, la carbonatazione è inizialmente molto veloce anche a basse percentuali di CO₂ nel gas e complessivamente l'andamento della conversione non sembra molto sensibile alle variazioni della percentuale di CO₂. Esaminando attentamente la parte iniziale della curva di carbonatazione (fase veloce, illustrata nel grafico a destra della Figura 3) si nota come la velocità di carbonatazione aumenti all'aumentare della percentuale di CO₂ nel gas; inoltre, la transizione tra la fase veloce e la fase lenta avviene quando la conversione raggiunge valori del 30-40%;
- alla temperatura di 700°C, è molto evidente come la carbonatazione proceda più lentamente se si utilizza una percentuale di CO₂ inferiore; inoltre lavorando con basse percentuali di CO₂ (5 e 7%) non si ha una netta transizione da una fase veloce e una fase lenta, transizione evidente quando si lavora con percentuali di CO₂ più elevate o con CO₂ pura. Anche in questo caso, l'analisi delle curve di conversione nella prima fase della prova (diagramma a destra nella Figura 4) evidenzia la dipendenza della velocità di carbonatazione iniziale dalla percentuale di CO₂;
- nelle prove con CO₂ pura la fase di carbonatazione veloce è, di fatto, pressoché istantanea, sia a 700° che a 800°C, ma l'analisi della prima fase della carbonatazione (diagramma a destra nella Figura 5) evidenzia come la velocità iniziale sia più elevata a 700°C che a 800°C; nella prova a 800°C la transizione dalla fase

veloce alla fase lenta ha luogo a conversioni più elevate che nella prova a 700°C, il che determina il rapido raggiungimento di conversioni più elevate.

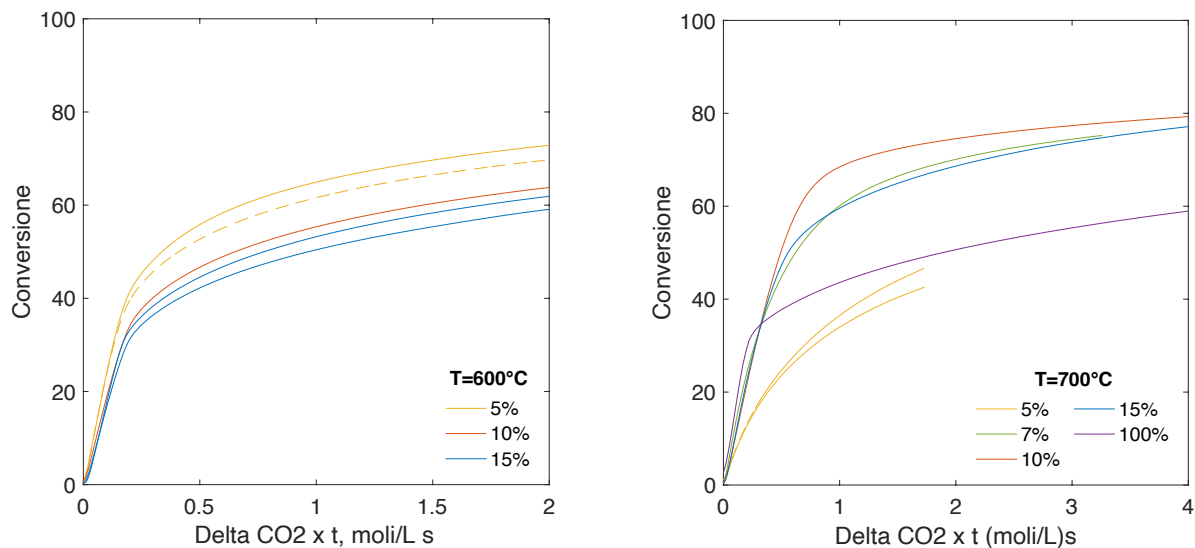


Figura 6 - Andamento della conversione in funzione di $\Delta C_{CO_2} \times t$ a 600°e 700°C

La dipendenza della velocità di carbonatazione dalla concentrazione di CO_2 , in modo più rilevante a 700°C che a 600°C, è riconducibile al fatto che la forza motrice di tutto il processo è la differenza tra la concentrazione di CO_2 nel gas e la concentrazione di CO_2 nelle condizioni di equilibrio per la reazione di carbonatazione; ne deriva che la velocità di carbonatazione (dX/dt) deve essere proporzionale alla differenza $\Delta C_{CO_2} = C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}$. È quindi interessante valutare preliminarmente la consistenza dei risultati della sperimentazione con questo elemento che è alla base praticamente di tutti i modelli riportati in letteratura. A questo scopo, sono riportati nella Figura 6 gli andamenti della conversione in funzione del prodotto $\Delta C_{CO_2} \times t$, con $\Delta C_{CO_2} = C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}$. Consistentemente con la considerazione sopra riportata sul salto motore del processo di carbonatazione, le curve ottenute a una temperatura assegnata con diverse concentrazioni di CO_2 dovrebbero collassare sulla stessa curva.

Come evidenziato dalla figura, si ottiene un ragionevole accordo con quanto previsto per le prove a 600°C, soprattutto per le prove con il 10 e il 15% di CO_2 , mentre per le prove a 700°C si nota come con il 5% di CO_2 la carbonatazione appaia significativamente più lenta di quanto prevedibile, mentre la prova con CO_2 pura è perfettamente coerente con le prove al 7, 10 e 15% di CO_2 nella fase veloce, mentre la transizione dalla fase veloce alla fase lenta ha luogo in corrispondenza di un valore della conversione (30-35%) significativamente inferiore che nelle prove a bassa pressione di CO_2 .

1.2.3 Modello proposto per l'analisi dei della carbonatazione delle particelle solide

I dati sperimentali ottenuti presso i laboratori dell'ENEA sono stati analizzati alla luce di un modello multigrain con grani di dimensione variabile; il modello utilizzato è sostanzialmente derivato da quello proposto da Stendardo e Foscolo, utilizzato per studiare la carbonatazione sia della dolomite [41], che di CaO in materiale sintetico contenente anche un catalizzatore a base Ni [32]. Le prove sono condotte esponendo 20-25 mg di ossido di calcio, in forma di particelle solide del diametro di 0.5 mm, esposto a una portata di gas di 50 mL/min di composizione nota, in condizioni di temperatura programmata; nella fase di carbonatazione la temperatura è mantenuta costante.

Le ipotesi alla base del modello sviluppato sono:

- le particelle solide sono costituite da granuli di CaO (non poroso) e granuli di mayenite (inerte); i granuli hanno un diametro medio di $2.2 \cdot 10^{-7}$ m;
- si assumono trascurabili le resistenze diffusionali intragranulari (la validità di questa ipotesi è discussa a posteriori nel paragrafo 1.3.5); le prove sono quindi analizzate considerando quindi semplicemente la carbonatazione dei granuli di CaO;
- la cinetica della carbonatazione dei granuli di CaO può essere descritta con un modello shrinking core, considerando la reazione sulla superficie di un nucleo non reagito e la formazione di uno strato esterno di uno strato di prodotto (CaCO_3);
- la reazione tra CO_2 e CaO che ha luogo sulla superficie del nucleo di CaO non convertito è una reazione reversibile del I ordine rispetto alla concentrazione di CO_2 ;
- il carbonato di calcio ha un volume molare maggiore dell'ossido di calcio; di conseguenza, il processo di carbonatazione è associato a una variazione di dimensioni dei granuli;
- per reagire sulla superficie del nucleo di CaO, la CO_2 deve diffondere attraverso lo strato di carbonato di calcio; la diffusione è descritta considerando una diffusività effettiva della CO_2 nello strato di CaCO_3 (\mathcal{D}_{PL});
- si assume che il processo possa essere descritto con un approccio quasi stazionario, trascurando l'hold up di CO_2 nello strato di CaCO_3 ; di conseguenza, la portata di CO_2 che diffonde attraverso lo strato di carbonato deve uguagliare la portata di CO_2 consumata dalla reazione sulla superficie del nucleo di CaO
- si assume che la temperatura sia costante nel corso della prova e pari alla temperatura impostata nelle prove termogravimetriche;

Sulla base di quanto sopra riportato, si considera:

- un granulo sferico di raggio iniziale R_g^0 , non poroso
- nel corso della carbonatazione, al centro del granulo è presente un nucleo centrale di CaO non convertito, di raggio r_c funzione della conversione del CaO, X:

$$\xi = \frac{r_c}{R_g^0} = \sqrt[3]{1 - X} \quad (21)$$

mentre il guscio sferico esterno è costituito da CaCO_3 ;

- per effetto della carbonatazione, il raggio del granulo aumenta e diviene pari a

$$R_g = R_g^0 (\sqrt[3]{1 - X + ZX}) \quad (22)$$

dove Z è il rapporto tra il volume molare del CaCO_3 e del CaO ($Z = 2.18$); parallelamente, lo spessore dello strato di carbonato risulta pari a

$$R_g - r_c = R_g^0 (\sqrt[3]{1 - X + ZX} - \sqrt[3]{1 - X}) \quad (23)$$

- la reazione di carbonatazione ha luogo sulla superficie del nucleo di CaO con la cinetica di una reazione del I ordine reversibile

$$-r_{CaO} = k_s (C_{CO_2,s} - C_{CO_2,eq}) \quad (24)$$

dove ($-r_{CaO}$) è la velocità di consumo di CaO per unità di superficie, $C_{CO_2,s}$ rappresenta la concentrazione di CO_2 sulla superficie del nucleo di CaO e $C_{CO_2,eq}$ la concentrazione di CO_2 corrispondente alle condizioni di equilibrio termodinamico della reazione di carbonatazione;

- la CO_2 diffonde attraverso lo strato di CaCO_3 con diffusività \mathcal{D}_{PL} ; la portata di CO_2 che raggiunge la superficie del nucleo di CaO è quindi:

$$F_{CO_2} = 4D_{PL} \frac{R_g r_c}{R_g - r_c} (C_{CO_2} - C_{CO_2,s}) \quad (25)$$

ovvero:

$$F_{CO_2} = 4D_{PL} \frac{(1-X)^{1/3}(1-X+ZX)^{2/3}}{(1-X+ZX)^{1/3} - (1-X)^{1/3}} (C_{CO_2} - C_{CO_2,s}) \quad (26)$$

- coerentemente con l'impostazione del modello shrinking core, la portata di CO₂ che diffonde attraverso lo strato di carbonato deve uguagliare la portata di CO₂ consumata per effetto della reazione

$$F_{CO_2} = 4\pi(R_g^0)^2 (1-X)^{2/3} k_s (C_{CO_2,s} - C_{CO_2,eq}) \quad (27)$$

- dalle due espressioni precedenti, si ricava la concentrazione di CO₂ sulla superficie del nucleo di CaO

$$C_{CO_2,s} = \frac{\frac{D_{PL}}{k_s R_g^0 g(X)} C_{CO_2} + C_{CO_2,eq}}{1 + \frac{D_{PL}}{k_s R_g^0 g(X)}} \quad (28)$$

dove si è posto:

$$g(X) = \sqrt[3]{1-X} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{1-X}{1-X+ZX}} \right) \quad (29)$$

- ne deriva che la portata di CO₂ consumata dalla reazione sulla superficie del nucleo può essere espressa in funzione di (C_{CO₂} - C_{CO_{2,eq}}):

$$F_{CO_2} = 4\pi(R_g^0)^2 (1-X)^{2/3} \frac{k_s D_{PL} (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})}{g(X) \left(D \frac{D_{PL}}{g(X)} + k_s R_g^0 \right)} \quad (30)$$

- considerando infine che, indicando con C_{CaO} la densità molare del CaO, si ha:

$$F_{CO_2} = -4\pi(R_g^0)^3 C_{CaO} \frac{dX}{dt} \quad (31)$$

si ricava l'espressione della conversione in funzione del tempo:

$$\frac{dX}{dt} = 3(1-X)^{2/3} \frac{C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}}{\frac{C_{CaO} R_g^0}{k_s} + \frac{C_{CaO} (R_g^0)^2}{D_{PL}} g(X)} \quad (32)$$

ovvero

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3(1-X)^{2/3}}{\frac{C_{CaO} R_g^0}{k_s (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})} + \frac{C_{CaO} (R_g^0)^2}{D_{PL} (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})} g(X)} \quad (33)$$

Nella (33) si evidenzia come l'andamento di X in funzione di t sia funzione di due termini:

- il tempo caratteristico corrispondente al tempo di completa conversione, valutato assumendo che sia controllante la reazione superficiale:

$$\tau_R = \frac{C_{CaO} R_g^0}{k_s (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})} \quad (34)$$

- il tempo caratteristico proporzionale al tempo di completa conversione corrispondente al processo controllato dal trasporto attraverso lo strato di prodotto

$$\tau_{\mathcal{D}_{PL}} = \frac{C_{CaO}(R_g^0)^2}{\mathcal{D}_{PL}(C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})} \quad (35)$$

In modo perfettamente analogo a quanto riportato, si può considerare l'avanzamento del fronte del nucleo non convertito, ottenendo

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}}{\frac{R_g^0 C_{CaO}}{k_s} + \frac{(R_g^0)^2 C_{CaO}}{\mathcal{D}_{PL}} f(\xi)} \quad (36)$$

con

$$f(\xi) = \xi \left[1 - \frac{\xi}{\sqrt[3]{\xi^3 + Z(1 - \xi^3)}} \right] \quad (37)$$

Dall'andamento della posizione del fronte di reazione o, analogamente, della conversione in funzione del tempo si evidenzia come il processo sia controllato dai valori dei due tempi caratteristici sopra definiti.

È interessante considerare che la (33) può essere anche riscritta nella forma:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3k_s(C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})}{C_{CaO}R_g^0} \frac{(1 - X)^{2/3}}{1 + \frac{R_g^0 k_s}{\mathcal{D}_{PL}} g(X)} \quad (38)$$

dove si evidenzia come il peso della resistenza al trasporto attraverso lo strato di cenere sia dato dal prodotto di un termine, $k_s R_g^0 / \mathcal{D}_{PL}$ che dipende dalla costante cinetica della reazione superficiale e dalla diffusività della CO₂ nello strato di carbonato, e da un termine $g(X)$ che varia con il procedere della reazione, in conseguenza del progressivo aumento dello spessore dello strato di carbonato. In particolare, $g(X)$, che vale 0 per $X = 0$ (condizione in cui non è ancora presente lo strato di carbonato) e aumenta fino a un valore della conversione pari a circa 0.8 (per $Z = 2.18$). A valori di X più elevati il termine $g(X)$ decresce e tende a 0 per $X \rightarrow 1$, quando la reazione superficiale è limitata dalla progressiva riduzione della superficie del nucleo di CaO. In pratica, all'inizio della fase di carbonatazione il processo ha sempre luogo in regime di controllo cinetico, mentre all'aumentare della conversione si può entrare in un regime di rilevanti limitazioni diffusionali dovute al trasporto della CO₂ nello strato di carbonato, se $k_s R_g^0 / \mathcal{D}_{PL}$ non è molto minore di 1.

1.2.4 Stima dei parametri del modello

Per un'analisi quantitativa dei risultati e la determinazione dei parametri cinetici, si è proceduto in due fasi in modo da determinare separatamente la costante cinetica della reazione e la diffusività della CO₂ nello strato di carbonato.

Nella prima fase, è stata individuata una regione (in genere per X intorno a 0.3) in cui la carbonatazione avesse luogo in condizioni di controllo cinetico. In questa zona, l'espressione dell'andamento della conversione in funzione del tempo può essere semplificata nella forma:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{C_{CaO}\tau_R} (1 - X)^{2/3} (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) = \frac{3k_s}{C_{CaO}R_g^0} (1 - X)^{2/3} (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}) \quad (39)$$

che può essere immediatamente integrata ottenendo:

$$1 - \sqrt[3]{1 - \bar{X}} = \frac{k_s}{C_{CaO}R_g^0} (C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})t = \frac{t}{\tau_R} \quad (40)$$

La (32) indica una dipendenza lineare di $f(X) = 1 - \sqrt[3]{1 - \bar{X}}$ da t , con pendenza $1/\tau_R$; inoltre, se il modello proposto è corretto, $1/\tau_R$ deve essere proporzionale al salto motore per la reazione chimica ($C_{CO_2,s} - C_{CO_2,eq}$).

Nella Figura 7 e nella Figura 8 sono riportati gli andamenti di $1 - \sqrt[3]{1 - \bar{X}}$ in funzione di t per le prove a bassa percentuale di CO_2 a 600° e 700°C (per chiarezza, per ogni concentrazione di CO_2 sono riportati i dati di una sola prova; inoltre sono riportati i valori di t e X con una frequenza minore dei dati acquisiti dalla TGA). In accordo con il modello, si individua una regione in cui gli andamenti di $1 - \sqrt[3]{(1 - X)}$ in funzione del tempo sono evidentemente lineari e permettono quindi di determinare i valori di $1/\tau_R$. Si evidenzia come, lavorando con CO_2 pura, sia difficile determinare il valore di τ_R , proprio per l'elevata velocità di reazione, che rende temporalmente molto limitato l'intervallo in cui si può supporre che la carbonatazione sia controllata dalla cinetica della reazione superficiale.

