



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione sperimentale dei sistemi termochimici per l'accumulo di calore in condizioni reali di pressione e temperatura e selezione del processo di sintesi ottimale

A. Spadoni, M. Lanchi, S. Sau, A. C. Tizzoni, N. Corsaro, R. Liberatore, L. Turchetti, F. Varsano, G. Giorgi, G. Napoli, R. Siviero

CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DEI SISTEMI TERMOCHIMICI PER L'ACCUMULO DI CALORE IN CONDIZIONI REALI DI PRESSIONE E TEMPERATURA E SELEZIONE DEL PROCESSO DI SINTESI OTTIMALE

Spadoni, M. Lanchi, S. Sau, A. C. Tizzoni, N. Corsaro, R. Liberatore, L. Turchetti, G. Giorgi, G. Napoli, R. Siviero TERIN-STSN-SCISF.

Varsano, SSPT-PROMAS-MATPRO

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità 2021

Obiettivo: *Tecnologie*

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

Linea di attività: *LA2.18*

Responsabile del Work Package 2: Ing. Raffaele Liberatore

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Indice

SOMMARIO	3
1 INTRODUZIONE	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 OBIETTIVI	5
2.2 MATERIALI E METODI	5
2.2.1 <i>Metodi di sintesi e caratterizzazione dei pellets</i>	5
2.2.2 <i>Test in termobilancia (TGA)</i>	6
2.2.3 <i>Test nel reattore a letto fisso del circuito test rig</i>	7
2.3 RISULTATI.....	8
2.3.1 <i>Analisi comparativa in TGA e stabilità termica</i>	9
2.3.2 <i>Analisi comparativa sul test rig</i>	12
2.3.3 <i>Confronto risultati ottenuti in TGA e nel reattore a letto fisso del test rig</i>	14
2.3.4 <i>Densità energetica di accumulo</i>	18
3 CONCLUSIONI.....	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	22

Sommario

Nel presente lavoro è stata svolta un'analisi comparativa tra il sistema reattivo per l'accumulo termochimico sintetizzato nel corso della precedenti annualità del PTR 2019-2021, costituito da CaO-mayenite in rapporto ponderale 75/25, e un secondo materiale, ottenuto caricando una frazione maggiore di CaO sul supporto, per identificare il contenuto di fase attiva ottimale che possa garantire al contempo una elevata densità di accumulo di energia e una buona stabilità chimica sotto cicli di scarica/carica termica. Il nuovo materiale è stato preparato seguendo la procedura di sintesi consolidata nelle precedenti annualità, con un caricamento di CaO su supporto inerte pari a 91.5/8.5.

I due materiali, denominati B75/25 e C91.5/8.5, sono stati preparati sotto forma di pellets e sono stati sottoposti a cicli di carbonatazione/calcinazione sia in termobilancia, sia in un reattore a letto fisso su scala di laboratorio appositamente realizzato allo scopo. L'analisi sperimentale è stata focalizzata sulla valutazione della resa della reazione di carbonatazione in diverse condizioni operative di temperatura e pressione (fino a 3 bar) e sul calcolo della effettiva densità di energia termica accumulata, oltre che sulla rilevazione della stabilità dei due materiali.

Nelle analisi in TGA, il campione B75/25 ha mostrato prestazioni migliori rispetto al C81.5/8.5, sia in termini di stabilità al ciclaggio, sia di resistenza meccanica. Riguardo alla stabilità al ciclaggio, il campione caricato con il 75% di CaO ha presentato una riduzione della conversione tra il primo e il decimo ciclo pari al 10.7% (da 0.84 a 0.75), mentre per il campione caricato con il 91.5% si è riscontrata una riduzione del 23% (da 0.81 a 0.62). Riguardo alla resistenza meccanica, il campione B75/25 non ha mostrato frammentazione dei pellets al termine del ciclaggio, diversamente dal campione C91.5/8.5. Per la densità di accumulo effettiva, i due campioni sembrano presentare prestazioni analoghe dopo 10 cicli di carica/scarica termica, con valori compresi tra 168 kWh/m³ (campione B75/25) e 176 kWh/m³ (campione C91.5/8.5). Tali valori sono certamente suscettibili di miglioramento, lavorando in condizioni operative ottimali, ma, anche tal quali, rappresentano un rilevante raggiungimento tecnico, se si considera che l'unico possibile riferimento di accumulo termico commerciale a medio-alta temperatura (<550°C) presenta una densità effettiva di accumulo termico pari a circa 90 kWh/m³ (stoccaggio a sali fusi nella configurazione a doppio serbatoio).

Riguardo alle prove svolte sul reattore a letto fisso appositamente realizzato, le condizioni operative sono state variate per investigare l'effetto della temperatura (600-700°C), della pressione parziale della CO₂ (0.15-3 atm) e della pressione totale (1-3 atm) sulla conversione del CaO e sulla temperatura del gas in uscita. Per entrambi i campioni, l'aumento della temperatura di carbonatazione, da 600°C a 700°C, porta ad un incremento della conversione e ad un aumento della velocità di reazione. In particolare, per entrambi i materiali, a 600°C il valore della conversione si attesta mediamente tra 12 e 16 (% mol/mol), mentre a 700°C si riscontrano valori superiori al 20%. Allo stesso modo, per entrambi i materiali, l'aumento della pressione parziale di CO₂ porta ad un incremento della velocità di reazione.

Occorre comunque evidenziare che la conversione ottenuta nel reattore a letto fisso risulta sempre inferiore per entrambi i materiali rispetto a quella ottenuta in TGA. Ciò può essere principalmente attribuito sia alle diverse modalità di conduzione della prova (nella TGA condizioni isoterme, nel reattore condizioni pseudo-isoterme), sia alla possibile formazione di percorsi preferenziali all'interno del letto, con la riduzione della superficie di materiale effettivamente esposta al flusso di gas. Si prevede nel futuro di revisionare il progetto del reattore, soprattutto relativamente agli aspetti di coibentazione del sistema e di impaccamento del letto, per eliminare i fattori che limitano la conversione del materiale.

1 Introduzione.

Nel presente lavoro viene descritta un'analisi comparativa sperimentale svolta tra il materiale a base di CaO-mayenite precedentemente sintetizzato e un secondo materiale, sintetizzato nell'ambito della presente attività, contenente una diversa frazione di CaO, allo scopo di individuare la formulazione ottimale del sistema reattivo ai fini dell'accumulo termochimico. In particolare, l'obiettivo dell'attività risiede nell'identificazione della frazione ottimale di CaO che soddisfi contemporaneamente il requisito di un'elevata densità di accumulo di energia e una buona stabilità termica, anche sotto ripetuti cicli di carica/scarica termica.