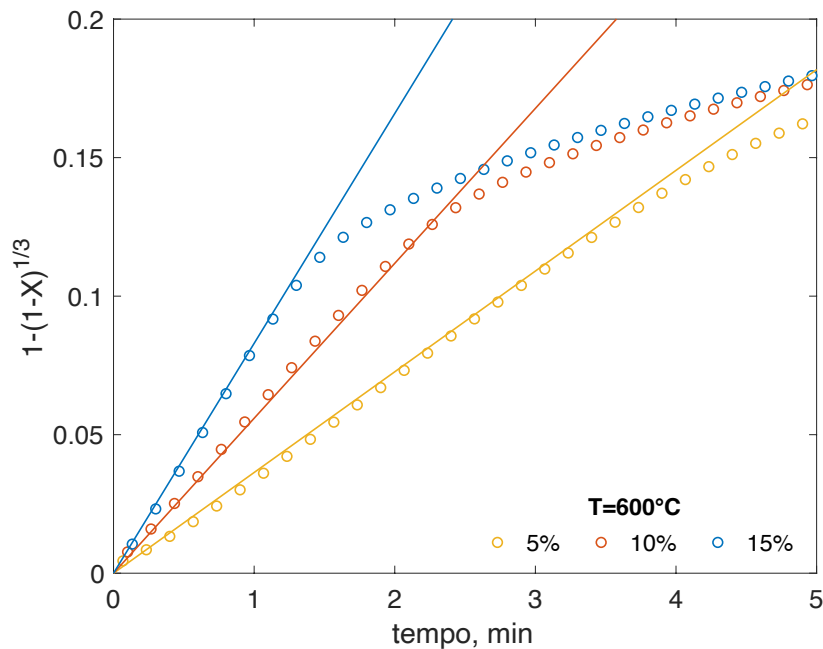


Figura 7 - Correlazione dei dati di carbonatazione a 600°C in condizioni di controllo cinetico

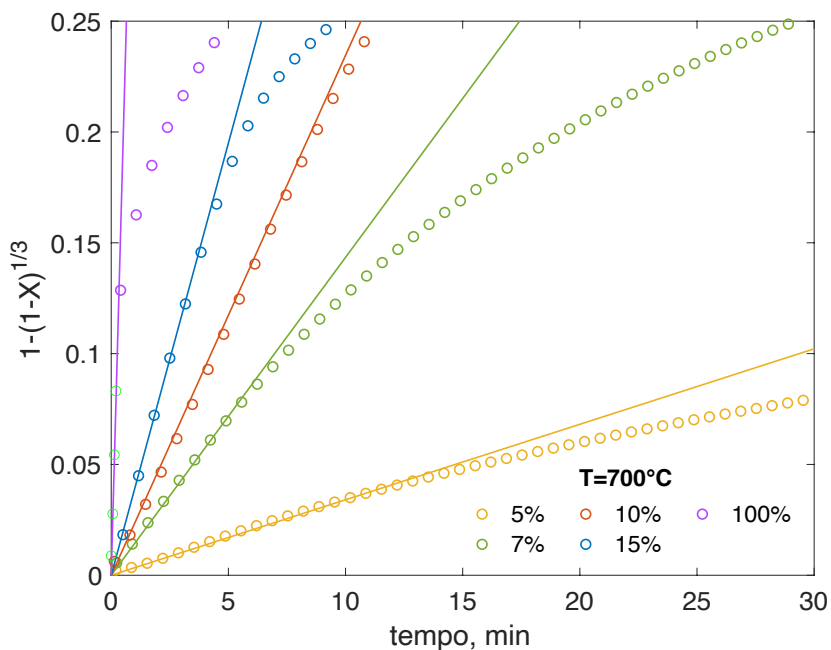


Figura 8 - Correlazione dei dati di carbonatazione a 700°C in condizioni di controllo cinetico

I valori di τ_R ottenuti nelle diverse condizioni sono riportati nella Tabella 1. Si nota, nelle prove a 700°C con il 5% di CO₂, una forte dispersione dei risultati delle prove ripetute, dispersione probabilmente dovuta a inevitabili fluttuazioni nella composizione del gas, in cui la percentuale di CO₂ è molto vicina a quella corrispondente alla temperatura di equilibrio.

Tabella 5 - Tempo di completa conversione in condizioni di controllo cinetico

y_{CO_2}	τ_R, S T= 600°C	τ_R, S T=700°C	τ_R, S T=800°C
0.05	1616-1650	13902-23784	
0.07		4183	
0.10	1073	2558	
0.15	723	1540	
1		155	232

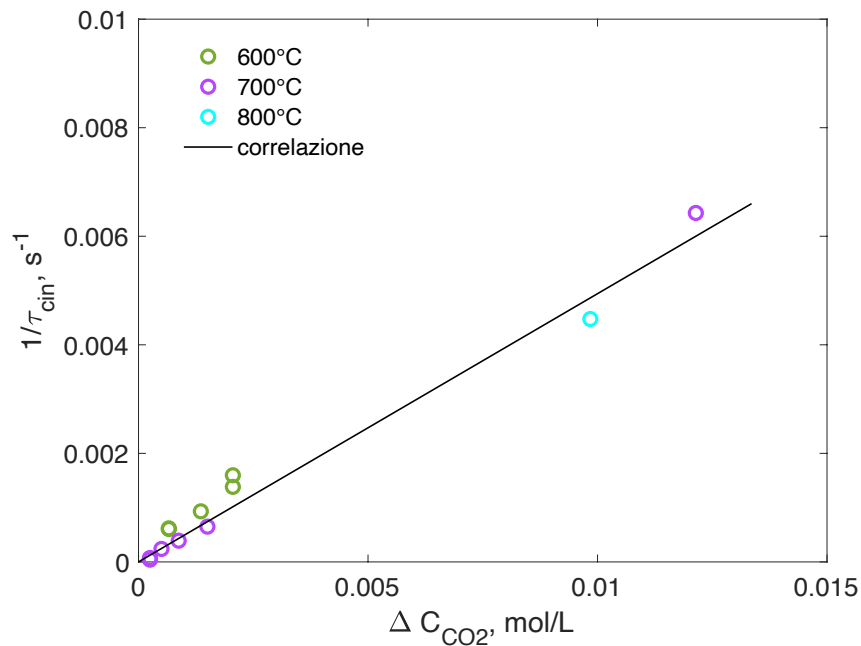


Figura 9 - Correlazione dei tempi di completa conversione in condizioni di controllo cinetico con il salto motore della carbonatazione ($\Delta C_{CO_2} = C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}$)

Nella Figura 9 è riportato l'andamento di $1/\tau_R$ in funzione di $(C_{CO_2,s} - C_{CO_2,eq})$; si evidenzia come, in accordo con l'impostazione termodinamica e il modello utilizzato, $1/\tau_R$ risulti proporzionale al ΔC_{CO_2} ; per altro i risultati ottenuti appaiono poco sensibili alla temperatura. Correlando insieme tutti i dati ottenuti nel range di temperatura tra 600°C e 800°C, si ricava $k_s/(C_{CaO}R_g^0)=0.497 \text{ s}^{-1}/(\text{mol/L})$, con un intervallo di confidenza al 95% (0.464,0.529) e coefficiente di correlazione $R^2 = 0.98$, indicando quindi un'ottimo accordo tra il modello proposto per questa fase di reazione in condizioni di controllo cinetico e i risultati della sperimentazione. Assumendo un diametro dei granuli di 0.22 μm e una concentrazione molare del CaO di 59600 mol/m³, si ottiene $k_s = 3.28 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$.

Relativamente al non significativo effetto della temperatura sulla costante cinetica della reazione di carbonatazione, si nota come questo risultato sia in accordo con quanto trovato da Bhatia e Perlmutter su CaO puro [17-18] e da Di Giuliano et al. [32] lavorando su CaO su mayenite (in questo lavoro vengono presentati anche risultati che sembrano indicare una diminuzione della costante cinetica con la temperatura tra 650°C e 700°C). Un simile risultato potrebbe essere coerente con una reazione di carbonatazione del CaO che procede attraverso l'adsorbimento fisico della CO₂ sul solido, seguita dalla reazione tra CO₂ adsorbita e CaO, come proposto recentemente da Ortiz et al. [22]; in questo caso, l'effetto positivo della temperatura sulla cinetica di reazione potrebbe essere bilanciato da una riduzione della concentrazione di CO₂ adsorbita all'aumentare della temperatura.

In ogni caso, si sottolinea che, anche nell'ipotesi di costante cinetica della reazione di carbonatazione indipendente dalla temperatura, si registra, a parità di concentrazione di CO₂ nel gas, un significativo effetto della temperatura sulla velocità della carbonatazione anche in questa fase di controllo cinetico: la temperatura, infatti, determina il valore della concentrazione di CO₂ in condizioni di equilibrio e quindi il salto motore per la reazione.

Nella seconda fase dell'analisi, sono stati presi in esame gli andamenti della conversione in funzione del tempo per valori della conversione più elevati, quando la resistenza al trasporto della CO₂ nello strato di carbonato inizia ad avere un ruolo più significativo nella cinetica globale di carbonatazione della particella. In questo caso l'andamento nel tempo della conversione è descritto dall'equazione nella sua forma generale che, per comodità, viene riportata qui:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3(1-X)^{2/3}(C_{CO_2} - C_{CO_2,eq})}{\frac{C_{CaO}R_g^0}{k_s} + \frac{C_{CaO}(R_g^0)^2}{D_{PL}}} g(X) \quad (41)$$

Tale relazione suggerisce come, una volta determinato il valore di $C_{CaO}R_g^0/k_s$, sia possibile determinare, per ogni valore della conversione, il valore di $C_{CaO}(R_g^0)^2/D_{PL}$ ponendo:

$$\frac{C_{CaO}(R_g^0)^2}{D_{PL}} = \frac{C_{CO_2} - C_{CO_2,eq}}{g(X)} \left[\frac{3(1-X)^{2/3}}{dX/dt} - \tau_R \right] \quad (42)$$

dove τ_R è definito dalla (34), mentre la dX/dt può essere ottenuta numericamente dall'analisi della curva di X in funzione di t . In dettaglio, considerando che i dati in TGA sono ottenuti con una frequenza molto elevata, il valore della dX/dt in corrispondenza del punto j può essere agevolmente calcolato interpolando con una polinomiale di II grado i valori di X in funzione di t per l'intervallo da $(j - m, j + m)$ con m in genere pari a 15 e calcolando il valore della derivata della funzione interpolante nel punto j .

L'analisi è stata condotta separatamente per le prove a bassa percentuale di CO_2 (dal 7 al 15%) a 600 e 700°C e per le prove con CO_2 pura a 700 e 800°C.

Nella Figura 10 sono riportati i risultati delle prove a concentrazione di CO_2 variabile dal 7 al 15%, a 600°C e a 700°C. I risultati ottenuti indicano chiaramente che non è possibile descrivere il comportamento del sistema e in particolare l'effetto della resistenza alla diffusione della CO_2 nello strato di carbonato considerando un valore della diffusività costante e quindi ascrivendo la riduzione della velocità della carbonatazione solo all'aumento dello spessore dello strato di carbonato. Questo risultato è in accordo con quanto ampiamente descritto in letteratura ([26-27]). Inoltre, si evidenzia come i valori di $C_{CaO}(R_g^0)^2/D_{PL}$ siano evidentemente più bassi a 700°C che a 600°C, il che corrisponde a una diffusività nello strato di carbonato che, a parità di conversione, aumenta all'aumentare della temperatura; anche questo risultato, per altro prevedibile, è coerente con quanto riportato da Sedghkerdar e Mahinpey [27] e da Di Giuliano et al. [32].

La variazione di $C_{CaO}(R_g^0)^2/D_{PL}$ con la conversione e l'aumento della diffusività all'aumentare della temperatura si osservano anche nelle prove con CO_2 pura, come illustrato nella Figura 11.

In questo studio, si è quindi descritto l'andamento di $C_{CaO}(R_g^0)^2/D_{PL}$ in funzione della conversione utilizzando l'espressione empirica a due parametri:

$$C_{CaO}(R_g^0)^2/D_{PL} = aX^b \quad (43)$$

corrispondente a una dipendenza della diffusività della CO_2 nello strato di carbonato decrescente all'aumentare della conversione:

$$D_{PL} = D_{PL}^0 X^{-b} \quad (44)$$

dove D_{PL}^0 , che rappresenta la diffusività della CO_2 nello strato di carbonato in condizioni di completa conversione, è dato da $C_{CaO}(R_g^0)^2/a$. Si nota che l'espressione di D_{PL} proposta fornisce un valore della diffusività che tende a infinito quando $X \rightarrow 0$, ma questo non pone alcun problema numerico visto che a bassa conversione il processo di carbonatazione è controllato dalla cinetica della reazione superficiale.

Nelle figure seguenti sono riportati i valori dei parametri a e b ottenuti dal fitting dei dati sperimentali per le prove a 600°C (

Tabella 6), 700°C (Tabella 7) e 800°C (Tabella 8), mentre, a titolo di esempio, nella Figura 12 sono confrontati gli andamenti della conversione in funzione del tempo ottenuti sperimentalmente con le curve previste dal modello proposto. Come si vede, il modello è in grado di descrivere correttamente l'andamento della conversione in funzione del tempo.

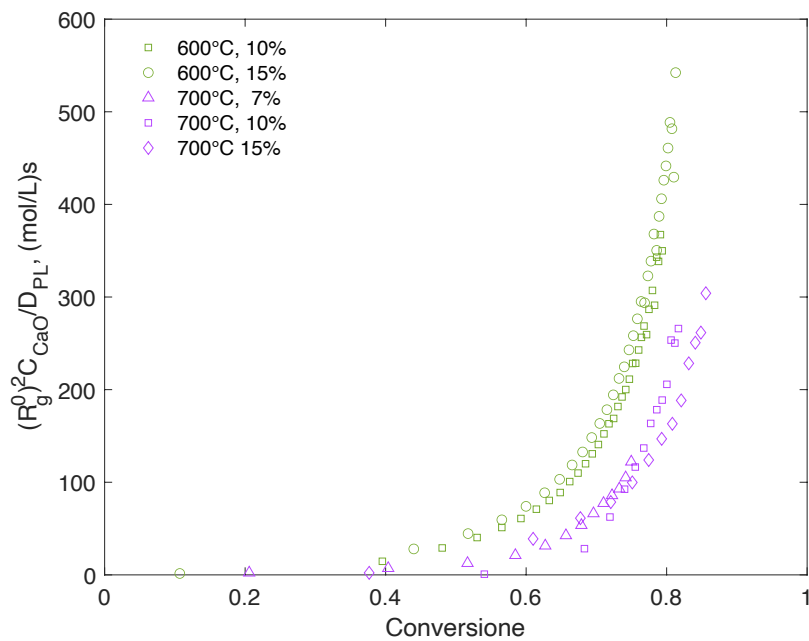


Figura 10 Andamento di $C_{CaO}(R_g^0)^2 / D_{PL}'$ in funzione della conversione per le prove a bassa concentrazione di CO_2

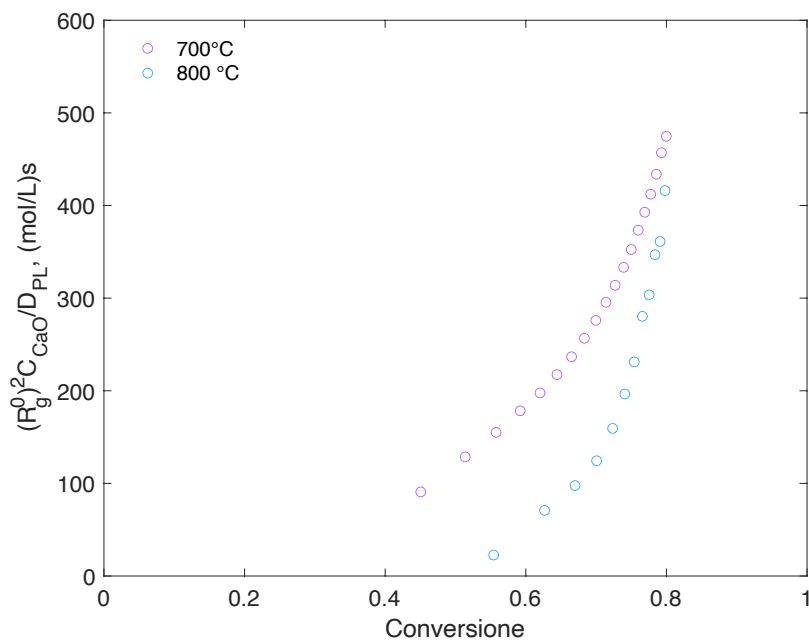


Figura 11 – Andamento di $C_{CaO}(R_g^0)^2 / D_{PL}'$ in funzione della conversione per prove con CO_2 pura.

Tabella 6 - Parametri per la valutazione di $C_{CaO}(R_g^0)^2/D_{PL}$ in funzione della conversione a 600°C

y_{CO2}	a , mol/L s	b	R^2
0.10	958	5.37	0.989
0.15	1009	5.13	0.988

Tabella 7 Parametri per la valutazione di $C_{CaO}(R_g^0)^2/D_{PL}$ in funzione della conversione a 700°C

y_{CO2}	a , mol/L s	b	R^2
0.07	1117	6.09	0.984
0.10	2742	11.3	0.991
0.15	836	7.3	0.984
1	1508	4.83	0.984

Tabella 8 - Parametri per la valutazione di $C_{CaO}(R_g^0)^2/D_{PL}$ in funzione della conversione a 800°C

y_{CO2}	a , mol/L s	b	R^2
1	2949	8.86	0.990

Un confronto dei risultati ottenuti nelle diverse prove indica inoltre che è possibile individuare un'unica correlazione per il parametro $C_{CaO}(R_g^0)^2/D_{PL}$ per tutte le prove condotte alla stessa temperatura a bassa pressione di CO₂, come riportato nella Tabella 9. A conferma del significato fisico del modello utilizzato, si nota che i valori limite della diffusività a conversione unitaria sono dell'ordine di grandezza di 10⁻¹⁵-10⁻¹⁶ m²/s, compatibili con una diffusività allo stato solido.

Tabella 9 - Parametri per la valutazione di $C_{CaO}(R_g^0)^2/D_{PL}$ in funzione della conversione a diverse temperature (Tra parentesi l'intervallo di confidenza al 95%)

T, °C	a , mol/L s	b	R^2	D_{PL} , m ² /s
600	1081 (944 - 1217)	5.51 (5.14 – 5.87)	0.967	6.7 10 ⁻¹⁶
700	922 (860 - 982)	7.22 (6.93 - 7.51)	0.948	7.8 10 ⁻¹⁶

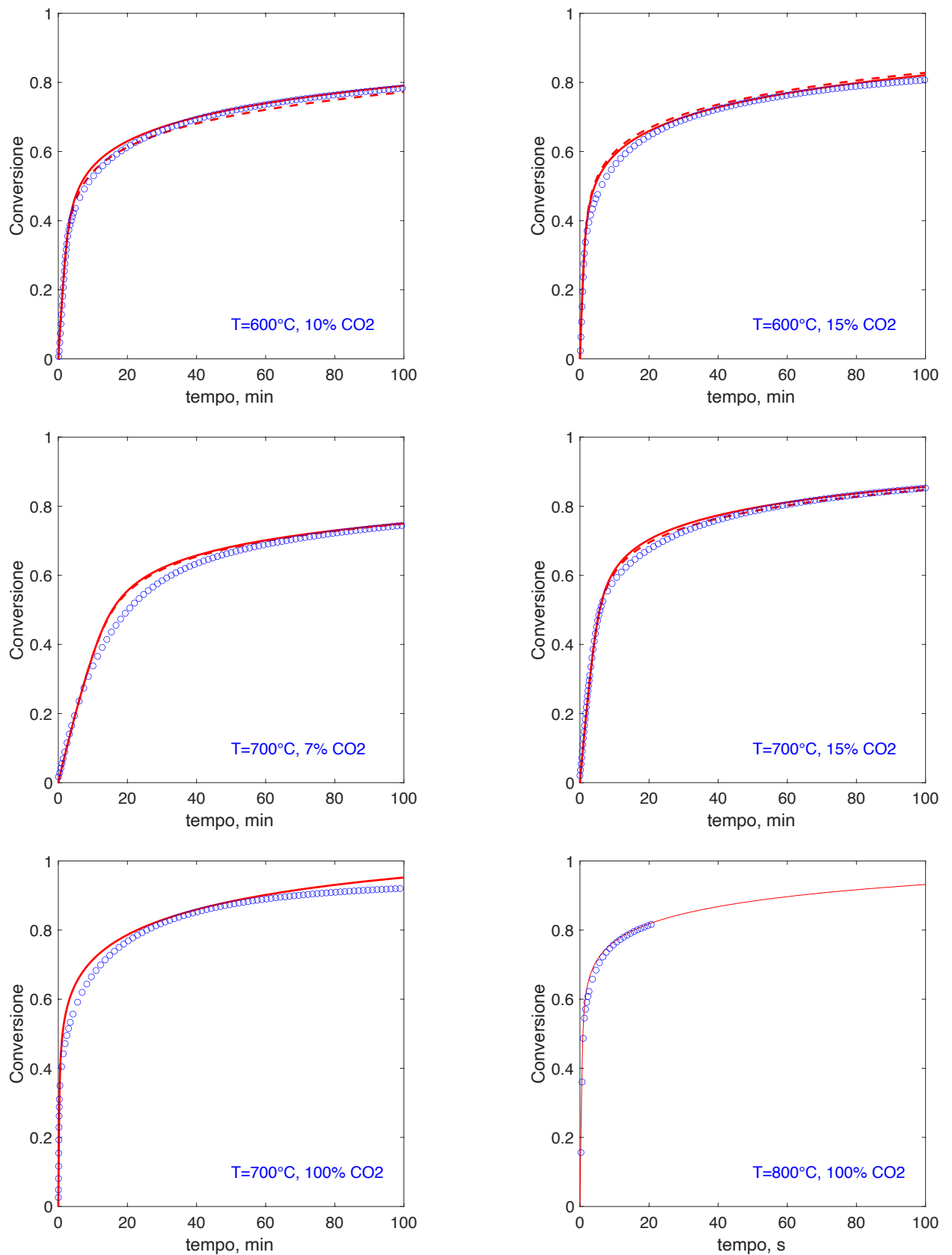


Figura 12 - Confronto tra i dati sperimentali ottenuti in TGA e il modello (le curve a tratto intero sono ottenute con i parametri ottenuti dal fitting dei dati delle singole prove, le curve tratteggiate sono ottenute con i parametri della Tabella 9)

1.3 Modello del reattore per la fase di carbonatazione

Prima di discutere il modello sviluppato per descrivere il comportamento del reattore in fase di carbonatazione, è importante chiarire che la descrizione del processo avviene su tre scale:

- Granuli di CaO puro
- Particelle costituite da granuli di CaO e granuli di mayenite
- Reattore riempito da particelle di CaO e mayenite

L'analisi del processo di carbonatazione sulle particelle di piccole dimensioni è stata descritta nella sezione 2.2 ed è stata utilizzata per ricavare la costante cinetica della reazione superficiale e della diffusività della CO₂ nello strato di cenere. L'analisi è stata condotta assumendo che la resistenza al trasporto della CO₂ nello spazio intergranulare sia trascurabile e quindi, di fatto, si è considerata semplicemente la cinetica della carbonatazione dei singoli granuli di CaO.

Nello sviluppo del modello di reattore è necessario sviluppare un modello di validità più generale, utilizzabile anche per particelle solide di dimensioni maggiori, implementando quindi anche un modello relativo alla particella di CaO e mayenite (descritto nel paragrafo 1.3.1), modello che viene quindi inserito nel modello del reattore (descritto nel paragrafo 1.3.2)

1.3.1 Modello della singola particella

Nello sviluppo del modello relativo alla singola particella, è stato ipotizzato che essa sia formata da granuli distinti di CaO puro e mayenite pura. La CO₂ diffonde nella porosità intergranulare e reagisce sulla superficie dei granuli di CaO.

Il bilancio della CO₂ nella particella è quindi:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{p,CO_2} \frac{\partial c_{CO_2}}{\partial r} r^2 \right) = r^s a_g^0 \quad (45)$$

dove D_{p,CO_2} è la diffusività della CO₂ nei pori presenti tra i granuli nella particella, r^s è la velocità di consumo della CO₂ per unità di superficie iniziale del granulo e a_g^0 è l'area superficiale dei granuli di CaO per unità di volume di particella e vale:

$$a_g^0 = 3 \frac{(1 - \varepsilon_p^0)}{R_g^0 (1 + F)} \quad (46)$$

dove compaiono il raggio iniziale del granulo, R_g^0 , la porosità iniziale della particella, ε_p^0 e il rapporto, F , tra i volumi iniziali di mayenite e CaO nella particella.

Durante la reazione, la produzione di CaCO₃, avente un volume molare maggiore rispetto a quello del CaO, provoca un'espansione dei granuli con conseguente riduzione della porosità. L'andamento della porosità dipende dal rapporto tra i volumi molari di CaCO₃ e CaO, Z :

$$1 - \varepsilon_p = (1 - \varepsilon_p^0) \left(1 + \frac{X(Z - 1)}{1 + F} \right) \quad (47)$$

E' interessante notare come, tramite l'equazione (47), sia possibile valutare la minima porosità iniziale della particella necessaria per poter arrivare alla completa conversione dei granuli o, vice versa, la massima conversione ottenibile a partire da particella con porosità iniziale fissata. In questa sede è stata considerata una particella in cui il rapporto tra i volumi iniziali di mayenite e CaO, F , è pari a 0.39 e la porosità iniziale della particella è 0.55. In queste condizioni è possibile arrivare alla completa conversione dei granuli prima che la porosità intergranulare venga completamente ostruita, impedendo l'accesso della CO₂ alla superficie dei granuli di CaO.

La diffusività della CO₂ varia con la porosità come:

$$D_{p,CO_2} = D_{p,CO_2}^0 \varepsilon_p^2 \quad (48)$$

dove D_{p,CO_2}^0 è la diffusività molecolare della CO_2 .

La velocità di reazione sulla superficie del granulo r^s è valutata, in base alle espressioni ricavate nel paragrafo 2.2.3, come

$$r^s = -C_{CaO} R_g^0 \xi^2 \frac{d\xi}{dt} \quad (49)$$

l'espressione di $d\xi/dt$ è quella riportata nelle equazioni (36) e (37).

Ovviamente, la concentrazione di CO_2 sulla superficie del granulo dipende dalla posizione del granulo stesso all'interno della particella solida. Pertanto, la velocità di reazione e la conversione dei granuli non saranno costanti lungo il raggio della particella. Si può quindi definire una conversione della particella, indicata con X in continuità con la simbologia utilizzata precedentemente, e variabile con la coordinata radiale delle particelle, r , e con la coordinata assiale del reattore, z , e una conversione media delle particelle, \bar{X} , variabile solo lungo z e definita come

$$\bar{X}(z) = \frac{3}{R_p^3} \int_{r=0}^{r=R_p} X(r, z) r^2 dr \quad (50)$$

1.3.2 Modello del reattore

Il modello è stato sviluppato con le seguenti ipotesi semplificative

- Flusso a pistone del gas nel reattore (modello PFR)
- Modello two-equation: è stata considerata la presenza di due fasi, una gassosa e una solida, tra le quali avvengono scambi di materia e di energia
- Modello 1D: sono stati trascurati tutti i gradienti in direzione radiale
- Dispersione assiale trascurabile
- Accumulo del gas nel solido trascurabile

Sulla base di queste ipotesi, le equazioni di bilancio assumono la forma riportata di seguito.

Bilanci di materia nel solido

Il bilancio della CO_2 nel solido è dato da

$$\frac{\partial c_{CO_2}}{\partial t} = -r^v - N_{CO_2, s \rightarrow g} a_s \quad (51)$$

dove r^v è la velocità di consumo della CO_2 nella particella e $N_{CO_2, g \rightarrow s}$ è il flusso di CO_2 da gas al solido. Avendo ipotizzato che sia trascurabile l'accumulo di CO_2 nel gas, deve essere rispettata la condizione

$$r^v = -N_{CO_2, g \rightarrow s} a_s = \frac{\partial (D_{p,CO_2} c_{CO_2})}{\partial r} \Big|_{r=R_p} a_s \quad (52)$$

dove $c_{CO_2(g)}$ è la concentrazione di CO_2 nel gas e a_s è la superficie totale delle particelle solide per unità di volume del reattore, funzione del raggio delle particelle solide, R_p , e del grado di vuoto del letto, ε_b , secondo la relazione

$$a_s = 3 \frac{1 - \varepsilon_b}{R_p} \quad (53)$$

Il valore del flusso di CO₂ dal gas al liquido lungo il reattore è stato ricavato risolvendo il bilancio di CO₂ nella particella, come descritto al paragrafo precedente.

I bilanci del CaO e del CaCO₃ sono invece dati da:

$$\frac{\partial c_{CaO}}{\partial t} = -c_{CaO}^0 \frac{\partial X_{avg}}{\partial t} = -r^v \quad (54)$$

$$\frac{\partial c_{CaCO_3}}{\partial t} = r^v \quad (55)$$

Il modello è stato risolto utilizzando il valore di costante cinetica ricavato al paragrafo 1.2.4 ($k_s = 3.28 \cdot 10^{-6}$ m/s) e con l'espressione della diffusività nello strato di cenere ottenuta per le prove a 700°C, i cui parametri sono riportati nella Tabella 9. Per quanto riguarda quest'ultimo parametro, la scelta di considerare il valore ottenuto a 700°C è legata alla difficoltà di ricavare una dipendenza dalla temperatura della diffusività. È stato pertanto scelto di considerare il valore relativo a una temperatura più vicina a quella che si osservano nel reattore.

Bilanci di energia nel solido

Il bilancio di energia nel solido è dato da:

$$(c_{CaO}c_{p,CaO} + c_{CaCO_3}c_{p,CaCO_3} + c_Mc_{p,M}) \frac{\partial T_s}{\partial t} = -h_{sf}a_s(T_s - T_f) + k_{es} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + r^v(\Delta H_r) \quad (56)$$

In cui si è tenuto conto dell'accumulo di energia del solido, del trasferimento di calore dal solido al gas, della conduzione in direzione assiale, e del calore sviluppato dalla reazione.

Il bilancio è da risolvere con le condizioni al contorno

$$\frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (57)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (58)$$

e con la condizione iniziale

$$T_s(z, t = 0) = T_s^0 \quad (59)$$

Bilanci di materia nel gas

Trascurando la capacità di accumulo nel gas, il bilancio di materia della CO₂ nel gas è:

$$\frac{1}{S} \frac{\partial F_{CO_2}}{\partial z} = -N_{CO_2,g \rightarrow s} a_s = - \left. \frac{\partial (D_{p,CO_2} c_{CO_2})}{\partial r} \right|_{r=R_p} a_s \quad (60)$$

con la condizione al contorno

$$F_{CO_2} \Big|_{z=0} = F_{CO_2,in} \quad (61)$$

La portata di inerte resta naturalmente costante lungo il reattore, pertanto il bilancio sull'inerte si scrive:

$$\frac{\partial F_I}{\partial z} = 0 \quad (62)$$

$$F_I \Big|_{z=0} = F_{I,in} \quad (63)$$

Bilanci di energia nel gas

Il bilancio di energia nel gas è dato da

$$\frac{1}{S} (F_{CO_2} c_{p,CO_2} + F_I c_{p,I}) \frac{\partial T_f}{\partial z} = r^v c_{p,CO_2} (T_s - T_f) + h_{sf} a_s (T_s - T_f) \quad (64)$$

da risolvere con la condizione al contorno

$$T_f|_{z=0} = T_{f,in} \quad (65)$$

1.3.3 Scelta delle condizioni operative

Il modello è stato risolto per condizioni operative tipiche di reattori realizzati su scala di laboratorio, in modo da poter essere utilizzato come strumento di supporto nella fase di progettazione e studio del comportamento del reattore di laboratorio. È stato quindi ipotizzato di caricare una massa di solido pari a 10 g, costituita al 75% in peso da CaO e per il rimanente 25% da mayenite. La densità bulk del solido è di circa 1.1 g/cm³, ne consegue che è necessario operare con un reattore avente un volume totale di 9.1 cm³. Si è quindi ipotizzato di partire dall'analisi di un reattore di lunghezza pari a 11.6 cm e diametro 1 cm, ovvero con un rapporto di snellezza di 11.6. La portata totale alimentata al reattore è stata posta pari a 7.5x10⁻⁵ mol/s, corrispondente a circa 0.1 NL/min. Le temperature di ingresso del gas e del solido all'inizio del processo sono state poste entrambe pari a 500°C. La frazione molare di CO₂ nel gas alimentato al reattore e la pressione operativa sono state variate per analizzare l'effetto delle condizioni operative sul comportamento del reattore.

Le condizioni operative per le quali è stato risolto il modello sono riportate in Tabella 10 mentre i parametri utilizzati sono riportati in Tabella 11. Si osserva che le condizioni operative sono state selezionate in base alle considerazioni riportate in [15], mentre le proprietà fisiche del materiale sono state stimate sulla base di correlazioni di letteratura.

Tabella 10 - Riassunto delle condizioni operative

	1	2	3
$y_{CO_2,in} [-]$	0.07	0.10	0.20
$y_{I,in} [mol/s]$	0.93	0.90	0.8
$P [atm]$	2.8	3.2	12

Tabella 11 - Parametri utilizzati nel modello del reattore

Lunghezza reattore, L [m]	0.116
Diametro reattore [m]	0.01
Diametro granulo di Cao [m]	2.2×10^{-7}
Diametro particella di CaO [m]	0.5×10^{-3}
$\varepsilon_b [-]$	0.45
$\varepsilon_p^0 [-]$	0.55
F	0.38
$h_{sf} [W/m^2K]$ ([42])	300
$k_{es} [W/mK]$ ([42])	1.3
$c_{p,CO_2} [J/molK]$	52.79
$c_{p,l} [J/molK]$	32.21
$c_{p,CaO} [J/molK]$	14.2
$c_{p,CaCO_3} [J/molK]$	30
$c_{p,Maynite} [J/molK]$ ([43])	354

1.3.4 Discussione dei risultati

Nelle figure che seguono sono state riportate la portata di CO₂, la conversione media del CaO e la temperatura del solido lungo il reattore a diversi tempi. Il primo risultato, di carattere generale, è la presenza di un fronte di reazione che si muove lungo il reattore. Un esempio degli andamenti della portata di CO₂ e della conversione del CaO sono riportati nella Figura 13, ricavati quando la frazione molare di CO₂ in ingresso è pari a 0.07 e la pressione è di 2.8 atm. Risultati analoghi sono stati ricavati per le altre condizioni operative studiate.

In Figura 14 sono riportati la portata di CO₂, la conversione di CaO e la temperatura del solido lungo il reattore quando la frazione molare di CO₂ in ingresso è pari a 0.10 e la pressione è di 3.2 atm. Confrontando gli andamenti di conversione e temperatura appare evidente che la temperatura aumenta fintanto che la CO₂ viene consumata. Tale comportamento è ovviamente dovuto all'esotermicità della reazione. La temperatura raggiunge il valore massimo in corrispondenza del fronte di reazione.