Nel corso del primo anno di attività [1], la coppia reattiva CaO-mayenite/CaCO₃ è stata selezionata come sistema promettente ai fini dell'accumulo termochimico. Basandosi su analisi termogravimetriche svolte in TGA, è stato ottimizzato un primo metodo di sintesi della polvere, fondato sulla tecnica di impregnazione della fase attiva di CaO sul supporto di mayenite, in una frazione ponderale di CaO/mayenite rispettivamente di 75/25. Le prove effettuate hanno rivelato l'effetto positivo dell'utilizzo di una frazione inerte di mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) nel materiale reattivo, sia in termini di riduzione della sinterizzazione che di incremento della resa della reazione di carbonatazione, a cui si associa il rilascio di calore ad alta temperatura. Il materiale ottenuto ha anche mostrato una buona tendenza al processo di agglomerazione, come riportato nel corso del secondo anno di attività [2], rendendo agevole la pellettizzazione del materiale sotto forma di sfere di diametro compreso tra 0.5 e 1.5 mm, ottenute grazie al processo di sferonizzazione-pellettizzazione, da utilizzarsi come riempimento in un reattore a letto fisso appositamente realizzato. Tale reattore è stato integrato in un circuito sperimentale opportunamente strumentato e messo in opera (Figura 1), con lo scopo di caratterizzare il materiale reattivo in condizioni reali di temperatura e di pressione. In particolare, l'impianto è stato progettato per lavorare fino a 950°C e a 8 bar. Il riempimento del letto fisso è stato attivato in situ ad una temperatura di 900°C, in flusso d'azoto. Sempre nel corso della precedente annualità sono state svolte alcune prove preliminari, in condizioni pseudo-isoterme e adiabatiche, in cui la carbonatazione è avvenuta a 600°C e 700°C e la decarbonatazione a 850°C. Nel corso delle prove è stato effettivamente rilevato l'incremento di temperatura del sistema reattivo in corrispondenza della fase veloce (fast step) della carbonatazione, che genera un rapido rilascio di calore. Nelle condizioni operative testate è stato rilevato un incremento di temperatura del letto fisso fino a 130°C. La conversione massima di carbonatazione registrata a fine prova nel corso della campagna sperimentale preliminare è stata pari al 24%, corrispondente ad una quantità di CO₂ assorbita di 141 mgCO₂/g di sorbente dry.

Sulla base di questi risultati, al fine di incrementare la resa di conversione della fase veloce della carbonatazione e aumentare la quantità di energia termica recuperata dal sistema reattivo, nell'ambito della presente attività è stato sintetizzato un nuovo batch di materiale, contenente una maggiore quantità di CaO su matrice inerte. Il nuovo materiale è stato preparato adottando la stessa tecnica di sintesi dei precedenti batch, ma depositando una frazione ponderale su supporto inerte pari a 91.5/8.5. Le proprietà dei due sistemi reattivi, realizzati sotto forma di pellets, sono state caratterizzate sia in TGA che nel reattore su scala di laboratorio precedentemente menzionato. In particolare, in TGA è stata verificata sia la stabilità termica dei pellets al ciclaggio, sia la densità di accumulo energetico, in linea con gli obiettivi prefissati. Parallelamente, sull'impianto in scala laboratorio sono state rilevate le prestazioni dei due materiali in condizioni realistiche di temperatura e pressione.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati.

Le attività del presente lavoro sono state incentrate su un'analisi comparativa tra il materiale preparato, caratterizzato e testato nel reattore a letto fisso delle precedenti annualità e un secondo materiale ottenuto secondo la stessa tecnica di sintesi ma con un diverso contenuto di fase reattiva (CaO).

Dalla letteratura scientifica sulle tecnologie di cattura della CO₂ [3-4-5-6-7], si evince come la frazione di fase reattiva/fase inerte, costituita rispettivamente da CaO/Mayenite, influenzi la conversione massima della reazione di carbonatazione e la ciclabilità del materiale. In linea generale, si può affermare che l'utilizzo di una maggiore quantità di CaO su mayenite è sicuramente vantaggioso in termini economici, considerato che il CaO ha un costo notevolmente inferiore rispetto alla mayenite. Inoltre, da un punto di vista tecnico [8-9-10], si può osservare che, benché la fase inerte di mayenite introdotta svolga un ruolo importante nel rallentare l'effetto di sinterizzazione del CaO indotto dalle alte temperature in gioco, al contempo l'utilizzo della mayenite contribuisce negativamente sul valore finale della densità energetica di accumulo, sia perché la mayenite ha una densità apparente minore rispetto al CaO, sia perché la fase attiva di CaO è ponderalmente inferiore.

Sulla base di tali considerazioni, si è ritenuto importante esplorare le potenzialità di materiali con una elevata frazione ponderale di CaO ai fini dell'accumulo termochimico. Pertanto, nel presente lavoro è stato sintetizzato un nuovo batch di materiale con una frazione ponderale di CaO/mayenite pari a 91.5/8.5.

2.1 Obiettivi.

L'obiettivo del presente lavoro è l'individuazione della frazione ottimale di materiale reattivo su supporto inerte per ottenere al contempo un'elevata densità di accumulo di energia e una buona stabilità, anche sotto ripetuti cicli di carica/scarica termica. A questo scopo è stata effettuata un'analisi comparativa su due materiali con frazioni di CaO/mayenite diverse pari a 75/25 (studiato nelle precedenti annualità) e 91.5/8.5, sotto forma di polveri pellettizzate sferiche di diametro compreso tra 0.5 e 1.5 mm. Lo studio sperimentale è stato svolto sia attraverso un'analisi termogravimetrica (campioni di circa 50 mg), sia attraverso un reattore a letto fisso su scala di laboratorio (campioni di circa 15 g). In particolare, riguardo alla TGA, l'analisi è stata focalizzata sulla verifica della stabilità termica su 10 cicli e sull'individuazione della densità energetica di accumulo al 10° ciclo. Per quanto riguarda i test condotti sul reattore a letto fisso (Figura 1), realizzato nel corso della seconda annualità del PTR 2019-2021, sono state confrontate le rese di conversione della carbonatazione e gli innalzamenti di temperatura registrati sul letto fisso.

2.2 Materiali e metodi.

2.2.1 Metodi di sintesi e caratterizzazione dei pellets.

La polvere con una frazione ponderale di CaO/mayenite pari a 91.5/8.5 è stata preparata secondo lo schema di sintesi già ottimizzato nel corso della prima annualità (LA 2.3) [1], denominato metodo B. In particolare, è stata applicata la tecnica di impregnazione-calcinazione; tale tecnica prevede due step di sintesi: il primo è la preparazione e calcinazione della mayenite, mentre il secondo step consiste nell'impregnazione con ossido di calcio della mayenite ottenuta nella prima fase, che funge da supporto inerte. Per preparare 1.25 g di mayenite, vengono pesati 4.7326 g di Al(NO₃)₃·9H₂O e 0.6066 g di CaO, che corrispondono alle quantità stechiometriche per ottenere 12CaO·7Al₂O₃. Il tutto viene successivamente trasferito in una beuta, omogeneizzato con 11 mL di alcool isopropilico e 83 mL di acqua deionizzata a 70°C per un'ora. Il solvente viene allontanato portando la beuta a 150°C per circa due ore; successivamente il campione è trasferito in un crogiolo e posto in muffola a 300°C (velocità di riscaldamento applicata 5°C/min) per un'ora, poi a 500°C (velocità di riscaldamento applicata 5°C/min) per eliminare i nitrati come NO_x per un'ora, ed infine calcinato a 1000°C (velocità di riscaldamento applicata 5°C/min) per un'ora. In

ultimo il campione viene triturato in un mortaio di giada e ridotto a polvere fine. A questo punto, vengono pesati 0.5 g del campione di mayenite calcinata, a cui sono addizionati 1.5 g di CaO, 4.4 ml di isopropanolo, e 33.2 ml di H₂O deionizzata. La miscela così composta viene posta sotto agitazione su piastra riscaldante, sempre nelle condizioni di temperatura sopra descritte. Dopo aver eliminato il solvente, il materiale viene portato a secchezza, e viene effettuata la calcinazione, rispettando la procedura già descritta.

La polvere con una frazione ponderale di CaO/mayenite pari a 91.5/8.5 è stata preparata secondo lo schema di sintesi precedente, ma nella fase di impregnazione sono state impiegate frazioni ponderali diverse. In particolare, una volta ottenuti 1.25 g di mayenite calcinata seguendo la procedura precedentemente descritta, ne vengono pesati 0.14 g, a cui vengono addizionati 1.5 g di CaO, 4.4 ml di isopropanolo, e 33.2 ml di H₂O deionizzata. La miscela così composta viene posta sotto agitazione su piastra riscaldante, sempre nelle condizioni di temperatura sopra descritte. Dopo aver eliminato il solvente, il materiale viene portato a secchezza, e viene effettuata la calcinazione, rispettando la procedura sopra descritta.

Entrambe le polveri sono state in seguito pellettizzate secondo la tecnica di estrusione-sferonizzazione descritta nel report della seconda annualità [2], ottenendo sfere di diametro compreso tra 0.5 e 1.5 mm. I campioni ottenuti sono stati denominati B75/25 e C91.5/8.5

La densità apparente della polvere è stata determinata su campioni ottenuti da vari batch di preparazione. Il risultato ottenuto è stato espresso come la media di 5 repliche. In particolare, è stata pesata una quantità di campione pari a circa 1.5 (± 0.0001) grammi ed il volume occupato dalla polvere è stato misurato in un cilindro graduato (± 0.1 mL). La densità apparente è stata misurata con assestamento (ISO 787/11), ossia rilevando il volume ottenuto dopo l'assestamento della polvere o dei pellets (50 "taps") fino a raggiungere un volume costante.

La densità di accumulo di energia S_d , intesa come energia rilasciata "efficace" per unità di volume del materiale, è stata determinata a partire dall'individuazione della resa di conversione X_{CaO} ottenuta al termine del *fast step* della reazione di carbonatazione. Difatti, non tutto il calore generato dalla reazione di carbonatazione può essere utilizzato ai fini dell'accumulo termochimico, ma solo la quota parte rilasciata ad alta velocità, ossia in corrispondenza del fast step della carbonatazione. La restante quota parte, essendo associata ad una cinetica più lenta di reazione, non produce un effetto esotermico sensibile e, pertanto, sfruttabile ai fini dell'accumulo termochimico. La densità di accumulo di energia può essere pertanto calcolata attraverso la seguente relazione:

$$S_d = X_{CaO} \cdot \rho \cdot \Delta H_r \cdot x_{CaO} \cdot \frac{1}{PM_{CaO}} \quad \text{eq. 1}$$

dove :

ΔH_r , è l'entalpia di reazione (kJ/mol);

ρ , è la densità apparente del materiale (CaO e mayenite) (g/cm³);

x_{CaO} è la frazione ponderale iniziale di CaO presente nel volume considerato (%_{w/w});

PM_{CaO} è il peso molecolare del CaO, pari a 56 g/mol;

X_{CaO} , è la conversione di CaO in CaCO₃ (in %_{mol/mol}), espressa secondo la formula CaO conversion:

$$CaO \text{ conversion} = \frac{(m_{carbonated} - m_{dry}) \cdot PM_{CaO} \cdot 100}{m_{dry} \cdot x_{CaO} \cdot PM_{CO_2}} \quad \text{eq.2}$$

- $m_{carbonated}$, è la massa del campione al termine del fast step di carbonatazione;
- m_{dry} , è la massa del campione a seguito del trattamento in TGA a 900°C per 60 minuti in flusso di azoto o del campione di pellets dopo attivazione a 900°C nel reattore a letto fisso;
- PM_{CO_2} , è il peso molecolare di CO₂, pari a 44 g/mol;

2.2.2 Test in termobilancia (TGA)

I test di conversione del materiale in carbonatazione/calcinazione sono stati effettuati sottoponendo i campioni a cicli ripetuti di riscaldamento e raffreddamento in termobilancia, in cui viene registrata la variazione di peso del campione durante le fasi reattive. In particolare, è stata utilizzata una termobilancia TGA/DSC Mettler Toledo equipaggiata con flussimetri Bronkhorst per il settaggio delle portate di gas in ingresso al sistema. Si è scelto di operare la reazione di calcinazione in flusso di azoto (50 mL/min) a 900 °C, mentre lo step di carbonatazione è stato condotto a pressione unitaria di CO₂ puro (50 mL/min). Per i test sono stati impiegati crogioli di allumina, caricati con circa 45 mg di campione, costituito da pellets sferiche; in ciascuna prova il campione è stato pretrattato a 900°C in flusso di azoto per un'ora, direttamente in termobilancia, al fine di ottenere un materiale perfettamente disidratato e privato della CO₂ atmosferica eventualmente assorbita. Le rampe di raffreddamento e di riscaldamento sono state eseguite ad una velocità di 50°C/min. I cicli di carica termica (rilascio della CO₂)/scarica termica (assorbimento della CO₂) sono stati eseguiti secondo le seguenti modalità:

- Carbonatazione: durata pari a 20 minuti, temperatura pari a 700°C.
- Calcinazione: durata pari a 10 minuti, temperatura pari a 900°C.

2.2.3 Test nel reattore a letto fisso del circuito test rig.

Per quanto riguarda l'analisi comparativa della carbonatazione effettuata nel reattore a letto fisso integrato nel circuito sperimentale descritto in [2], i test sono stati eseguiti alle temperature di 600°C e 700°C, mentre la pressione parziale di CO₂, pCO₂, è stata variata tra 0.15 e 0.45 bar. La pressione totale è stata variata tra 1 e 3 bar a 700°C. Le caratteristiche operative dell'impianto e le prove preliminari svolte su di esso sono riportate in [2].