L'andamento della portata di CO₂ lungo il reattore merita una discussione: con riferimento, in particolare al caso analizzato nella Figura 14, si nota come a partire da un tempo di circa 1000 s la portata di CO₂ decresca come atteso nella prima parte del reattore (fino a circa 0.02 m) per rimanere poi costante; di fatto, anche se a valle la conversione delle particelle di CaO non è completa, la CO₂ non viene più consumata e il processo di carbonatazione non procede perché l'aumento di temperatura determinato dalla stessa reazione di carbonatazione fa sì che la concentrazione di CO₂ in condizioni di equilibrio aumenti fino ad uguagliare la concentrazione di CO₂ nel gas (vedi Figura 15)

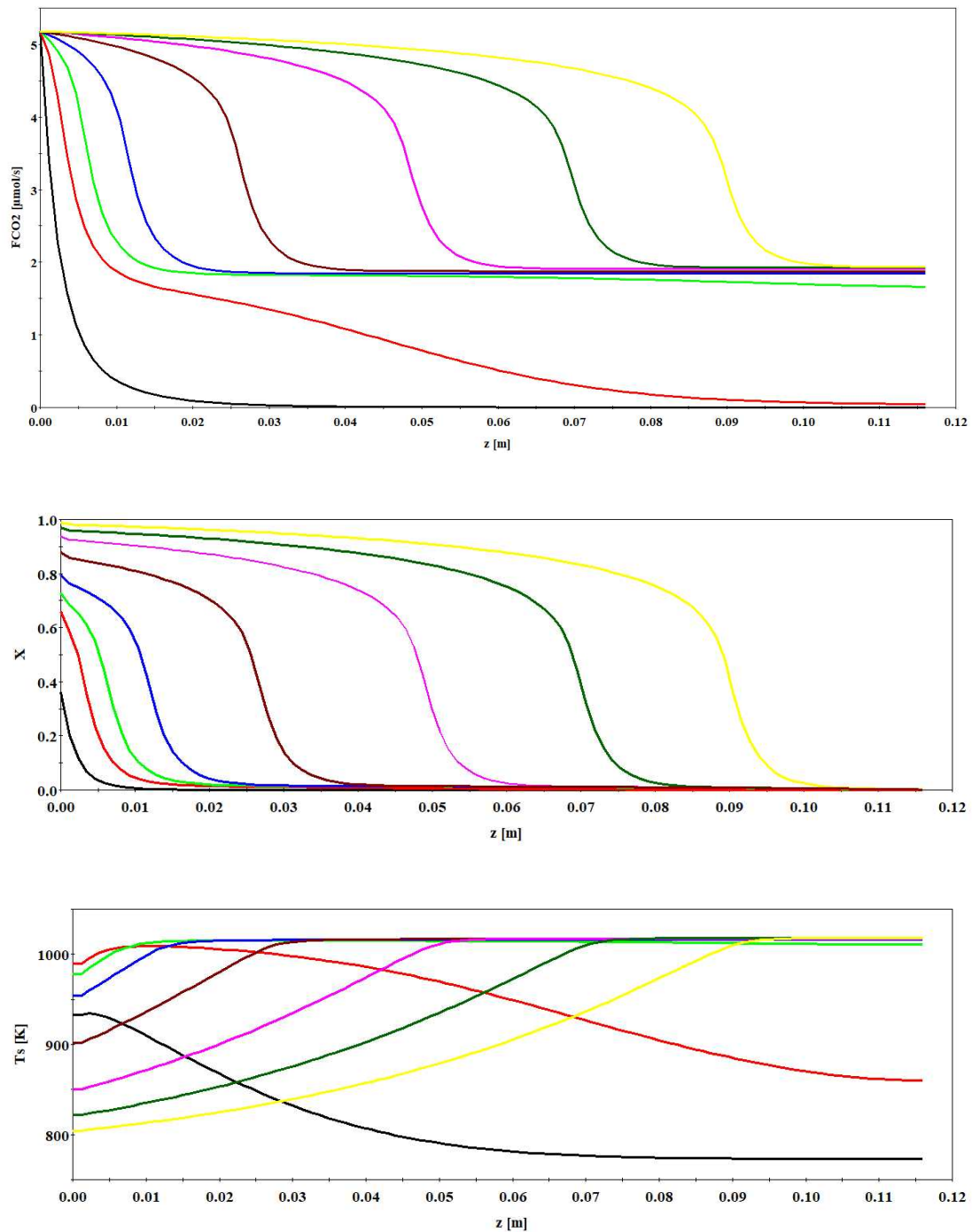


Figura 13 - Andamento della portata di CO₂, della conversione di CaO e della temperatura del solido lungo il reattore per una frazione molare di CO₂ in ingresso pari a 0.07 e una pressione di 2.8 atm. Le curve sono relative a tempi di 100 (curva nera), 500 (curva rossa), 1000 (curva verde), 2000 (curva blu), 5000 (curva marrone), 10000 (curva viola), 15000 (curva verde scuro) e 20000 (curva gialla) secondi

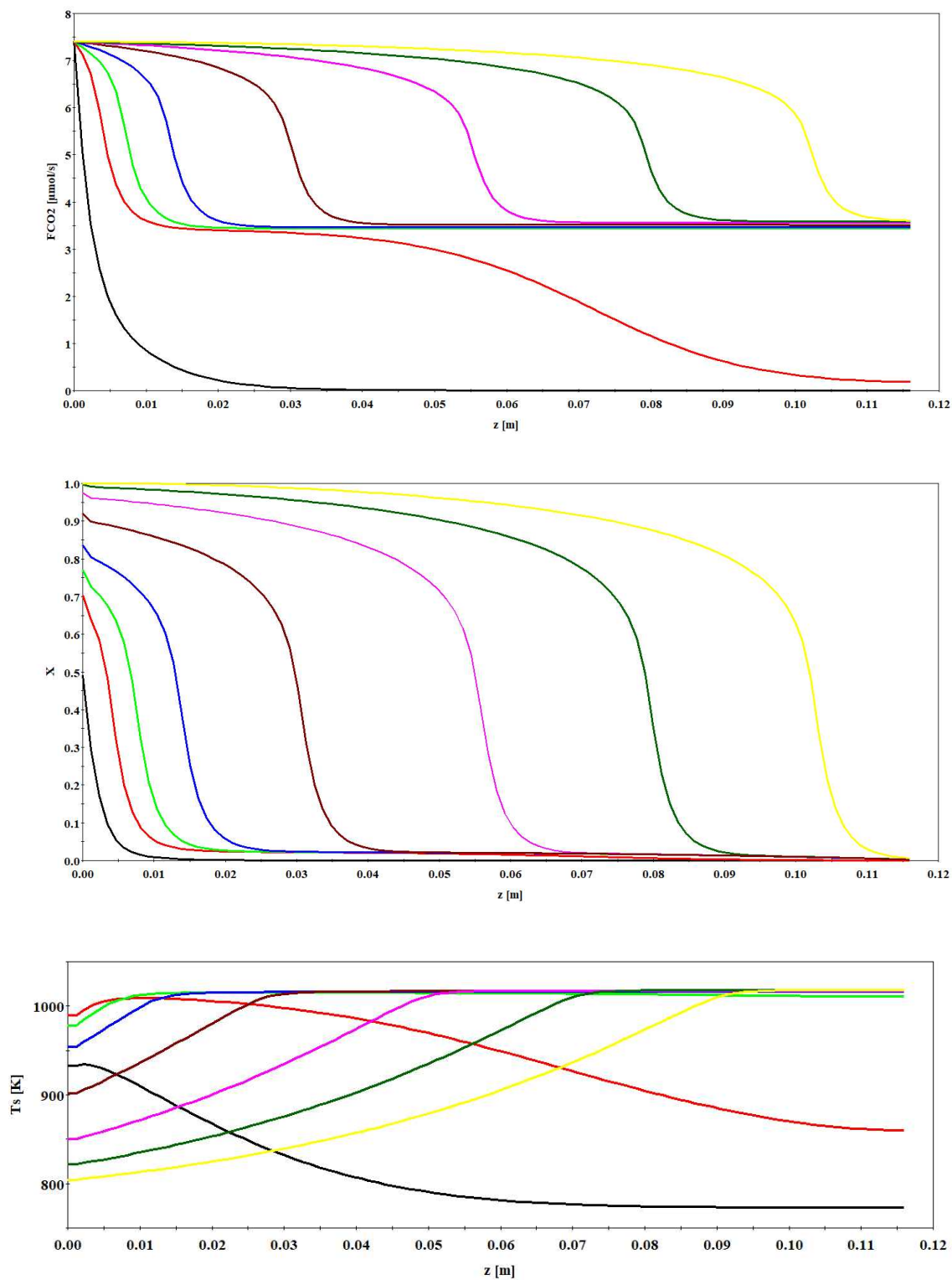


Figura 14 - Andamento della portata di CO₂, della conversione di CaO e della temperatura del solido lungo il reattore per una frazione molare di CO₂ in ingresso pari a 0.10 e una pressione di 3.2 atm . Le curve sono relative a tempi di 100 (curva nera), 500 (curva rossa), 1000 (curva verde), 2000 (curva blu), 5000 (curva marrone), 10000 (curva viola), 15000 (curva verde scuro) e 16000 (curva gialla) secondi

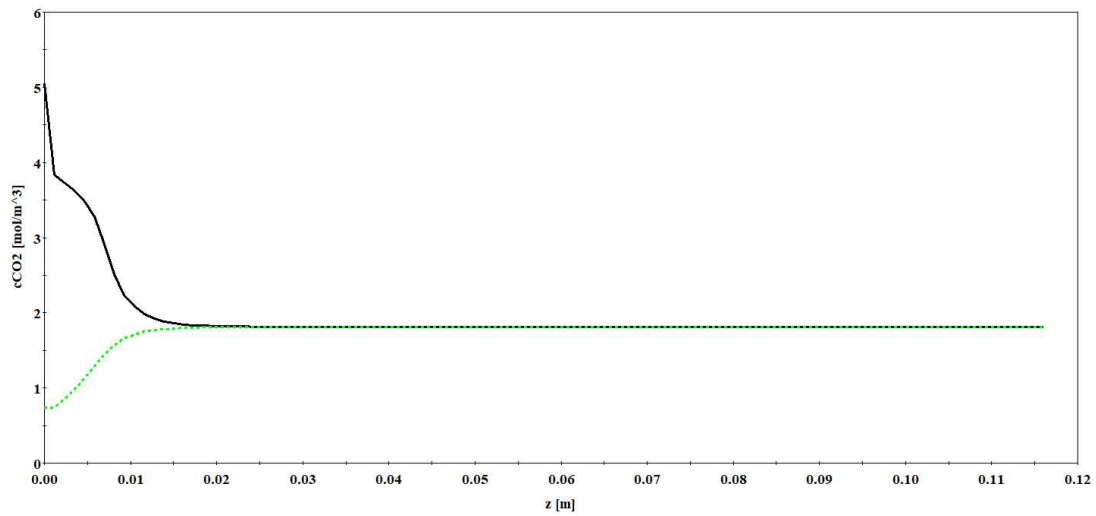


Figura 15 - Andamento della concentrazione di CO₂ nel gas e della concentrazione di CO₂ in condizioni di equilibrio a t=1000 s, per una frazione molare di CO₂ in ingresso 0.1 e una pressione di 3.2 atm

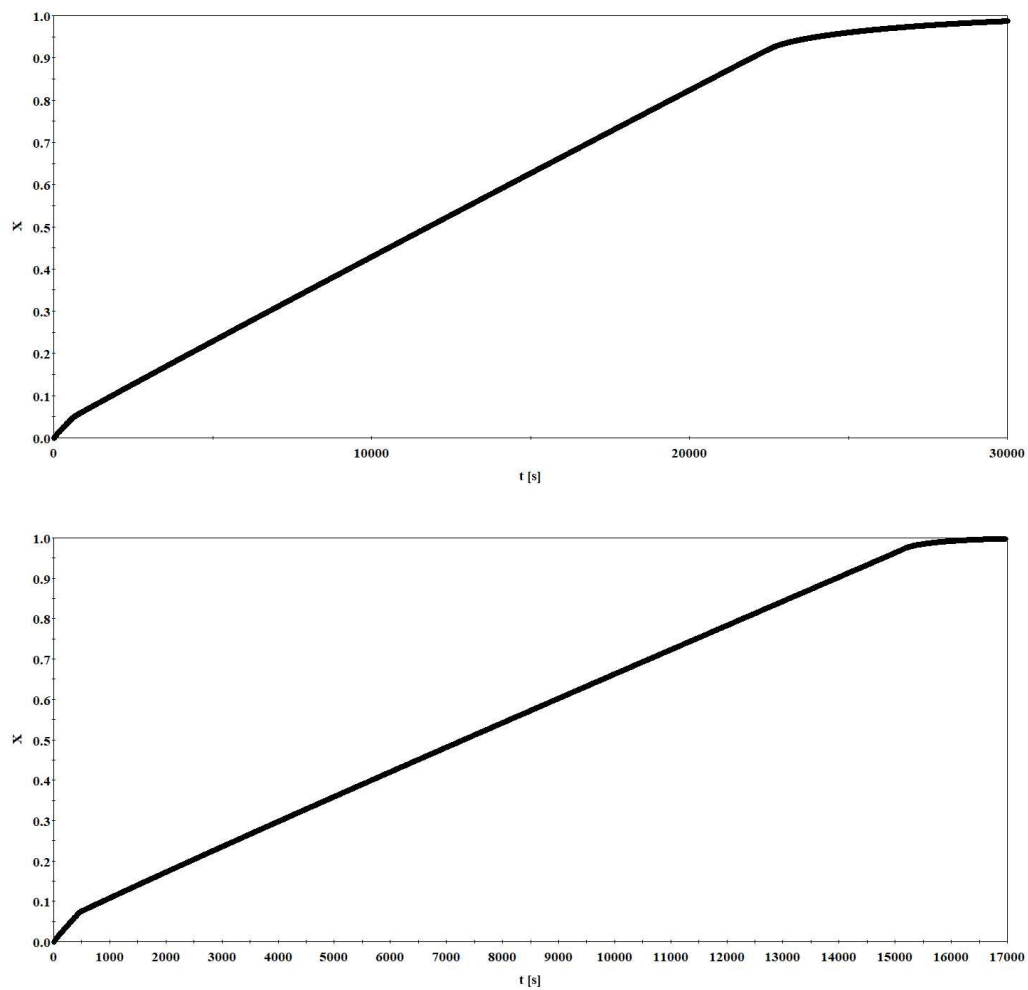


Figura 16 - Andamento della conversione media del CaO nel reattore in funzione del tempo per le condizioni 2 e 3 riportate in Tabella 10

All'aumentare della concentrazione di CO₂ nel gas in ingresso, si osserva una riduzione del tempo necessario per la completa conversione del letto. Come mostrato in Figura 16, la conversione del 90% si ottiene dopo circa 5,5 h quando la concentrazione di CO₂ in ingresso è di 4.5 mol/m³ (condizione 2 in Tabella 10), mentre bastano meno di 4 h quando la concentrazione sale a 33.5 mol/m³ (condizione 3 in Tabella 10). Tale riduzione è naturalmente dovuta all'aumento della velocità di reazione superficiale.

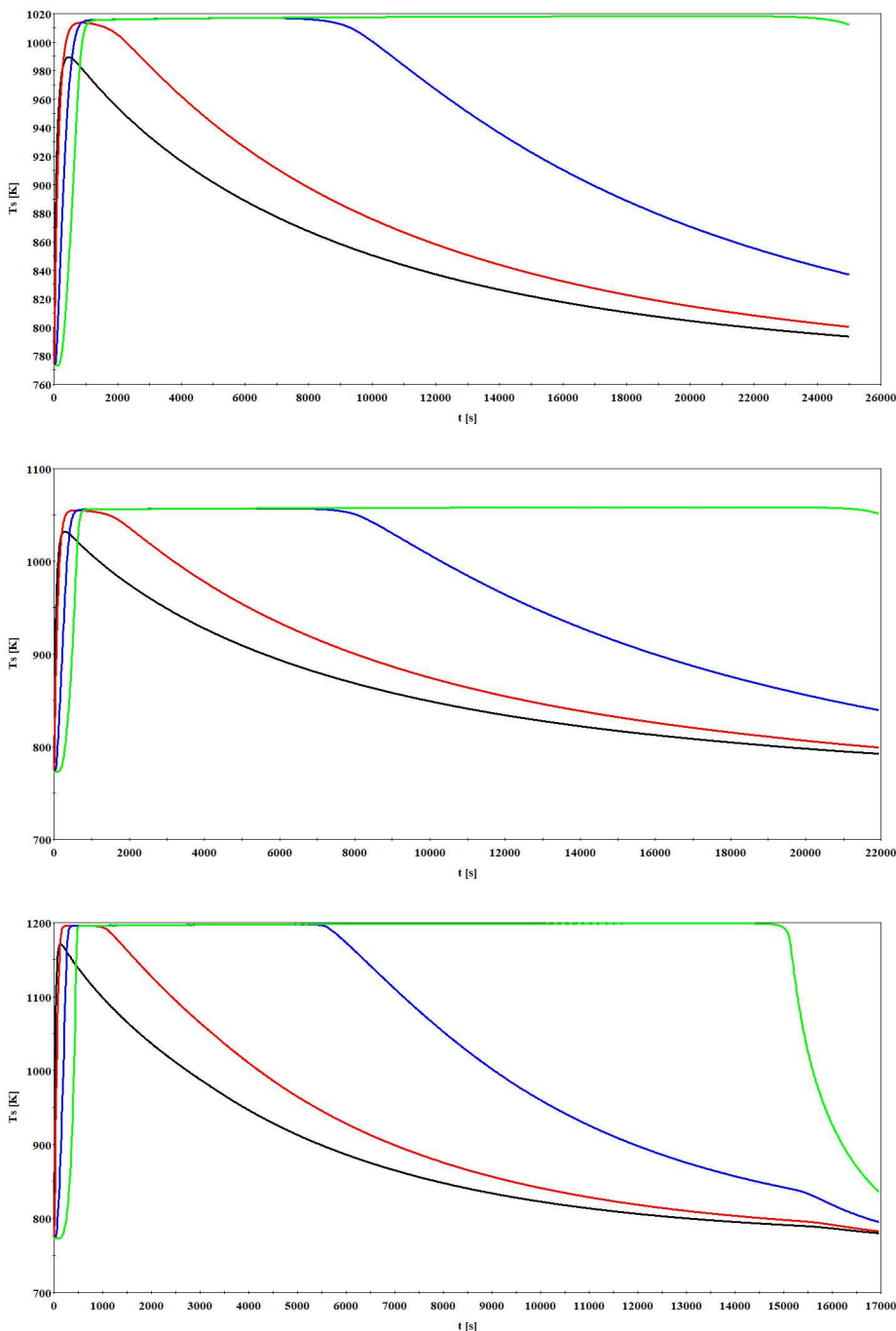


Figura 17 - Andamento della temperatura del solido nel tempo a sezioni poste al 1 (curva nera), 10 (curva rossa), 40 (curva blu) e 100% (curva verde) della lunghezza del reattore valutata per le condizioni 1, 2 e 3 riportata in Tabella 10

In Figura 17 è riportato l'andamento della temperatura del solido nel tempo a diverse sezioni del reattore, nelle tre condizioni operative studiate. Il comportamento illustrato (da considerare insieme ai diagrammi della temperatura lungo il reattore a diversi tempi riportati in Figura 13 e in Figura 14) è determinato dall'esotermicità della reazione di carbonatazione che determina un riscaldamento del solido e del gas, a partire dalla sezione di ingresso del reattore; il gas caldo riscalda progressivamente gli strati successivi del letto. Con l'esaurimento della carbonatazione nei primi strati del reattore, questi strati iniziano a raffreddarsi, riportandosi gradualmente fino alla temperatura del gas alimentato al reattore; parallelamente il fronte di reazione interessa gli strati successivi del reattore, che raggiungono la temperatura massima in tempi successivi. All'aumentare della concentrazione di CO₂ nell'alimentazione si ha un aumento della temperatura massima del solido e una riduzione del tempo necessario per raggiungere tale massimo. Ne consegue che la durata ottimale per la fase di carbonatazione dipende dalla concentrazione di CO₂ nella corrente di gas alimentata al reattore. È da sottolineare che, nell'ultima condizione operativa studiata (pressione di 12 atm e frazione molare di CO₂ in ingresso di 0.20), la reazione procede molto più velocemente rispetto agli altri casi, essendo significativamente più alta la concentrazione di anidride carbonica nell'alimentazione. I risultati della Figura 17 sono quindi riportati su scale di tempi diverse.