Le prove di carbonatazione sono state svolte tutte in condizioni pseudo-isoterme, ossia mantenendo la temperatura del forno in cui è alloggiato il reattore a una temperatura minima costante, al fine di compensare le perdite termiche rilevate verso l'esterno.

I dati di temperatura del circuito, di pressione, dei flussi di CO₂ e N₂ alimentati (in NmL/min) e del flusso totale in uscita F_OUT (espresso in g/h) sono stati acquisiti tramite il software LABVIEW. La temperatura nel letto fisso è stata monitorata attraverso tre termocoppie, localizzate in alto, al centro e in basso, denominate T_top bed, T_middle bed e T_bottom bed. La temperatura del flusso gassoso uscente dal reattore è stata denominata T_out. Il flusso gassoso totale in ingresso nel reattore è stato denominato F_IN ed è stato espresso in g/h, convertendo i valori espressi in NmL/min acquisiti dai mass flow controller di azoto e di CO₂, tenendo conto delle condizioni operative della prova. Il flusso gassoso in uscita F_OUT è stato ricavato dalla lettura del misuratore massico ad effetto Coriolis.

Le prove si svolgono in tre fasi, come è possibile osservare nel grafico di Figura 2, in cui si riporta a titolo di esempio una prova effettuata a 700°C, in flusso gassoso di CO₂ pura e ad una pressione totale di 1 bar:

- la prima fase consiste nel riscaldamento in flusso di azoto del letto fino alla temperatura target di 600°C o di 700°C;
- la seconda fase consiste nella reazione di carbonatazione del letto in flusso di CO₂ (se al 100% si chiude l'alimentazione di azoto): il flusso gassoso attraversa il letto fisso e reagisce con il CaO. Inizialmente la reazione avviene molto velocemente e con sviluppo di calore ed il misuratore massico ad effetto Coriolis non rileva flusso di CO₂ in uscita dal reattore, a riprova del fatto che tutta la CO₂ alimentata al reattore reagisce a contatto con il letto solido. Terminata la fase veloce (fast step) della reazione di carbonatazione, il misuratore massico Coriolis inizia a rilevare il flusso di CO₂ non reagita, che cresce gradualmente fino ad eguagliare il flusso di CO₂ in ingresso al reattore. Dopo circa 10 minuti dal raggiungimento di questa condizione, a cui corrisponde il termine della reazione di carbonatazione, si interrompe l'alimentazione di CO₂.
- la terza fase consiste nella decarbonatazione (calcinazione) del letto a 850°C in flusso di azoto. Tale fase si considera conclusa quando la portata totale in uscita rilevata dal misuratore massico ad effetto Coriolis eguaglia la portata di N₂ alimentato al reattore.

La massa totale di CO₂ assorbita durante tutta la prova, denominata CO₂ uptake, viene determinata come integrale della differenza tra la portata di CO₂ alimentata al reattore e quella rilevata dal misuratore

Coriolis; l'integrale si ottiene graficando l'andamento nel tempo della portata di CO₂ assorbita, e calcolando l'area sottesa tramite il software MATLAB.



Figura 1. Particolare dell'impianto di carbonatazione/decarbonatazione in scala laboratorio.

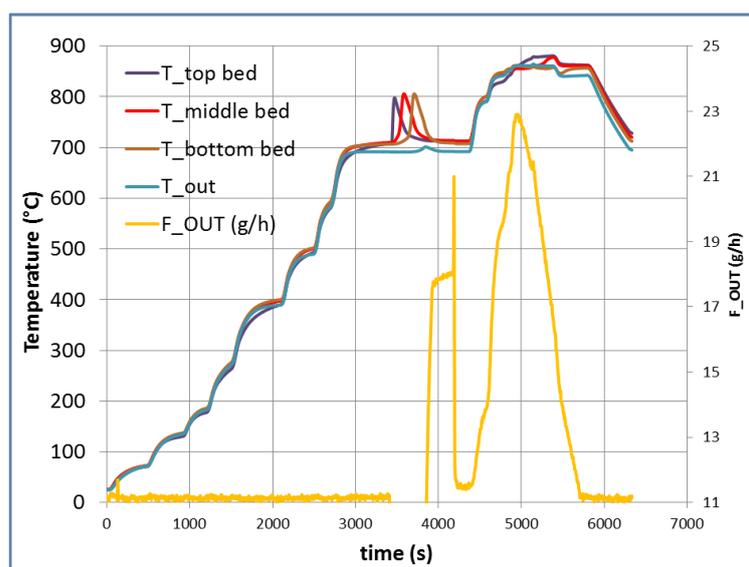


Figura 2. Esempio di prova svolta nel test-rig in condizioni pseudo-isoterme (prova P1_C): sono riconoscibili le fasi di riscaldamento fino a 700°C, carbonatazione e decarbonatazione a 850°C.

2.3 Risultati.

2.3.1 Analisi comparativa in TGA e stabilità termica.

I campioni B75/25 e C91.5/8.5 sono stati sottoposti a 10 cicli di carbonatazione/calcinazione, mantenendo la carbonatazione per 20 minuti a 700°C e la calcinazione per 10 minuti a 900°C, al fine di valutare la stabilità nel tempo dei materiali sintetizzati. Tali condizioni di calcinazione sono molto severe, ma si è preferito mantenere le condizioni di calcinazione individuate nel corso delle precedenti annualità per consentire un confronto omogeneo dei risultati; inoltre, il materiale è stato intenzionalmente sottoposto a condizioni di testing più conservative per ottenere risultati affidabili. In Figura 3.b) è riportato l'andamento della quantità di CO₂ assorbita per grammo di campione dry in funzione del tempo, mentre in Figura 3.a) è riportato l'andamento della conversione di reazione. E' possibile notare che, per il campione C91.5/8.5, nei primi cicli la quantità assorbita di CO₂ è più elevata rispetto al campione B75/25 e ciò è attribuibile alla maggiore quantità di fase attiva di CaO caricato. Tuttavia, è possibile notare che al 10° ciclo, i valori tra i due campioni sono allineati. Ciò è probabilmente ascrivibile ad una minore stabilità termica del materiale C91.5/8.5, che tende a sinterizzare con il procedere delle prove. Per il materiale C91.5/8.5, la quantità di matrice inerte utilizzata sembra non essere sufficiente a mitigare l'effetto della sinterizzazione dovuta all'accrescimento dei grani di CaO, come avviene invece nel materiale B75/25, in cui la frazione di mayenite risulta idonea a stabilizzare le prestazioni del sistema reattivo. Il comportamento del campione C91.5/8.5 sembra assimilabile a quello del CaO puro, che, come noto, già dopo il primo ciclo manifesta una veloce disattivazione del materiale. Questi risultati sono consistenti con altri studi riportati in letteratura, in cui si evidenzia che all'aumentare della frazione ponderale di CaO su matrice inerte si ottiene un maggior assorbimento della CO₂ ma una minore stabilità del materiale a causa di un precoce effetto di sinterizzazione, come riportato da Martavaltzi [11]; quest'ultimo ha studiato la stabilità di sistemi reattivi con frazioni di CaO/mayenite pari a 85/15, 75/25, 65/35 a valle di un ripetuto ciclaggio (45 cicli) (temperatura di carbonatazione :690°C –temperatura di calcinazione 850°C per 5 minuti).