È stato analizzato anche l'effetto della portata di CO₂ utilizzata per la carbonatazione. Come prevedibile e evidenziato nella Figura 18 e nella Figura 19, dove sono riportati i risultati ottenuti nella condizioni della prova 2 della Tabella 10, ma con una portata di CO₂ rispettivamente di 5,5 e 11 x10⁻⁵ mol/s, una riduzione della portata di CO₂ determina una riduzione della conversione ottenuta, mentre, viceversa, un aumento della portata determina una conversione maggiore. È interessante comunque notare come un aumento di portata determini un allargamento del fronte di reazione.

1.3.5 Effetto della dimensione delle particelle

Come precisato nel paragrafo 1.2.3, i dati delle prove in TGA sono stati analizzati ipotizzando che la resistenza al trasporto della CO₂ all'interno della particella non fosse significativa e che quindi i dati ottenuti potessero essere considerati rappresentativi della velocità di consumo della CO₂ sui granuli di CaO. In Figura 20 è mostrato l'andamento del rapporto tra la concentrazione di CO₂ all'interno della particella e quella sulla superficie in funzione del raggio della particella stessa. Il risultato riportato è relativo a una particella dal diametro di 0.5 mm, esposta a gas contenente il 10% di CO₂ e a pressione di 1 atm, in linea con quelle utilizzate per le prove in TGA. La figura evidenzia come le variazioni di concentrazione all'interno della particella siano, come ipotizzato, trascurabili, confermando quindi la validità dell'analisi dei dati effettuata.

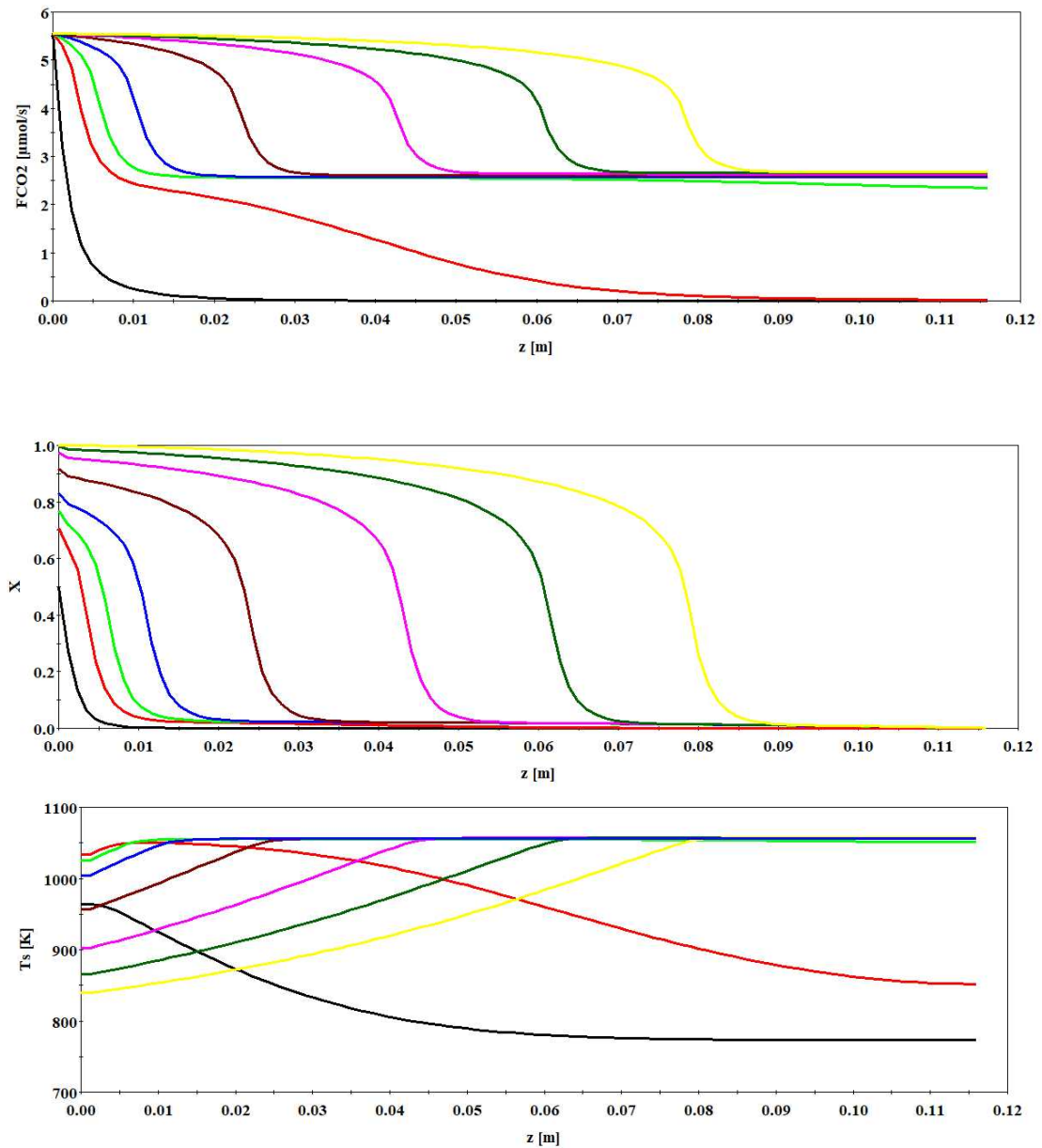


Figura 18 - Andamento della portata di CO₂, della conversione di CaO e della temperatura del solido lungo il reattore utilizzando una portata di CO₂ di 5.5×10^{-5} mol/s (frazione molare di CO₂ in ingresso pari a 0.10 e una pressione di 3.2 atm) . Le curve sono relative a tempi di 100 (curva nera), 500 (curva rossa), 1000 (curva verde), 2000 (curva blu), 5000 (curva marrone), 10000 (curva viola), 15000 (curva verde scuro) e 16000 (curva gialla) secondi

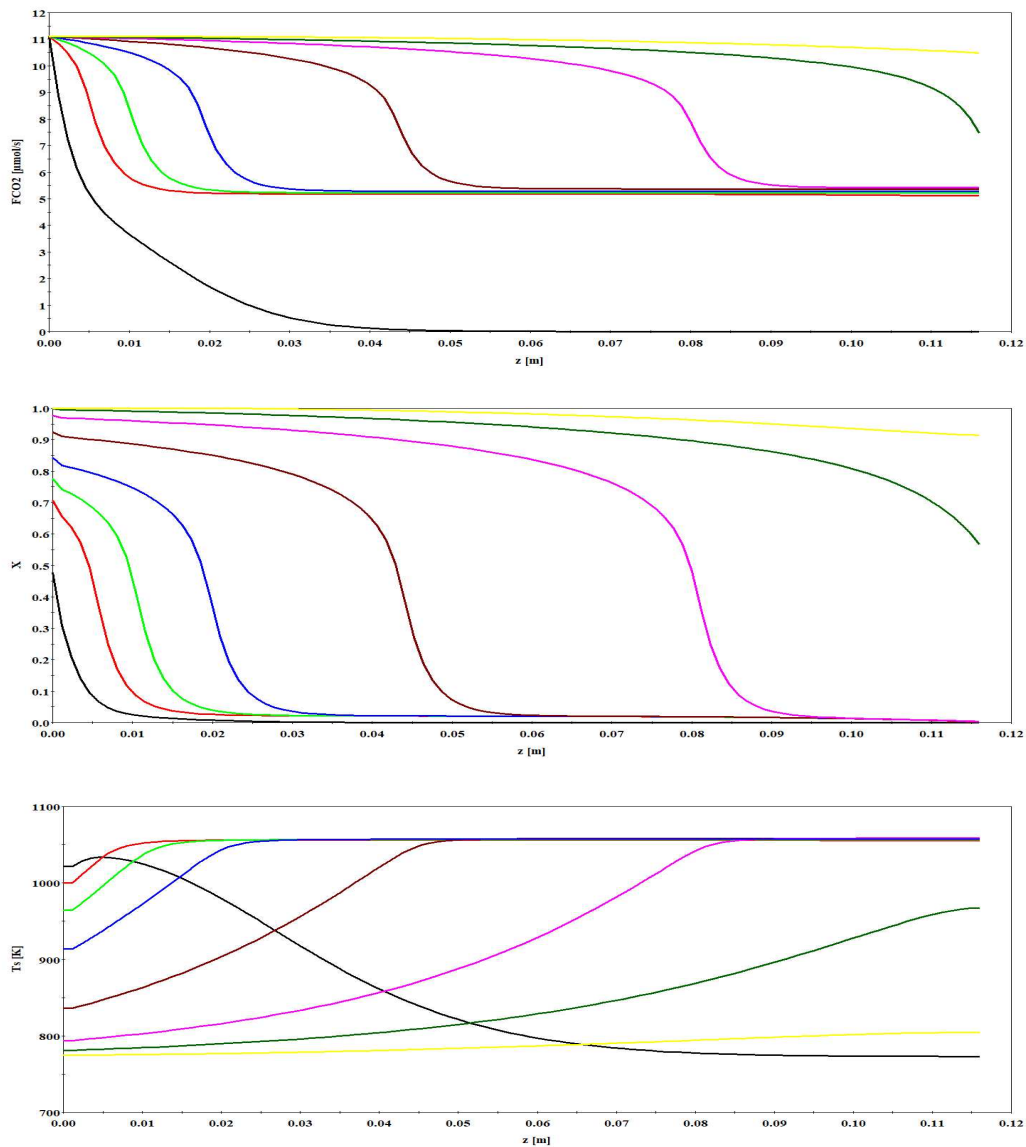


Figura 19 - Andamento della portata di CO₂, della conversione di CaO e della temperatura del solido lungo il reattore utilizzando una portata di CO₂ di 11×10^{-5} mol/s (frazione molare di CO₂ in ingresso pari a 0.10 e una pressione di 3.2 atm) . Le curve sono relative a tempi di 100 (curva nera), 500 (curva rossa), 1000 (curva verde), 2000 (curva blu), 5000 (curva marrone), 10000 (curva viola), 15000 (curva verde scuro) e 16000 (curva gialla) secondi

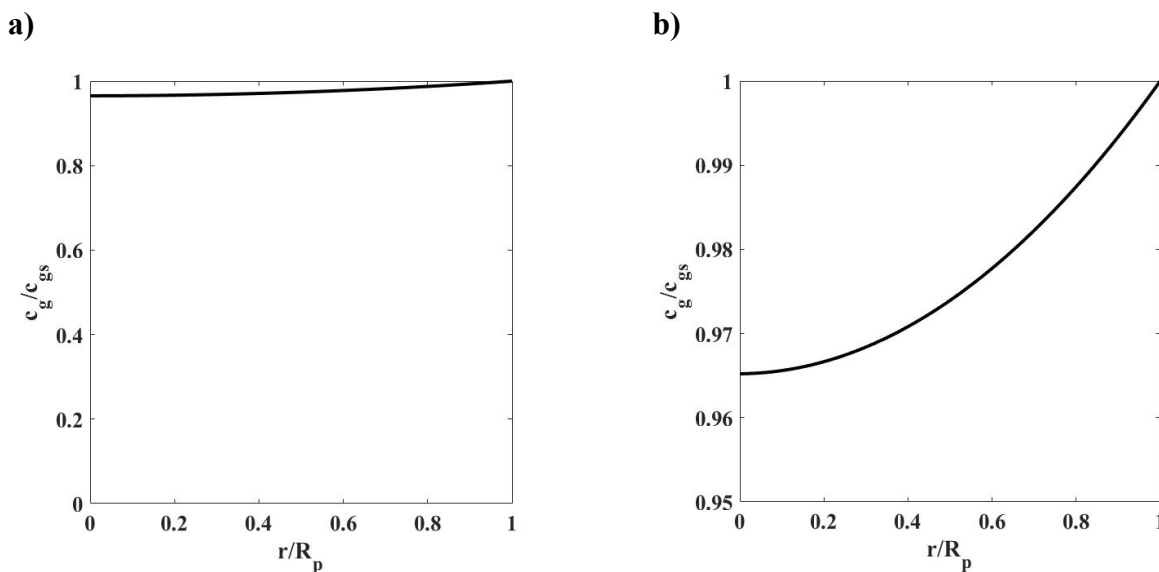


Figura 20 Andamento del rapporto tra la concentrazione di CO₂ all'interno e sulla superficie di un particella in funzione della coordinata radiale su scala 0-1 (pannello a) e su scala espansa (b). Le curve sono relative a particelle di CaO su mayenite da 0.5 mm di diametro, a pressione atmosferica e con frazione molare di CO₂ nel gas pari a 0.10.

Ai fini dello scale-up del reattore dalla scala di laboratorio alla scala di impianto pilota è importante determinare l'effetto della dimensione delle particelle sul comportamento del sistema. In Figura 21, sono riportati i profili di concentrazione della CO₂ in particelle da 0.5, 1, 2, e 5 mm di diametro. I risultati sono stati ottenuti considerando particelle che si trovano nella sezione di ingresso di un reattore operante a 3.2 atm e con una frazione molare di CO₂ nell'alimentazione del 10%, a diversi tempi. Dai risultati è evidente che all'aumentare delle dimensioni delle particelle, i gradienti di concentrazione diventano più significativi. D'altra parte, già dopo 200 s di operazione, i profili sono evidentemente appiattiti per tutte le particelle, a eccezione di quelle con diametro da 5 mm. Questo risultato suggerisce che, per questo intervallo di dimensioni, il diametro delle particelle non ha un effetto significativo sulle prestazioni del sistema. Il risultato è confermato dalla Figura 22, dove è stato riportato l'andamento della portata di CO₂ lungo l'asse del reattore all'aumentare del tempo (100, 500, 1000, 2000 e 4000 s) ottenuto con particelle di diametro pari a 0.5, 1 e 2 mm.

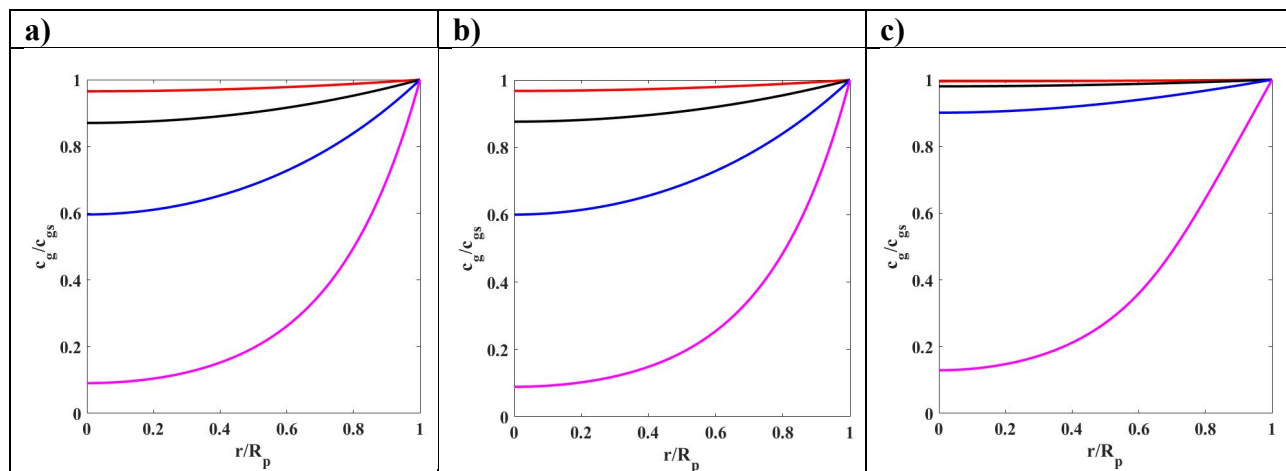


Figura 21 - Andamento del rapporto tra la concentrazione di CO₂ all'interno e sulla superficie di un particella di CaO su mayenite da 0.5 (curva rossa), 1 (curva nera), 2 (curva blu) e 5 (curva viola) mm di diametro. I risultati si riferiscono a particelle sulla sezione di ingresso di un reattore operante a P=3,2 atm, y_{co2}=0.10 dopo 0 (a), 50 (b) e 200 (c) secondi.

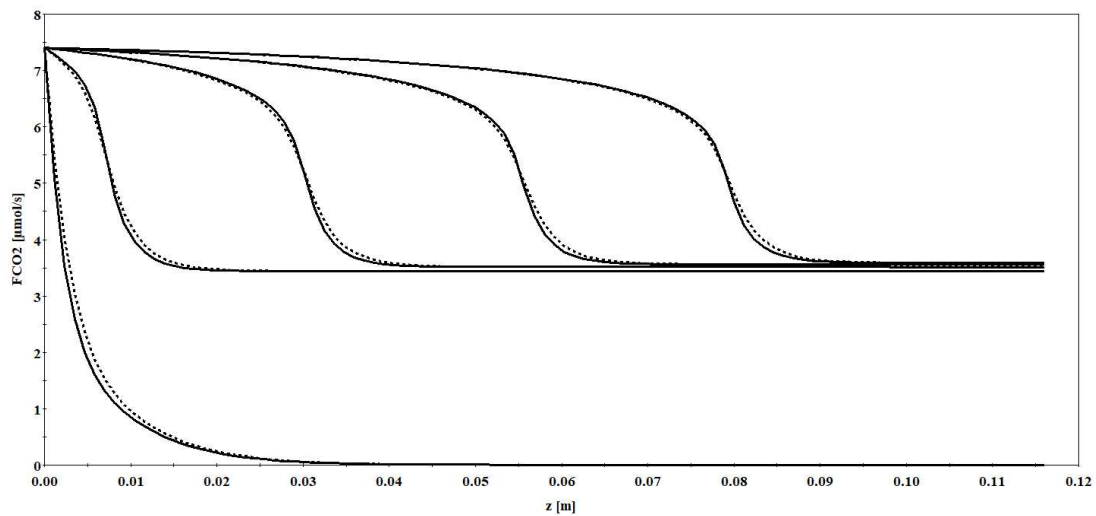


Figura 22 - Andamento della portata di CO₂ lungo il reattore a tempi di 100, 500, 1000, 2000 e 4000 s con particelle di CaO su mayenite di diametro pari a 0.5 (curva continua) e 2 mm (curva tratteggiata).