Per quanto riguarda la conversione della reazione di carbonatazione, si può notare che il valore registrato al 10° ciclo è pari a 75%, se si prende in considerazione il valore a fine ciclo. Per il campione B75/25 si riscontra un ottimo accordo con i dati ottenuti per le polveri, presentati nell'ambito del report relativo alla prima annualità [1].

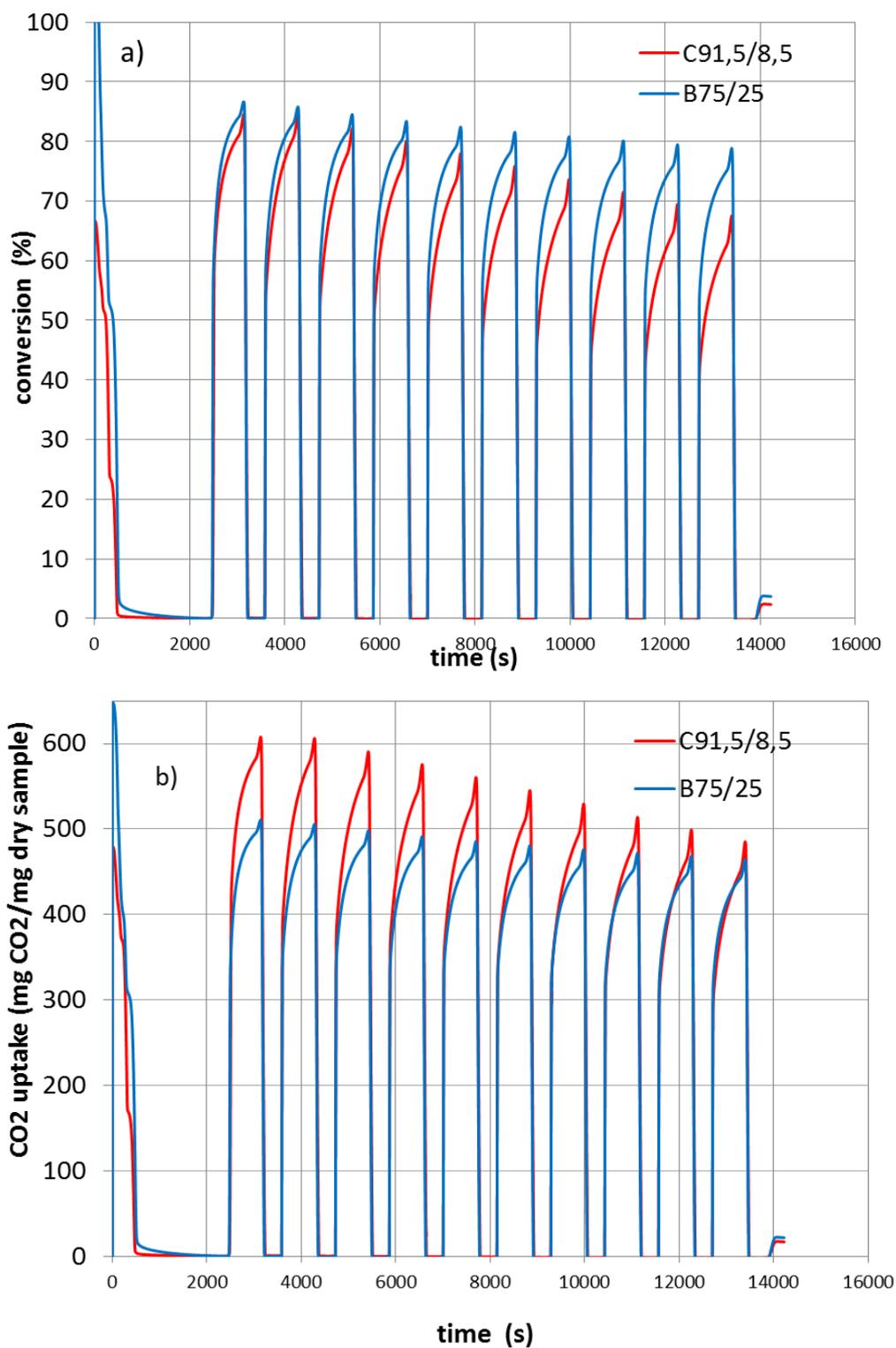


Figura 3. Cicli di carbonatazione (700°C-1 bar)/decarbonatazione (900°C-1 bar) in TGA. a) Andamento nel tempo della conversione (% mol/mol) della reazione di carbonatazione; b) andamento nel tempo della CO₂ uptake

Per la determinazione della densità di accumulo di energia, come precedentemente menzionato, si prendono in considerazione i valori di conversione corrispondenti alla fine del *fast step* della carbonatazione, poiché l'effetto esotermico sensibile della reazione ha luogo solo nel *fast carbonation step*, com'è visibile dal grafico di Figura 4 per la misure effettuate in TGA; analogamente, le prove effettuate nel reattore a letto fisso [2] nel corso della seconda annualità, hanno evidenziato che solo durante il *fast carbonation step* è possibile rilevare l'aumento della temperatura del letto fisso.

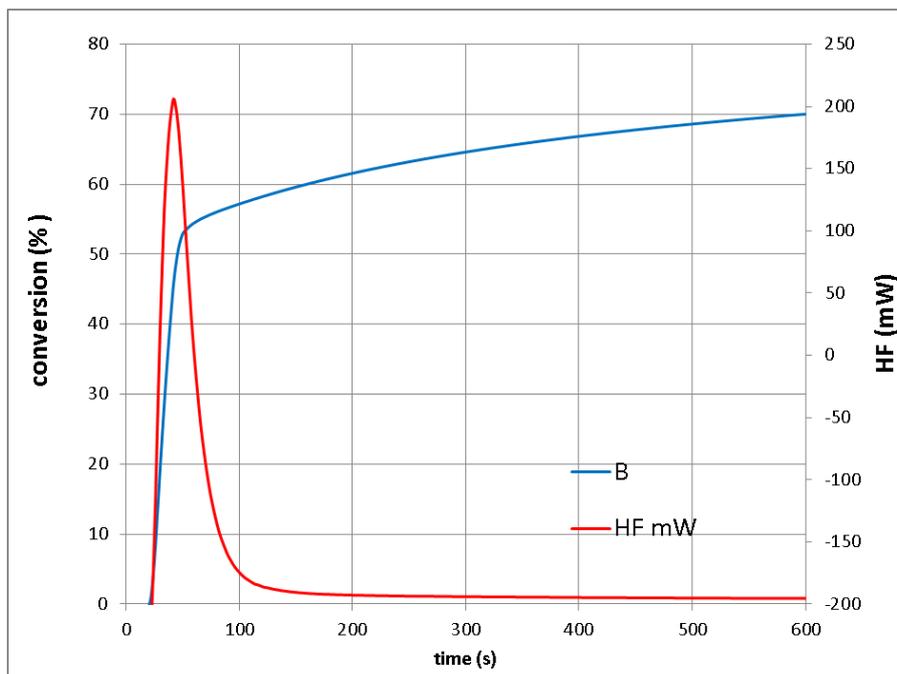


Figura 4. Profilo della conversione (% mol/mol) e del rilascio di calore in TGA

In Figura 5 si riportano le dimensioni delle sfere prima e dopo il ciclaggio termochimico per valutarne l'effetto macroscopico sulle caratteristiche geometriche e dimensionali delle pellets sferiche. In particolare, in Tabella 1 si evidenzia la dimensione del diametro medio dei pellets. È possibile notare che per entrambi i campioni si ha una riduzione del diametro medio dei pellets, ma nel caso del campione C91.5/8.5 la diminuzione è più marcata; inoltre nel caso del campione C91.5/8.5 si osserva la frammentazione di una pellet, e ciò rende il materiale poco idoneo all'impiego in un reattore a letto fisso. La riduzione del diametro medio è riconducibile al fatto che il materiale tende a compattarsi per effetto della sinterizzazione, a conferma dei risultati ottenuti nelle prove di stabilità termica.

Tabella 1. Dimensioni del diametro delle pellets prima e dopo.

Tipo campione	d_{prima} (mm)	d_{dopo} (mm)
B75/25	1.52	1.38 (-9%)
C91.5/8.5	1.44	1.27 (-12%)

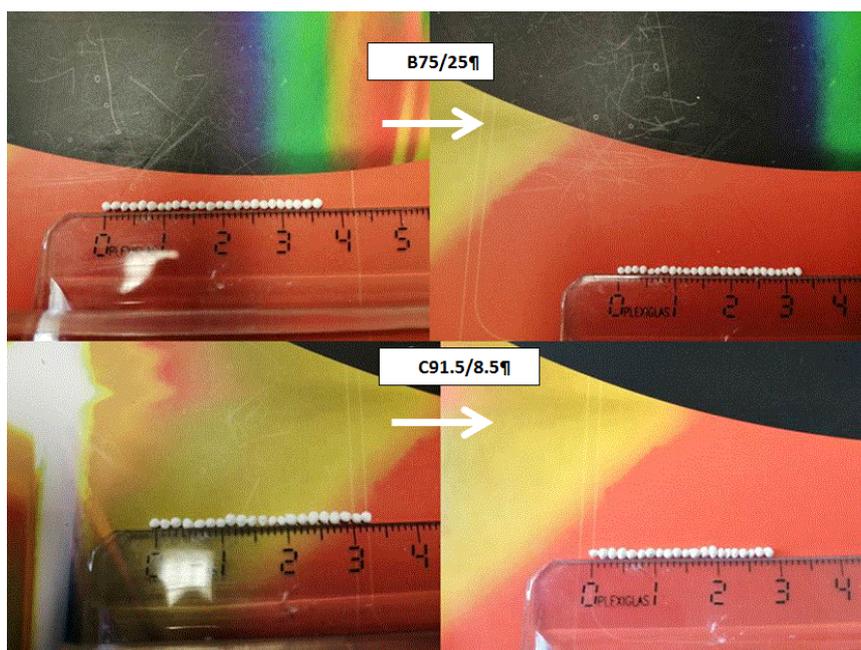


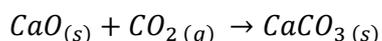
Figura 5. Determinazione del diametro medio dei pellets prima e dopo il ciclaggio termochimico in TGA.

2.3.2 Analisi comparativa sul test rig.

Sul reattore a letto fisso precedentemente menzionato sono state eseguite complessivamente un numero di 12 prove (Tabella 2), suddivise in 6 prove per il campione B75/25 e 6 prove per il campione C91.5/8.5. Per entrambi i campioni, le condizioni operative sono state variate per investigare l'effetto della temperatura, della pressione parziale e della pressione totale della CO_2 sulla conversione del CaO e sulla temperatura del gas in uscita.

L'andamento della conversione della carbonatazione in funzione del tempo è riportato in Figura 6 per il campione B75/25 (P1B-P6B), e in Figura 7 per il campione C91.5/8.5 (P1C-P6C).

Come precedentemente menzionato [1]-[2], la reazione di carbonatazione avviene velocemente in una prima fase (*fast step reaction*), in cui si ha la reazione diretta tra la fase attiva CaO e la CO_2 e si ottiene la maggior parte dell'assorbimento della CO_2 e del rilascio del calore. Durante la fase successiva (*slow step reaction*), la carbonatazione rallenta a causa della formazione di strati barriera di $CaCO_3$ e la velocità di reazione risulta controllata dalla diffusione del gas nel solido piuttosto che dalla cinetica intrinseca.



Ad una prima analisi, si può notare che entrambi i campioni mostrano un comportamento simile in risposta alla variazione delle condizioni operative. L'aumento della temperatura di carbonatazione, da 600°C a 700°C, porta ad un incremento della conversione e ad un aumento della velocità di reazione (pendenza della retta relativa al fast step carbonation). Per entrambi i campioni, a 600°C, il valore della conversione si attesta mediamente tra 12 e 16 (% mol/mol), mentre a 700°C si riscontrano valori superiori al 20%. Allo stesso modo, per entrambi i materiali, l'aumento della pressione parziale di CO_2 dal 15 al 45 (%vol/vol), mantenendo la temperatura minima a 600°C, porta ad un incremento della velocità di reazione ed al raggiungimento più rapido del punto di transizione dal regime di *fast carbonation* al regime di *slow carbonation*; in questo caso la conversione a plateau si attesta ad un valore mediamente compreso tra 12 e 16%. Per quanto riguarda l'effetto della pressione totale, a 700°C, si nota un aumento sensibile della velocità di reazione per entrambi i campioni passando da 1 bar a pressioni superiori, ma ciò non si osserva sensibilmente quando si passa da 2 a 3 bar.