1.3.6 Effetto della geometria del reattore

Per completare l'analisi del sistema, sono state studiate le prestazioni di reattori di dimensioni diverse rispetto a quelle considerate nel paragrafo precedente; in particolare, sono state fatte simulazioni relative a un reattore operante a pressione di 3.2 atm e con un'alimentazione contenente il 10% in CO₂. Il volume del reattore è stato mantenuto invariato a 9.1 cm³, ma il rapporto di snellezza è stato posto pari a 6. La portata di gas alimentata è stata mantenuta invariata, ottenendo quindi una velocità superficiale in ingresso inferiore. In Figura 23 sono riportate la portata di CO₂, la conversione di CaO e la temperatura del solido lungo il reattore per la nuova geometria considerata. Il comportamento del reattore con rapporto di snellezza inferiore è molto simile a quello mostrato dal reattore nella prima configurazione ipotizzata (rapporto di snellezza 11.6; vedi Figura 14). Tuttavia, è da notare, che una riduzione del rapporto di snellezza porta a una conversione pressoché completa del letto di CaO dopo circa 4.5 h, contro le circa 5.5 h richieste quando il rapporto L/D è 11.6. La temperatura nella sezione di uscita è invece sempre di circa 1050 K. Da questa analisi emerge che può essere conveniente lavorare con reattori aventi rapporti di snellezza più bassi rispetto a quelli normalmente utilizzati per i reattori a letto fisso.

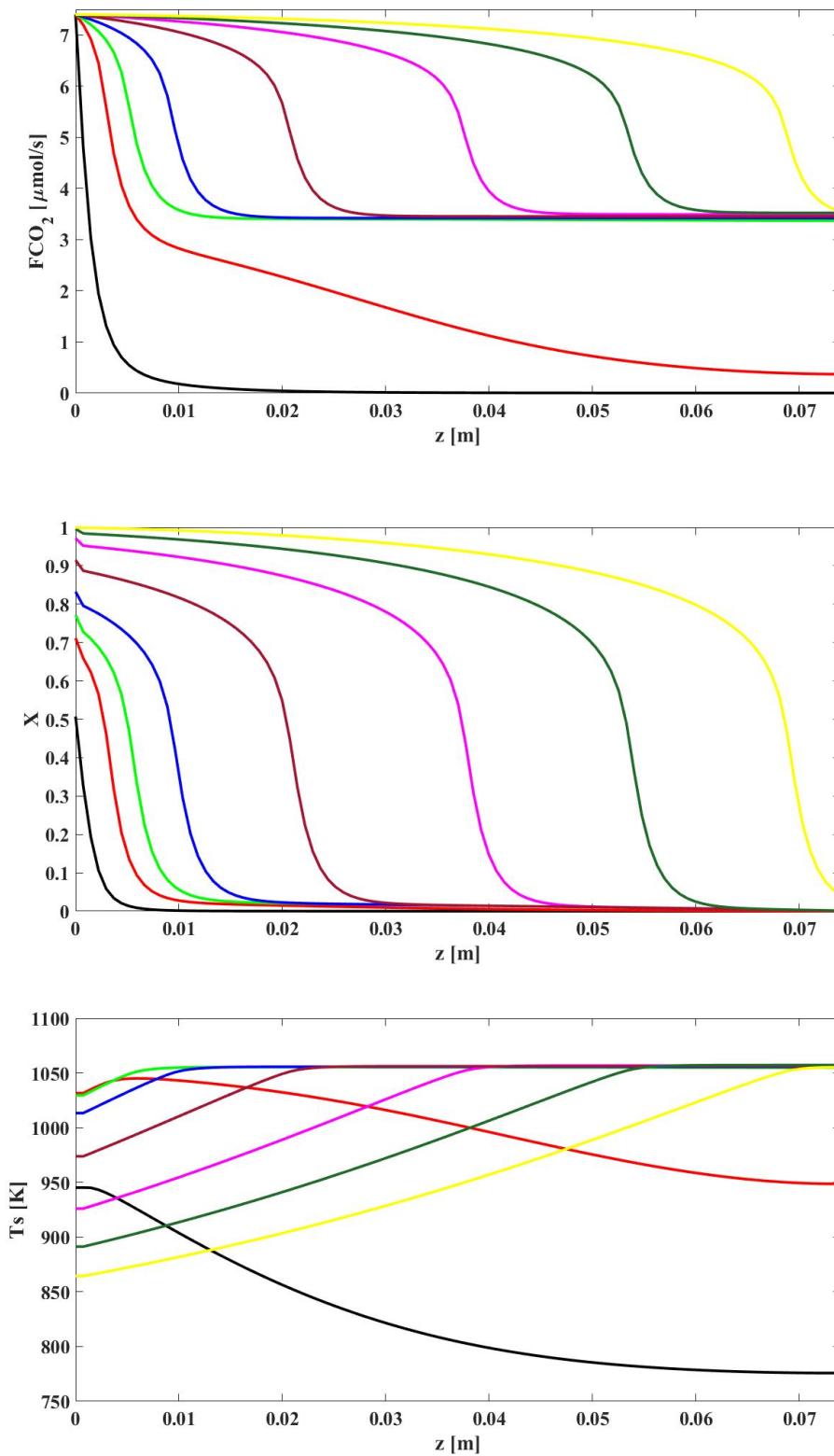


Figura 23 - Andamento della portata di CO₂, della conversione di CaO e della temperatura del solido lungo per un reattore con rapporto di snellezza 6. Le condizioni sono quelle della prova 2 di Tabella 10. Le curve sono relative a tempi di 100 (curva nera), 500 (curva rossa), 1000 (curva verde), 2000 (curva blu), 5000 (curva marrone), 10000 (curva viola), 15000 (curva verde scuro) e 16000 (curva gialla) secondi

1.4 Modello preliminare per la fase di calcinazione

1.4.1 Considerazioni sulla cinetica

Se confrontata alla fase di carbonatazione, la calcinazione del carbonato avviene con cinetica di reazione relativamente veloce. Un aspetto importante di questa fase è che, per effetto dell'intervallo di temperature interessato, fenomeni di sinterizzazione del materiale possono avere effetti non trascurabili nel determinare la risposta del sistema CaCO_3/CaO rispetto al susseguirsi dei cicli termochimici [40]. La cinetica di decomposizione del carbonato è governata da tre passaggi fondamentali, vale a dire

- Il trasferimento di calore verso l'interfaccia CaCO_3/gas , sede della reazione eterogenea. Si noti che questo trasferimento può avvenire in generale con due meccanismi che agiscono in parallelo da "direzioni opposte" dell'interfaccia, vale a dire il trasferimento di calore dal gas al solido e il trasporto di calore attraverso il solido per conduzione qualora quest'ultimo non si trovi in condizioni di temperatura spazialmente uniforme.
- La reazione eterogenea superficiale.
- Il desorbimento del prodotto gassoso dalla superficie di reazione, che viene trasportato nella massa del gas attraverso la struttura porosa dell'ossido di calcio che è stato generato dalla reazione.

Nella fase di indagine termogravimetrica si ricercano condizioni operative dove i tempi caratteristici di trasferimento/trasporto di calore siano più bassi rispetto ai tempi caratteristici di reazione. Come è facile immaginare, le caratteristiche morfologiche del materiale, che determinano la distribuzione della superficie attiva di reazione, hanno un impatto determinante sull'evoluzione della reazione. Alla variabilità intrinseca delle caratteristiche del reagente solido viene generalmente attribuita la grande dispersione di misure di cinetica di reazione che caratterizza i diversi lavori in letteratura. Poiché inoltre la morfologia dell'interfaccia di reazione varia al procedere della medesima (e quindi dipende dal tempo), sono necessari dei modelli di interpretazione della dinamica di interfaccia per poter estrarre informazioni sulla cinetica intrinseca della reazione eterogenea.

In letteratura sono stati proposti diversi approcci (in parte analoghi a quelli utilizzati per la fase di carbonatazione e descritti nel paragrafo 1.2.1), a partire dal classico modello *shrinking core* (di seguito SC), dove l'interfaccia di reazione è identificata come la superficie di separazione tra il nucleo di carbonato non ancora reagito (supposto non poroso) e lo strato poroso di ossido di calcio che si forma nella zona esterna al procedere della reazione. Un'evoluzione di questo modello è data dal cosiddetto *changing grain model* (CGM) dove la particella individuale di solido è vista come un agglomerato di grani, ognuno soggetto ad una dinamica del tipo SC [44]. In questi modelli, l'interfaccia di reazione decresce monotonamente nel tempo. Di stampo concettualmente diverso sono lo uniform conversion model (UCM) [45] ed il random pore model (RPM) [[46]]. Il primo assume una superficie di reazione indipendente dal progresso della reazione e pari allo sviluppo superficiale interno del carbonato (misurato, ad esempio, da esperimenti di adsorbimento di vapori ed interpretato attraverso il modello di adsorbimento multistrato BET). Il secondo considera la superficie di reazione come una distribuzione random di pori che, al progredire della reazione, crescono di dimensioni interne fino a coalescere. In questo approccio, dunque, l'interfaccia di reazione ha un andamento non monotono: cresce nella fase iniziale per effetto della crescita del raggio interno dei pori, raggiunge un massimo, e poi inizia a decrescere per effetto della "coalescenza" dei pori. La velocità di reazione efficace della particella nel suo complesso ha dunque lo stesso andamento qualitativo e determina una conversione (a temperatura costante) che prima accelera e poi decelera. In Figura 24 sono riportati i dati sperimentali ottenuti in un reattore tubolare a letto fisso su scala di laboratorio (diametro 1 cm, lunghezza 1.5 cm) con particelle di calcare di diametro compreso tra 100 e 180 μm riportati in [47]. La reazione è condotta a temperatura costante pari a $T=885^\circ\text{C}$ ad una pressione di CO_2 pari a 30 kPa. La portata di gas nelle condizioni riportate è stata regolata in modo tale che un ulteriore incremento non determina una variazione apprezzabile della curva di risposta (controllo cinetico). La frazione di solido reagente nel reattore è del 5% in peso (il solido inerte essendo costituito da polvere di quarzo della stessa granulometria del carbonato).

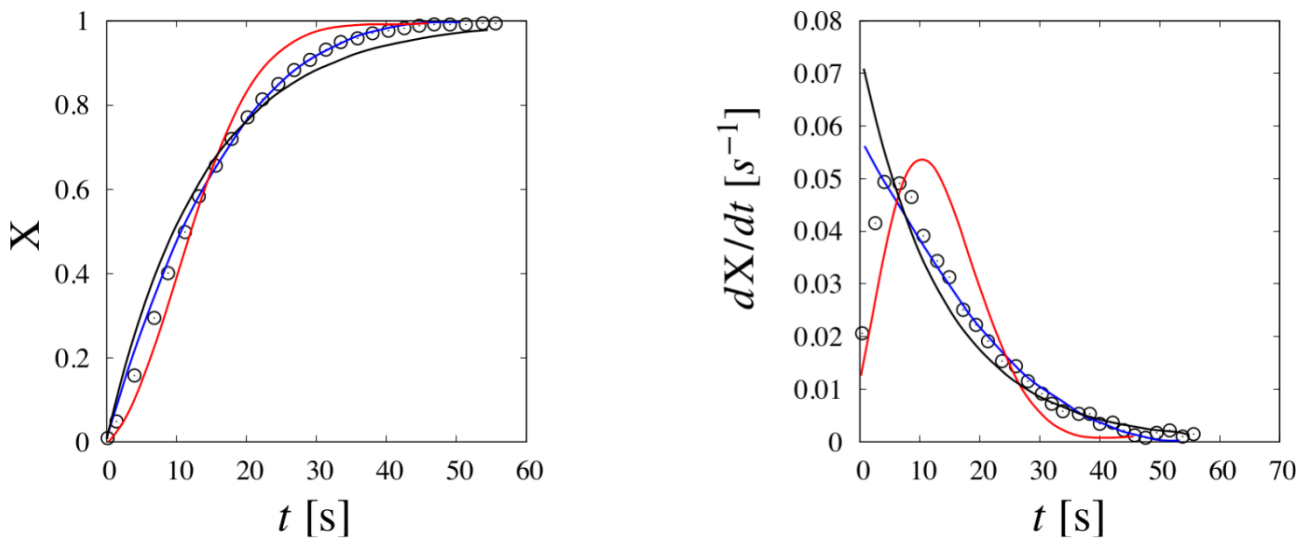


Figura 24 - Curve conversione/tempo e velocità di reazione/tempo in un reattore a letto fisso su scala di laboratorio [Scaltsoyiannes et al 2020]. I simboli rappresentano i dati sperimentali, le curve continue nera, blu e rossa riportano rispettivamente il best f

Dal punto di vista della curva conversione/tempo (pannello di sinistra della Figura 24) i modelli UCM e CGM sembrano i più adatti ad interpretare quantitativamente i dati sperimentali. La velocità istantanea di conversione è tuttavia qualitativamente in accordo con la previsione dell’approccio RPM, che è l’unico in grado di prevedere un andamento non monotono di questa grandezza. Da un punto di vista quantitativo, tuttavia, l’errore relativo raggiunge valori prossimi al 100%. In ogni caso, dai dati rappresentati si evince che l’ordine di grandezza del tempo caratteristico di reazione è dell’ordine della decina di secondi, quindi di almeno due ordini di grandezza più basso di quello relativo alla fase di carbonatazione. Questa osservazione suggerisce che una prima analisi preliminare della risposta del reattore in fase di calcinazione può essere basata sul modello del reattore di Gibbs.

1.4.2 Reattore di Gibbs adiabatico

Di seguito viene sviluppato un modello “zero-dimensionale” per la fase di calcinazione del reattore a letto fisso, dove la cinetica intrinseca di conversione di CaCO_3 a CaO si suppone istantanea, indipendentemente dalla posizione della particella di carbonato nel letto solido (reattore di Gibbs). Si assume inoltre che il calore necessario all’avanzamento del processo reattivo (endotermico in questa fase) sia fornito in modo indiretto utilizzando un gas inerte (aria oppure azoto) che si raffredda nel passaggio attraverso il letto, ma che il trasferimento di calore sia così efficace da rendere istantaneamente la temperatura del gas uguale alla temperatura del solido. In questo modo, in ogni istante il gas e il solido che escono dal reattore si trovano in equilibrio termico e in equilibrio chimico. Nel processo reale (dove la cinetica intrinseca ed i fenomeni di trasporto di calore e materia non sono istantanei), la cessione diretta di calore utilizzando il gas inerte come vettore termico presenta anche il vantaggio di mantenere limitata la pressione parziale di CO_2 mantenendo quindi il sistema lontano dal raggiungimento delle condizioni di equilibrio chimico, sostenendo dunque la cinetica di reazione. Poiché lo schema di funzionamento del processo di stoccaggio termochimico prevede la conversione ciclica $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$, che in un processo reale non può essere considerata completa, si assume che all’inizio della fase di calcinazione sia presente una frazione fX_0 di CaCO_3 e di conseguenza una frazione $f(1 - X_0)$ di CaO , dove $(1 - f)$ rappresenta la frazione in massa di solido inerte (nel caso in esame mayenite). In questa rappresentazione, $X_0 = n_{\text{CaO}}^0 / (n_{\text{CaO}}^0 + n_{\text{CaCO}_3}^0)$ denota la frazione molare di ossido di calcio nel solido su base priva di solido inerte all’inizio della reazione. Il procedere della reazione è dunque specificato dal valore istantaneo della variabile $X(t) = n_{\text{CaO}}(t) / (n_{\text{CaO}}(t) + n_{\text{CaCO}_3}(t))$.

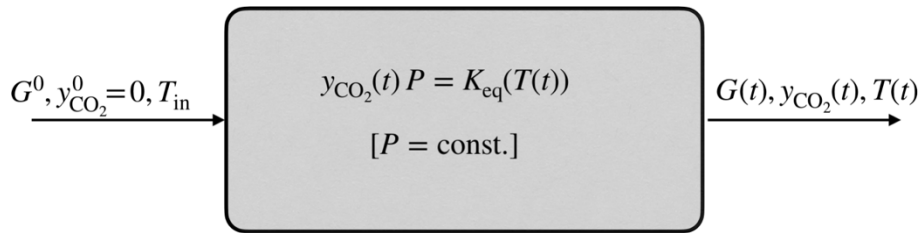


Figura 25 - Rappresentazione schematica del reattore di Gibbs. $K_{eq}(T)$ denota la costante di equilibrio della reazione di calcinazione

In un istante generico del processo, il reattore può dunque essere schematicamente rappresentato come in Figura 25, dove G^0 rappresenta la portata molare di gas entrante (supposto costituito solo da inerte (aria o azoto), T_{in} è la temperatura di ingresso del gas e dove $G(t)$ e y_{CO_2} indicano rispettivamente la portata molare di gas uscente e la frazione molare di anidride carbonica nella fase gassosa. Indicando con M la massa molare totale del solido (supposto formato da una frazione f di materiale reattivo ($CaCO_3$ o CaO) ed una frazione $(1-f)$ di materiale inerte di supporto), il bilancio di anidride carbonica associato alla condizione di equilibrio della reazione di calcinazione, impone che:

$$Mf \frac{dX}{dt} = G \frac{K_{eq}(T)}{P} = G^0 \frac{\frac{K_{eq}(T)}{P}}{1 - \frac{K_{eq}(T)}{P}} \quad (66)$$

Questa relazione di bilancio è da considerarsi valida fin quando reagenti e prodotti della reazione di calcinazione sono tutti contemporaneamente presenti nell'ambiente di reazione. Per quello che attiene al bilancio termico, in prima approssimazione si assume che

1. L'entalpia di reazione sia indipendente dalla temperatura nell'intervallo di valori interessato dal processo.
2. I calori specifici delle specie solide e gassose siano anch'essi indipendenti dalla temperatura nello stesso intervallo.
3. Il contributo di accumulo di calore sensibile del gas nel reattore sia trascurabile.

Con tali approssimazioni, il bilancio non stazionario di energia in condizioni adiabatiche può scriversi:

$$Mc_p \frac{dT}{dt} = Mf \Delta h_{calc} \frac{dX}{dt} + G^0 c_{p,l} (T - T_0) \quad (67)$$

dove c_p è il calore specifico del solido dato da:

$$c_p = (1-f)c_{p,s} + f(1-X)c_{p,CaCO_3} + fXc_{p,CaO} \quad (68)$$

e Δh_{calc} è l'entalpia di reazione di calcinazione (>0 in quanto la reazione è endotermica) valutata ad una temperatura di riferimento fissata (ad esempio T_{in}). Assumendo T_{in} come temperatura di riferimento e $\tau = M/G^0$ come tempo caratteristico, e quindi un tempo adimensionale $\theta = t/\tau$ e una temperatura adimensionale $\tilde{T} = T/T_{in}$, è possibile riscrivere in forma adimensionale l'equazione di bilancio di materia:

$$\frac{dX}{d\theta} = \frac{1}{f} \frac{K_{eq}(T)/P}{1 - K_{eq}(T)/P} (1 - \mathcal{H}(X - 1)) \quad (69)$$

e l'equazione di bilancio entalpico:

$$\frac{d\tilde{T}}{d\theta} = \frac{1}{h(X)} \left[\alpha \frac{dX}{d\theta} + \beta(1 - \tilde{T}) \right] \quad (70)$$

compaiono i gruppi adimensionali α e β definiti come

$$\alpha = f\Delta H_{calc}/c_{p,s}T_{in} \quad \beta = c_{pI}/c_{p,s} \quad (71)$$

e la funzione:

$$h(X) = (1 - f) + f[(1 - f)c_{p,CaCO_3}/c_s + Xc_{p,CaO}/c_s] \quad (72)$$

Si nota che il fattore $(1 - \mathcal{H}(X - 1))$ che compare nel bilancio di materia della CO_2 rappresenta una funzione gradino che vale uno nell'intervallo $0 \leq X < 1$ e zero per $X > 1$, necessaria per vincolo di consistenza fisica in quanto la CO_2 può essere prodotta solo fintantoché vi è una quantità non nulla di $CaCO_3$.

Le equazioni (69) e (70) possono essere integrate con le ovvie condizioni iniziali (al tempo $\theta = 0$) relative alla conversione del solido (in questo caso si è assunto $X(0) = 0$) e alla temperatura iniziale del solido $\tilde{T}^0 = T_{sol}^0/T_{in}$ (dove T_{sol}^0 è la temperatura iniziale del solido), determinando quindi le curve di conversione e di temperatura al variare del tempo.

Assegnate le caratteristiche dei materiali (percentuale di materiale reattivo e percentuale e tipologia del materiale di supporto; gas inerte utilizzato per la calcinazione), la soluzione del sistema dipende dall'unico parametro P , che rappresenta la pressione totale (supposta costante durante il processo).

La Figura 26 descrive qualitativamente la risposta dinamica del reattore di calcinazione, in accordo con il modello del reattore di Gibbs. Nel comportamento del reattore si individuano tre fasi:

1. Una fase transiente iniziale di "accensione" della reazione. In questa fase, parte della portata entalpica entrante contribuisce al riscaldamento del letto che a sua volta attiva il termine di assorbimento di calore di reazione (inizialmente praticamente nullo perché alla temperatura iniziale del letto il rapporto K_{eq}/P è molto basso per effetto della bassa temperatura iniziale e dell'alta pressione). A mano a mano che la temperatura sale, la richiesta di calore di reazione aumenta, fino a bilanciare esattamente la portata netta entalpica (entrante meno uscente).
2. Una volta raggiunta questa condizione, la temperatura rimane bloccata al valore T_r fino al completamento della reazione per esaurimento del carbonato di calcio. Dall'equazione (70), considerando l'espressione di $dX/d\theta$ data dalla (69) si ricava che la reazione ha luogo alla temperatura T_r data da:

$$\frac{T_r}{T_{in}} = 1 - \frac{\alpha}{\beta f} \frac{K_{eq}(T_r)/P}{1 - K_{eq}(T_r)/P} \quad (73)$$

3. La terza fase è dunque rappresentata dalla termalizzazione del letto solido, che si porta progressivamente in equilibrio con la corrente di gas entrante.

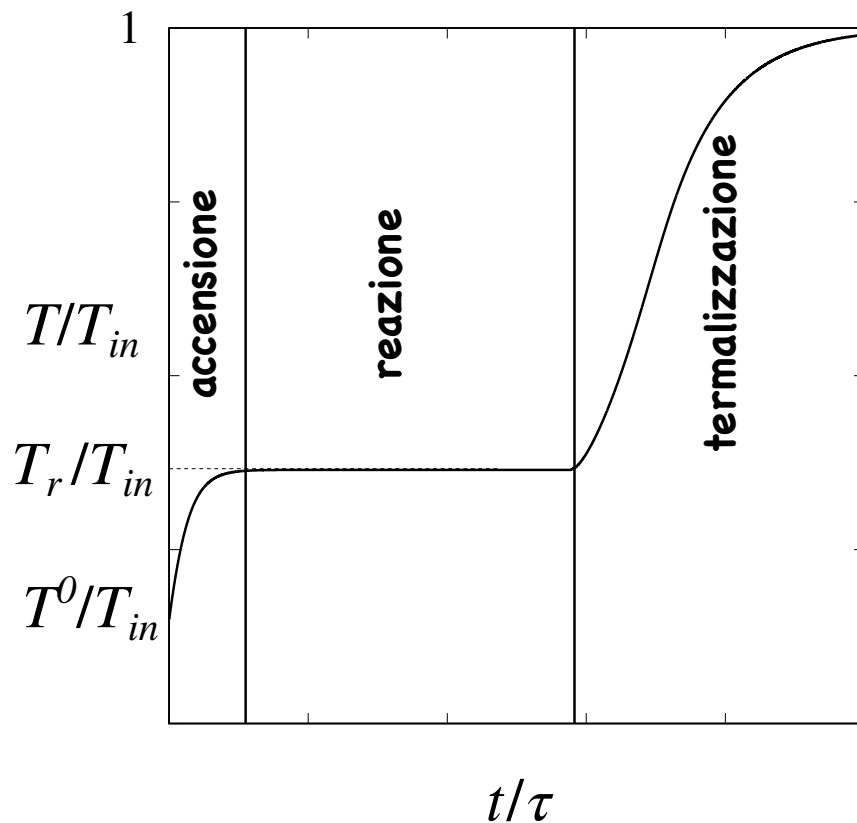


Figura 26 - Comportamento dinamico del reattore di calcinazione

Nel seguito sono riportate le simulazioni del comportamento del reattore per valori di α e β pari rispettivamente $10^3 T_{in}$ e 0.13, corrispondenti al materiale, preparato da Enea, con il 25% in peso di mayenite. Si è assunto inoltre una temperatura iniziale del solido di 700°C, ipotizzabile per un storage breve, mentre la temperatura di ingresso del gas nel reattore è stata considerata pari a 900°C o a 1000°C; nelle simulazioni, riportate nella Figura 27, è stato analizzato in particolare l'effetto della pressione di esercizio.

È interessante osservare come il comportamento della fase di accensione descritto al punto 1. sia qualitativamente dipendente dal valore della pressione di esercizio del reattore. Per valori bassi della pressione, la domanda iniziale di calore richiesto dall'avanzamento della reazione è alta e la temperatura inizialmente diminuisce (si vedano le curve relative a pressioni fino a 2 atm), mentre per pressioni più elevate, quindi in condizioni meno favorevoli per la reazione di calcinazione, la domanda di calore richiesto per l'avanzamento della reazione è basso e il contatto con il gas caldo determina, fin dall'inizio, un riscaldamento del solido.

Parallelamente, la temperatura stazionaria alla quale avviene il completamento della reazione aumenta all'aumentare della pressione ed è più bassa della temperatura iniziale del letto, se si opera a bassa pressione, mentre diviene superiore alla temperatura del letto se si opera a pressione più elevata. D'altro canto, la velocità efficace di reazione decresce all'aumentare della pressione (e quindi all'aumentare della temperatura), come è evidente dalla pendenza del tratto lineare delle curve in Figura 26-(a) e (c). L'apparente contraddizione di ottenere una velocità efficace di reazione più alta a bassa temperatura per una reazione endotermica può essere immediatamente compresa dal confronto dei riquadri -(e) e -(f) della Figura 26, che mostrano l'andamento di $K_{eq}(t/\tau)$ e del rapporto $K_{eq}(t/\tau)/P$ nel tempo al variare della pressione di esercizio: il profilo temporale della costante di equilibrio si abbassa al diminuire della pressione, mentre il rapporto $K_{eq}(t/\tau)/P$ - che è quello che controlla la velocità di reazione efficace - ha comportamento opposto.

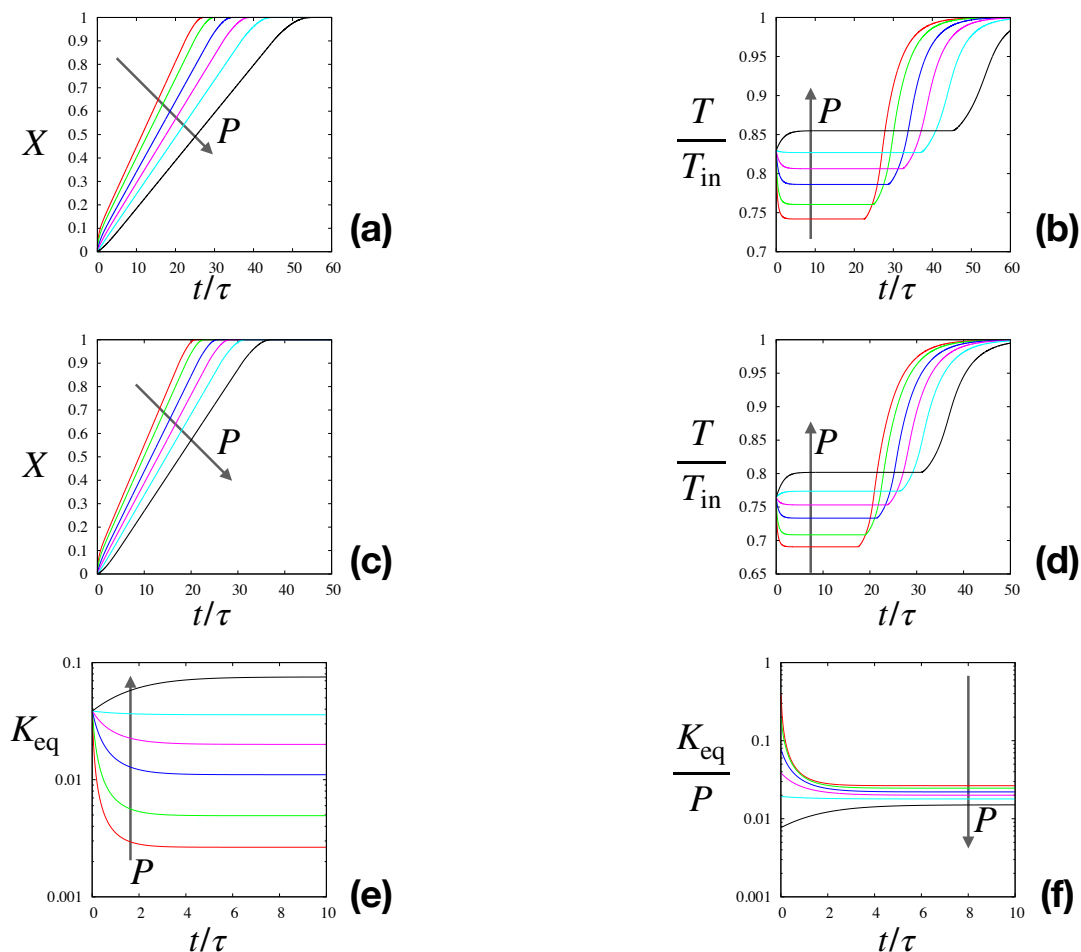


Figura 27 - Comportamento dinamico del reattore di Gibbs per la fase di calcinazione. Andamento delle curve conversione/tempo e temperatura/tempo per una temperatura del gas in ingresso pari a $T_{in} = 900^\circ C$ (riquadri (a) e (b)) e a $T_{in} = 1000^\circ C$ (riquadri (c) e (d)). Riquadri (e) ed (f): andamento della costante di equilibrio e del rapporto $K_{eq}(T)/P$. I valori di pressione rappresentati (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 atm) crescono nella direzione della freccia

Dal punto di vista progettuale, gli aspetti qualitativamente più significativi da considerare sono il tempo necessario per ottenere una conversione assegnata e la temperatura a cui avviene la reazione di calcinazione. La Figura 28 mostra l'andamento del tempo (adimensionale) necessario per ottenere una conversione del 50, 90 e 99% nell'intervallo di pressione $0.1 \leq P \leq 10$ atm, inviando nel reattore un gas a $900^\circ C$. Come si può osservare, per ogni fissato valore di conversione, il tempo efficace di reazione cresce debolmente al crescere della pressione. Quantitativamente, gli andamenti sono ben descritti da una dipendenza del tipo $t_X/\tau = AP^{0.27}$ dove A dipende dal valore target di conversione.

Si osserva che fissata la durata della fase di calcinazione e la pressione di esercizio, le curve riportate consentono di valutare, nei limiti della validità del modello del reattore di Gibbs, il valore della portata di gas da utilizzare (ad esempio, se si vuole operare a 10 atm e ottenere una conversione del 99%, è necessario un tempo adimensionale pari a circa 41; se la fase di calcinazione deve avere una durata di 8 h è necessario che il rapporto tra la portata molare di gas e moli di solido caricate nel reattore sia pari a circa 5.1 h^{-1}).

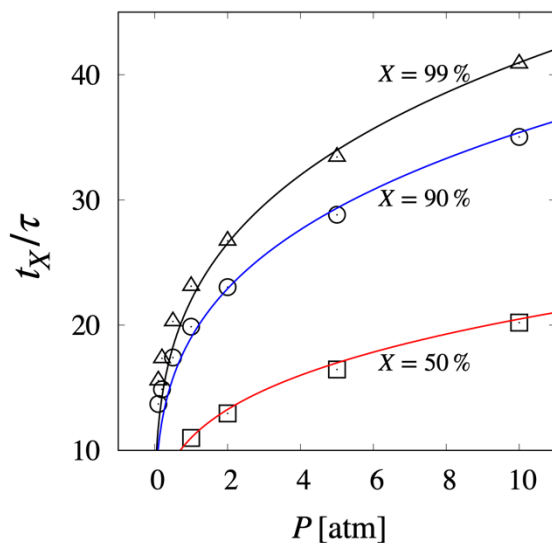


Figura 28 - Dipendenza del tempo per ottenere una assegnata conversione dalla pressione di esercizio del reattore di Gibbs ($T_{in} = 900^\circ\text{C}$).

Nella Figura 29 è riportato invece l'andamento della temperatura di reazione in funzione della pressione di esercizio per i due valori considerati della temperatura del gas entrante. Si nota che la differenza $T_{in} - T_r$ dà una misura dell'energia termica del gas non accumulata nel solido, ma ancora utilizzabile se il gas uscente è inviato a una unità per l'ottenimento di energia meccanica.

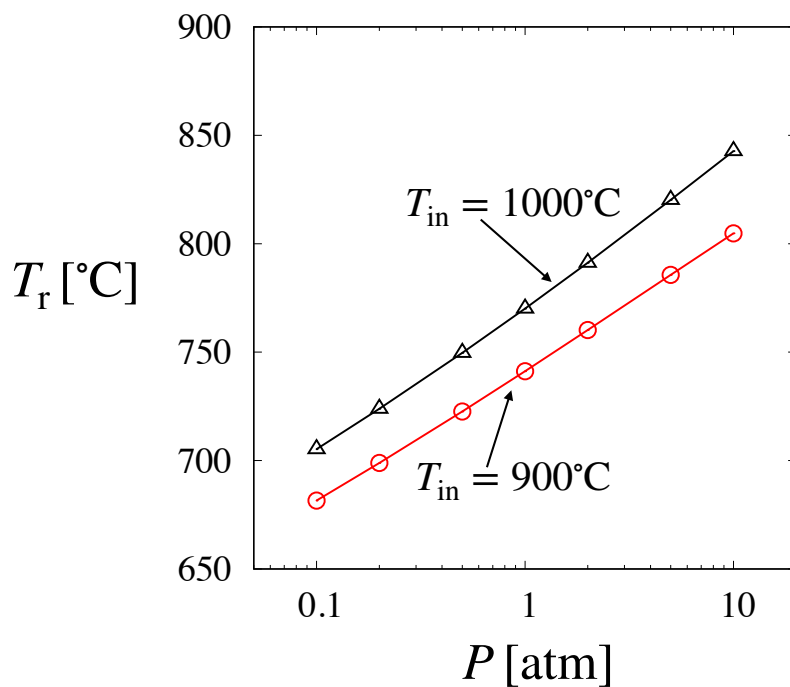


Figura 29 - Temperatura di reazione (corrispondente ai plateau di Figura 27 (b) e (d)) in funzione della pressione operativa per diverse temperature del gas in ingresso a temperatura iniziale del solido fissata (700°C).

2 Conclusioni

Il lavoro effettuato ha indicato che la cinetica della carbonatazione del CaO su mayenite può essere descritto con un modello “shrinking core multigrain”, considerando la cinetica della diffusione della CO₂ attraverso lo strato di carbonato di calcio con diffusività decrescente all’aumentare della conversione nonché la cinetica della reazione, sulla superficie del nucleo di ossido di calcio non ancora convertito, del primo ordine rispetto alla differenza tra concentrazione di CO₂ e la concentrazione di CO₂ in condizioni di equilibrio termodinamico.