Tabella 2. Sampling chart delle prove effettuate sul test rig e risultati.

units	F_tot NmL/min	pCO2 %	T °C	P bar	I_top			I_middle			I_bottom			I_out			Fast step carbonation		Total CO2 uptake	
					Tin	Tmax	ΔT	Tin	Tmax	ΔT	Tin	Tmax	ΔT	Tin	Tmax	ΔT	Conversion	Δt	Conversion	Δt
P1B	150	100	700	1	714	796	82	717	807	90	715	805	90	699	706	7	14	189	1.3	23.7
P2B	250	100	700	2	711	812	101	716	841	125	715	842	127	699	709	10	16	112	1.3	23.8
P3B	250	100	700	3	723	822	99	720	853	133	714	853	139	698	710	12	19	126	1.7	30
P4B	150	15	600	1	613	642	29	613	637	24	613	629	16	590	591.5	1.5	12	842	1.3	23
P5B	150	30	600	1	618	669	51	618	669	51	612	662	50	595	600	5	13	546	1.0	17
P6B	150	45	600	1	602	678	76	605	680	75	602	673	71	585	591	6	12	294	0.9	15
P1C	150	100	700	1	709	798	89	710	805	95	706	805	99	691	701	10	26.7	385	2.2	30.3
P2C	250	100	700	2	722	832	110	716	842	126	708	840	132	692	705	13	23.9	205	2.4	32.9
P3C	250	100	700	3	711	841	130	711	860	149	707	859	152	691	705	14	24.7	215	2.2	30
P4C	150	15	600	1	613	641	28	613	636	23	607	628	21	591	592	1	15.9	1631	1.3	18
P5C	150	30	600	1	612	662	50	609	659	50	604	652	48	588	593	5	14.5	725	1.1	16.2
P6C	150	45	600	1	618	693	75	614	680	66	608	668	60	593	597	4	11.3	360	0.9	12.6

Per un'analisi comparativa più chiara tra i due campioni, si confronta in un diagramma a barre (Figura 8) l'incremento di temperatura della zona centrale del letto solido ($\Delta T_{middle\ bed}$) e la conversione della reazione di carbonatazione al termine del fast step (Figura 9), che costituiscono i parametri più significativi per la valutazione del calore rilasciato, e quindi delle capacità di accumulo termochimico del sistema CaO-Mayenite/CaCO₃. E' possibile notare che l'incremento della temperatura ΔT_{middle} non è significativamente diverso per i due campioni, e per entrambi l'incremento maggiore, pari a 133°C per B75/25 e 149°C per C91.5/8.5, si riscontra in corrispondenza della prova P3 (temperatura di 700°C, pressione totale di 3 bar e CO₂ pura). Per quanto riguarda la conversione al termine del fast step, si nota che il campione C91.5/8.5 mostra per le prove P1-P5 valori maggiori rispetto al campione B75/25, diversamente da quanto riscontrato per i due campioni in TGA; ciò può essere verosimilmente attribuito al fatto che sul campione C91.5/8.5 è stato effettuato un numero di cicli termochimici inferiore rispetto al campione B, che, come precedentemente evidenziato, mostra una stabilità maggiore nel corso del tempo, anche dopo 10 cicli in TGA. Ciò è suffragato anche dal valore eccezionalmente alto di conversione nella prova P1C, che corrisponde alla prima prova eseguita a valle della fase di attivazione a 900°C: il materiale ha infatti a disposizione tutti i siti attivi per la carbonatazione e non è ancora stato soggetto alla progressiva sinterizzazione associata alla calcinazione a 850°C.

In Figura 10 si riporta, per i due campioni, l'andamento dell'incremento delle temperature ΔT per le termocoppie T_{middle} e T_{bottom} in funzione della pressione parziale di CO₂, p_{CO_2} , indipendentemente dalla temperatura di reazione. Nella stessa figura si riportano l'andamento della *fast step conversion* in funzione della p_{CO_2} . Dalla Figura si può evincere come la velocità di reazione del fast step abbia una dipendenza pressochè lineare con la pressione parziale di CO₂; diversamente, l'incremento di temperatura del letto sembra avere una dipendenza logaritmica dalla pressione parziale. Ciò significa che per ottenere un incremento significativo della temperatura del letto e, conseguentemente, della temperatura della fase gassosa a contatto con il letto solido, non è vantaggioso incrementare la pressione oltre i 3 bar.

2.3.3 Confronto risultati ottenuti in TGA e nel reattore a letto fisso del test rig.

Al fine di confrontare le prestazioni del materiale nelle diverse configurazioni di testing considerate (termobilancia e reattore a letto fisso), che differiscono principalmente per le quantità di materiale utilizzato (30 mg in TGA e circa 10 g nel reattore) e per le modalità di trasporto/trasferimento del calore, in Figura 11 è riportato l'andamento della conversione della reazione di carbonatazione per entrambi i campioni in due prove condotte in termobilancia e nel reattore utilizzando le medesime condizioni operative di temperatura, pressione e concentrazione. In particolare, la temperatura di carbonatazione è pari a 700°C, la pressione totale è di 1 bar e viene alimentata CO₂ pura. Le velocità spaziali del gas invece sono differenti: nel caso della TGA si lavora con un flusso di 50 NmL/min di CO₂ per circa 30 mg di materiale pellettizzato, mentre nel reattore si flussano 150 NmL/min per circa 10 g di riempimento.

Dalla Figura è possibile notare che la conversione nel reattore a letto fisso risulta inferiore per entrambi i materiali rispetto alla TGA. Ciò può essere attribuito a diversi fattori quali: i) modalità di conduzione della prova (nella TGA condizioni isoterme, nel reattore condizioni pseudo-isoterme, ossia con temperatura minima fissa ma con temperatura massima variabile, dipendentemente dalla quantità di calore rilasciata dalla reazione); ii) possibili formazioni di percorsi preferenziali all'interno del letto, con la riduzione della superficie di materiale effettivamente esposta al flusso di gas; iii) trasferimento e trasporto del calore nel letto impaccato meno efficiente rispetto alla TGA, che opera con quantità di materiale inferiori.