L’analisi dei dati in TGA ottenuti da ENEA, a temperature comprese tra 600° e 800°C e a diverse pressioni di CO₂ (comunque inferiori alla pressione atmosferica) ha consentito quindi di stimare i parametri del modello, mettendo in luce come la cinetica della reazione superficiale sia poco sensibile alla temperatura, mentre la diffusività della CO₂ nello strato di carbonato sembra aumentare all’aumentare della temperatura.

Sulla base dei risultati dello studio cinetico, è stato messo a punto un modello di un reattore a letto fisso, utilizzato in questa fase per simulare il funzionamento di un’unità di laboratorio di piccole dimensioni, ma scegliendo condizioni operative significative per un processo di storage termochimico. Il modello prevede la formazione di un fronte di reazione che si muove lungo il reattore, associato a un incremento di temperatura (dell’ordine di grandezza di 200°C). Come prevedibile, il tempo necessario per la carbonatazione diminuisce all’aumentare della concentrazione di CO₂ nel gas alimentato al reattore. L’analisi effettuata ha, inoltre, indicato che un aumento delle dimensioni delle particelle (necessario per evitare eccessive perdite di carico) fino a 2 mm non ha un effetto rilevante sulle performance del reattore; si è evidenziato inoltre che un design del reattore con un rapporto di snellezza inferiore a quello normalmente utilizzato nei reattori a letto fisso può portare a una riduzione del tempo necessario per la carbonatazione.

E’ auspicabile che il modello dalla carbonatazione della singola particella e il modello del funzionamento del reattore siano validati su una base più ampia di dati sperimentali: in particolare, si auspica di poter presto disporre di un più ampio set di dati in TGA per poter stimare con maggiore affidabilità i parametri della cinetica intrinseca di reazione e la dipendenza della diffusività della CO₂ nello strato di carbonato. Nella terza annualità dell’Accordo di Programma è, inoltre, previsto di validare il modello del reattore sulla base dei risultati ottenuti con il reattore su scala di laboratorio realizzato da ENEA; in questo contesto è auspicabile di poter testare il modello in condizioni di pressione maggiore della pressione atmosferica, considerando che è verosimile che un reattore full scale funzioni in tali condizioni.

Relativamente alla fase di calcinazione, che notoriamente procede con una cinetica di reazione molto veloce e risente in misura molto minore della fase di carbonatazione delle limitazioni diffusionali, è stata sviluppata un’analisi preliminare, basata esclusivamente su considerazioni termodinamiche, che ha permesso di individuare le condizioni limite in cui è possibile operare. In particolare, è stato ricavato il rapporto minimo tra la portata di gas e la massa di solido caricato nel reattore necessario per avere la completa calcinazione del letto in un tempo assegnato, la relazione tra il tempo necessario per la calcinazione e la pressione di esercizio e, infine, l’andamento della temperatura di calcinazione in funzione della temperatura del gas e della pressione. Come detto, le condizioni individuate sono condizioni limite e l’analisi deve essere approfondita per analizzare, soprattutto, la cinetica del trasferimento di calore dal gas al solido.

3 Riferimenti bibliografici

- [1] P. Pardo, A. Deydier, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, M. Cabassud, and P. Cognet, “A review on high temperature thermochemical heat energy storage,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 32. 2014. doi: 10.1016/j.rser.2013.12.014.
- [2] Z. H. Pan and C. Y. Zhao, “Gas–solid thermochemical heat storage reactors for high-temperature applications,” *Energy*, vol. 130. 2017. doi: 10.1016/j.energy.2017.04.102.

- [3] D. Liu, L. Xin-Feng, L. Bo, Z. Si-quan, and X. Yan, "Progress in thermochemical energy storage for concentrated solar power: A review," *International Journal of Energy Research*, vol. 42, no. 15. 2018. doi: 10.1002/er.4183.
- [4] B. R. Stanmore and P. Gilot, "Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration," *Fuel Processing Technology*, vol. 86, no. 16. 2005. doi: 10.1016/j.fuproc.2005.01.023.
- [5] Y. Yuan, Y. Li, and J. Zhao, "Development on thermochemical energy storage based on CaO-based materials: A review," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 10, no. 8. 2018. doi: 10.3390/su10082660.
- [6] J. C. Abanades and D. Alvarez, "Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime," *Energy and Fuels*, vol. 17, no. 2, 2003, doi: 10.1021/ef020152a.
- [7] G. S. Grasa, J. C. Abanades, M. Alonso, and B. González, "Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop," *Chemical Engineering Journal*, vol. 137, no. 3, 2008, doi: 10.1016/j.cej.2007.05.017.
- [8] J. Blamey, E. J. Anthony, J. Wang, and P. S. Fennell, "The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, no. 2. 2010. doi: 10.1016/j.pecs.2009.10.001.
- [9] D. Alvarez and J. C. Abanades, "Pore-Size and Shape Effects on the Recarbonation Performance of Calcium Oxide Submitted to Repeated Calcination/Recarbonation Cycles," *Energy & Fuels*, vol. 19, no. 1, Jan. 2005, doi: 10.1021/ef049864m.
- [10] P. Sun, J. R. Grace, C. J. Lim, and E. J. Anthony, "The effect of CaO sintering on cyclic CO₂ capture in energy systems," *AIChE Journal*, vol. 53, no. 9, 2007, doi: 10.1002/aic.11251.
- [11] C. S. Martavaltzi and A. A. Lemonidou, "Development of new CaO based sorbent materials for CO₂ removal at high temperature," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 110, no. 1, 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.10.006.
- [12] S. Stendardo, L. K. Andersen, and C. Herce, "Self-activation and effect of regeneration conditions in CO₂-carbonate looping with CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sorbent," *Chemical Engineering Journal*, vol. 220, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.01.045.
- [13] S. Sau *et al.*, "Mayenite-supported CaO for thermochemical storage applications: Analysis of dynamic behavior under charging/discharging cycles," in *AIP Conference Proceedings*, 2020, vol. 2303. doi: 10.1063/5.0028570.
- [14] A. Spadoni *et al.*, "Screening sperimentale di innovativi sistemi di accumulo termochimico basati su ossidi metallici e carbonati," 2020.
- [15] R. Robie, B. Hemingway, and R. Fisher, *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (10⁵ Pascals) pressures and at higher temperatures*. U.S. Geological Survey Bulletin 1452, 1978.
- [16] B. McBride, S. Gordon, and M. Reno, "Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species," *Nasa Technical Memorandum*, vol. 4513, no. NASA-TM-4513, 1993.
- [17] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*. 1995. doi: 10.1002/9783527619825.
- [18] F. García-Labiano, A. Abad, L. F. de Diego, P. Gayán, and J. Adánez, "Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations," *Chemical Engineering Science*, vol. 57, no. 13, 2002, doi: 10.1016/S0009-2509(02)00137-9.
- [19] M. Lanchi *et al.*, "A discussion of possible approaches to the integration of thermochemical storage systems in concentrating solar power plants," *Energies*, vol. 13, no. 18, 2020, doi: 10.3390/en13184940.
- [20] S. I. Sandler, *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. Wiley, 2006.
- [21] G. S. Grasa and J. C. Abanades, "CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 26, Dec. 2006, doi: 10.1021/ie0606946.

- [22] M. Aihara, T. Nagai, J. Matsushita, Y. Negishi, and H. Ohya, “Development of porous solid reactant for thermal-energy storage and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction,” *Applied Energy*, vol. 69, no. 3, Jul. 2001, doi: 10.1016/S0306-2619(00)00072-6.
- [23] S. K. Bhatia and D. D. Perlmutter, “A random pore model for fluid-solid reactions: II. Diffusion and transport effects,” *AIChE Journal*, vol. 27, no. 2, 1981, doi: 10.1002/aic.690270211.
- [24] S. K. Bhatia and D. D. Perlmutter, “Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction,” *AIChE Journal*, vol. 29, no. 1, 1983, doi: 10.1002/aic.690290111.
- [25] W. Liu *et al.*, “Structural evolution in synthetic, Ca-based sorbents for carbon capture,” *Chemical Engineering Science*, vol. 139, 2016, doi: 10.1016/j.ces.2015.09.016.
- [26] D. Mess, A. F. Sarofim, and J. P. Longwell, “Product Layer Diffusion during the Reaction of Calcium Oxide with Carbon Dioxide,” *Energy & Fuels*, vol. 13, no. 5, Sep. 1999, doi: 10.1021/ef980266f.
- [27] D. Alvarez and J. C. Abanades, “Determination of the Critical Product Layer Thickness in the Reaction of CaO with CO₂,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 15, Jul. 2005, doi: 10.1021/ie050305s.
- [28] M. E. Brown, “The Prout-Tompkins rate equation in solid-state kinetics,” *Thermochimica Acta*, vol. 300, no. 1–2, 1997, doi: 10.1016/s0040-6031(96)03119-x.
- [29] D. K. Lee, “An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 100, no. 1–3, 2004, doi: 10.1016/j.cej.2003.12.003.
- [30] S. K. Gangwal, “Regenerative Carbonate-Based Thermochemical Energy Storage System for Concentrating Solar Power, No. DOE-SouthernResearch-6535,” Durham, NC (United States), 2017.
- [31] C. Ortiz, J. M. Valverde, R. Chacartegui, and L. A. Perez-Maqueda, “Carbonation of Limestone Derived CaO for Thermochemical Energy Storage: From Kinetics to Process Integration in Concentrating Solar Plants,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, no. 5, May 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b00199.
- [32] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering O. Levenspiel*. 1999.
- [33] K. Gallucci, S. Stendardo, and P. U. Foscolo, “CO₂ capture by means of dolomite in hydrogen production from syn gas,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 12, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.03.039.
- [34] S. Stendardo and P. U. Foscolo, “Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent,” *Chemical Engineering Science*, vol. 64, no. 10, 2009, doi: 10.1016/j.ces.2009.02.009.
- [35] W. Liu, J. S. Dennis, D. S. Sultan, S. A. T. Redfern, and S. A. Scott, “An investigation of the kinetics of CO₂ uptake by a synthetic calcium based sorbent,” *Chemical Engineering Science*, vol. 69, no. 1, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.ces.2011.11.036.
- [36] Y. S. Yu *et al.*, “Modeling of the carbonation behavior of a calcium based sorbent for CO₂ capture,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 10, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.ijggc.2012.07.016.
- [37] M. H. Sedghkerdar and N. Mahinpey, “A modified grain model in studying the CO₂ capture process with a calcium-based sorbent: A semianalytical approach,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 54, no. 3, 2015, doi: 10.1021/ie503989n.
- [38] Z. Li, “General rate equation theory for gas–solid reaction kinetics and its application to CaO carbonation,” *Chemical Engineering Science*, vol. 227, 2020, doi: 10.1016/j.ces.2020.115902.

- [39] G. Grasa, R. Murillo, M. Alonso, and J. C. Abanades, "Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction," *AIChE Journal*, vol. 55, no. 5, 2009, doi: 10.1002/aic.11746.
- [40] A. Scaltsoyiannes, A. Antzaras, G. Koilaridis, and A. Lemonidou, "Towards a generalized carbonation kinetic model for CaO-based materials using a modified random pore model," *Chemical Engineering Journal*, vol. 407, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127207.
- [41] S. Stendardo and P. U. Foscolo, "Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas–solid reaction within the grains of a particulate sorbent," *Chemical Engineering Science*, vol. 64, no. 10, May 2009, doi: 10.1016/j.ces.2009.02.009.
- [42] N. Wakao and Seiichirō. Kagei, *Heat and mass transfer in packed beds*. Gordon and Breach Science Publishers, 1982. Accessed: Jun. 22, 2021. [Online]. Available: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:18057107
- [43] K. R. Bonnickson, "High Temperature Heat Contents of Aluminates of Calcium and Magnesium," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 59, no. 3, Mar. 1955, doi: 10.1021/j150525a006.
- [44] J. Szekely and J. W. Evans, "A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary," *Chemical Engineering Science*, vol. 25, no. 6, 1970, doi: 10.1016/0009-2509(70)85053-9.
- [45] R. H. Borgwardt, "Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles," *AIChE Journal*, vol. 31, no. 1, 1985, doi: 10.1002/aic.690310112.
- [46] S. K. Bhatia and D. D. Perlmutter, "A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control," *AIChE Journal*, vol. 26, no. 3, 1980, doi: 10.1002/aic.690260308.
- [47] A. Scaltsoyiannes and A. Lemonidou, "CaCO₃ decomposition for calcium-looping applications: Kinetic modeling in a fixed-bed reactor," *Chemical Engineering Science: X*, vol. 8, 2020, doi: 10.1016/j.cesx.2020.100071.

Appendice: Curriculum Vitae degli Autori

Maria Cristina Annesini è dal 2001 Professore Ordinario di Principi di Ingegneria Chimica presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dell'Università di Roma "La Sapienza".

Ingegneria dell'Università di Roma "La Sapienza" dove attualmente insegna "Fenomeni di Trasporto" per il Corso di Laurea e di "Reattori Chimici" per il Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica. Fa parte del Collegio Docenti del corso di Dottorato di Ricerca in Processi Chimici Per L'industria E Per L'ambiente e in questo ambito è stata relatore di numerosi tesi di dottorato. Fa parte della Commissione per l'Abilitazione Scientifica Nazionale per il biennio 2018-2020, relativamente al Settore Concorsuale "09/D2 - Sistemi, Metodi E Tecnologie Dell'ingegneria Chimica E Di Processo". Ha partecipato numerosi progetti di ricerca; in particolare, ha partecipato a due progetti progetto FISR relativi a processi per la produzione di idrogeno mediante reforming a conversione totale e mediante cicli termochimici alimentati a energia solare e al progetto Metisol (Ministero dell'Ambiente) sulla produzione di miscele metano-idrogeno per autotrazione mediante energia solare (coordinatore del progetto leader Centro Ricerche Fiat). Nell'ambito del progetto europeo COMETHY Compact Multifuel-Energy To Hydrogen converter (EC-7FP Collaborative Project co-funded by the Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) è stata responsabile dell'unità operativa dell'Università di Roma "La Sapienza". L'ampia attività di ricerca è documentata da oltre 150 pubblicazioni e comunicazioni a congressi, con 120 lavori recensiti su Scopus. Attualmente le principali linee di studio sono relative allo studio di processi per la produzione di idrogeno utilizzando fonti energetiche rinnovabili, alla modellazione del funzionamento di reattori a membrana e allo studio di processi biologici a due fasi per la rimozione di composti bioresistenti. In collaborazione con ENEA (Accordo di Programma con il Ministero dello Sviluppo Economico per le attività di ricerca e sviluppo di interesse generale per il sistema elettrico nazionale), nell'ambito dello sviluppo di processi per l'upgrading del biogas, ha studiato la separazione della CO₂ mediante pressure swing adsorption, formazione di idrati e assorbimento con ammine in solventi organici non acquosi.

Stefano Cerbelli, PhD in Chemical and Biochemical Engineering alla Rutgers, The State University of New Jersey - USA (2000), dal 2015 è professore associato presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente dell'Università di Roma "La Sapienza". È co-autore di 90 pubblicazioni su riviste internazionali (SCOPUS). I settori di ricerca di principale interesse sono il trasporto di materia in flussi laminari con applicazione alla separazione di particelle e colloidi su scala micro- e nanometrica, i modelli di dispersione in flussi monofase e multifase, l'applicazione delle tecniche della teoria dei sistemi dinamici alla caratterizzazione del mescolamento in flussi mono- e multifase, le reazioni catalitiche eterogenee. In particolare, nell'ambito della modellazione di processi sostenibili o basati su fonti di energie rinnovabili, ha studiato reattori a membrana per la produzione di idrogeno da reforming o da cracking di metano.

Maria Anna Murmura ha conseguito il dottorato nel 2015 con tesi dal titolo "Sustainable hydrogen production by low-temperature thermochemical cycles". Ha partecipato al progetto europeo COMETHY Compact Multifuel-Energy To Hydrogen converter (FP-7, FCH-JU); ha svolto due periodi di ricerca presso il Technion- Israel Institute of Technology nel 2014 come Visiting Student e nel 2017 come Postdoctoral Fellow. Dal 2018 è ricercatore del settore disciplinare Principi di Ingegneria Chimica presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente dell'Università di Roma "Sapienza", dove è attualmente docente del corso di Termodinamica per l'Ingegneria Chimica II. La sua attività di ricerca, documentata da 30 pubblicazioni e comunicazioni a congressi, riguarda principalmente la modellizzazione di reattori chimici, con particolare riferimento ai processi di produzione di idrogeno con cicli termochimici a ferriti miste o per reforming in reattori a membrana. In collaborazione con ENEA ha pubblicato alcuni studi sullo storage termochimico dell'energia solare.

Silvia Lo Conte, laureata con il massimo dei voti in Ingegneria Chimica nel 2019 con uno studio su un sistema termoclino di storage dell'energia, sta attualmente completando il percorso della laurea magistrale

in Ingegneria Chimica presso l'Università di Roma "Sapienza". Attualmente ha vinto una borsa di ricerca del Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente dell'Università di Roma "Sapienza" per l'implementazione di modelli per unità di accumulo termochimico di energia.

Nicola Verdone, dopo diverse esperienze in aziende attive nel campo della raffinazione e della produzione di energia, è entrato nei ruoli dell'Università nel 1992; attualmente è professore di prima fascia del settore ING-IND/25 Impianti Chimici presso l'Università degli Studi di Roma La Sapienza, dove insegna Sistemi di Controllo degli Impianti Chimici e Progettazione degli Impianti Chimici II per il corso Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica. È direttore del Dipartimento Ingegneria Chimica Materiali Ambiente. È autore di più di 100 pubblicazioni e brevetti nei settori della ricerca riguardanti principalmente la termovalorizzazione dei rifiuti solidi e la produzione di idrogeno e syngas mediante processi di pirolisi, gassificazione e reforming. Negli ultimi anni si è occupato di intensificazione di processo, mediante tecniche e modelli di fluidodinamica computazionale applicati allo studio dei flussi reattivi in geometrie rotanti (spinning disk reactor). Ha partecipato, o è stato responsabile, di numerosi progetti di ricerca a livello di facoltà, ateneo e di interesse nazionale. Svolge, inoltre, attività di consulenza tecnico-normativa in campo ambientale per conto di Aziende esterne.