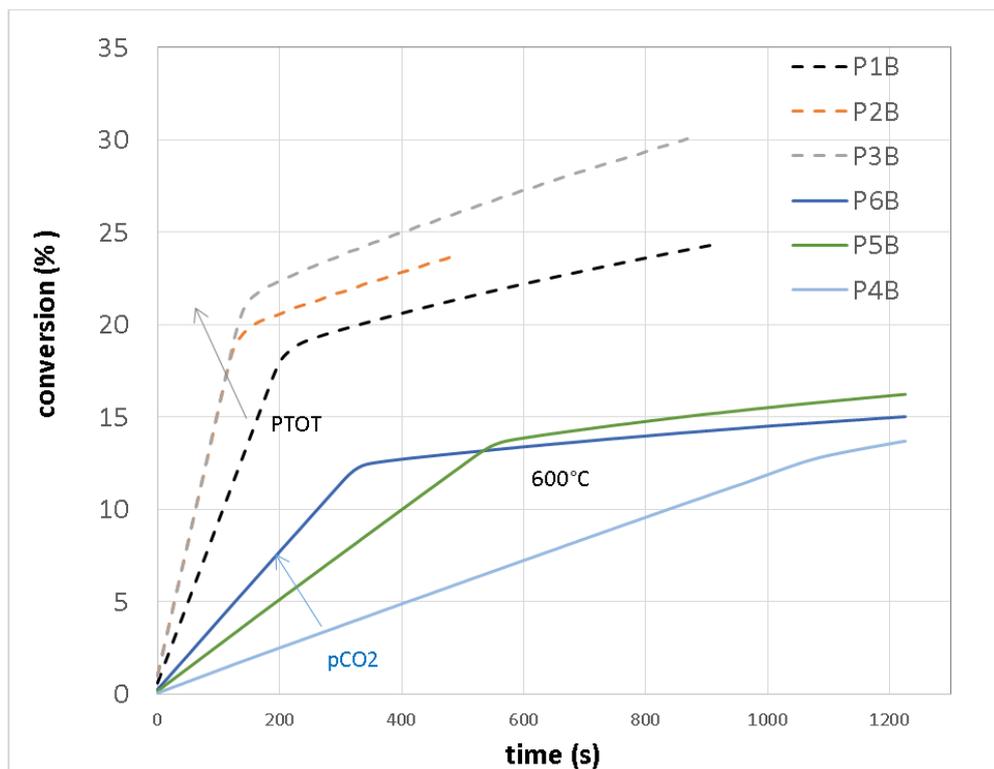


Figura 6. Andamento della conversione della carbonatazione (% mol/mol) per P1, P2, P3 (700°C, 1/2/3 bar e 100% vol/vol CO₂) e P4, P5, P6 (600°C, 15/30/45% vol/vol, 1 bar) per il campione B75/25.

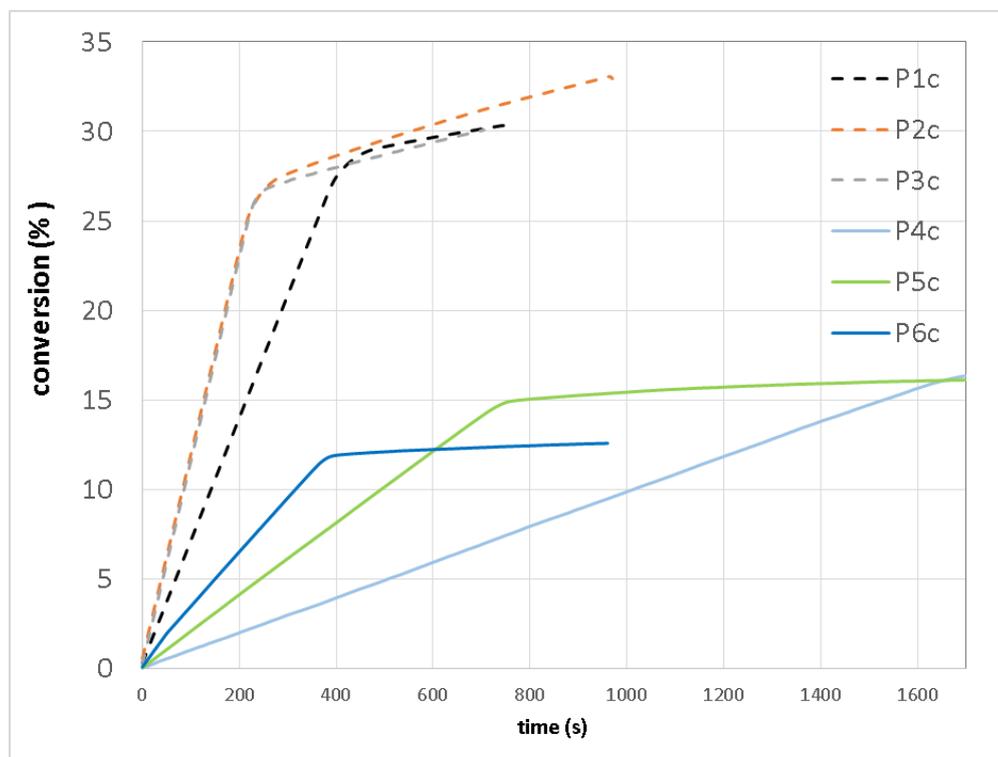


Figura 7. Andamento della conversione della carbonatazione (% mol/mol) per P1, P2, P3 (700°C, 1/2/3 bar e 100% vol/vol CO₂) e P4, P5, P6 (600°C, 15/30/45% vol/vol, 1 bar) per il campione C91.5/8.5.

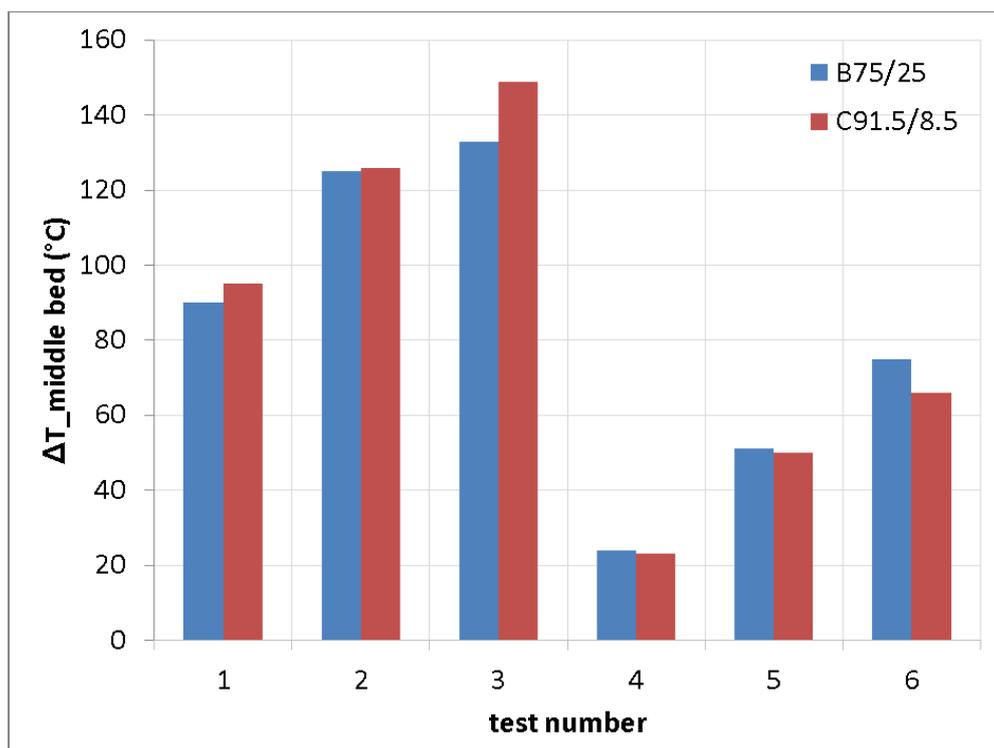


Figura 8. Confronto dell'incremento di temperatura in corrispondenza della zona centrale del letto solido per il campione B75/25 e per il campione C91.5/8.5.

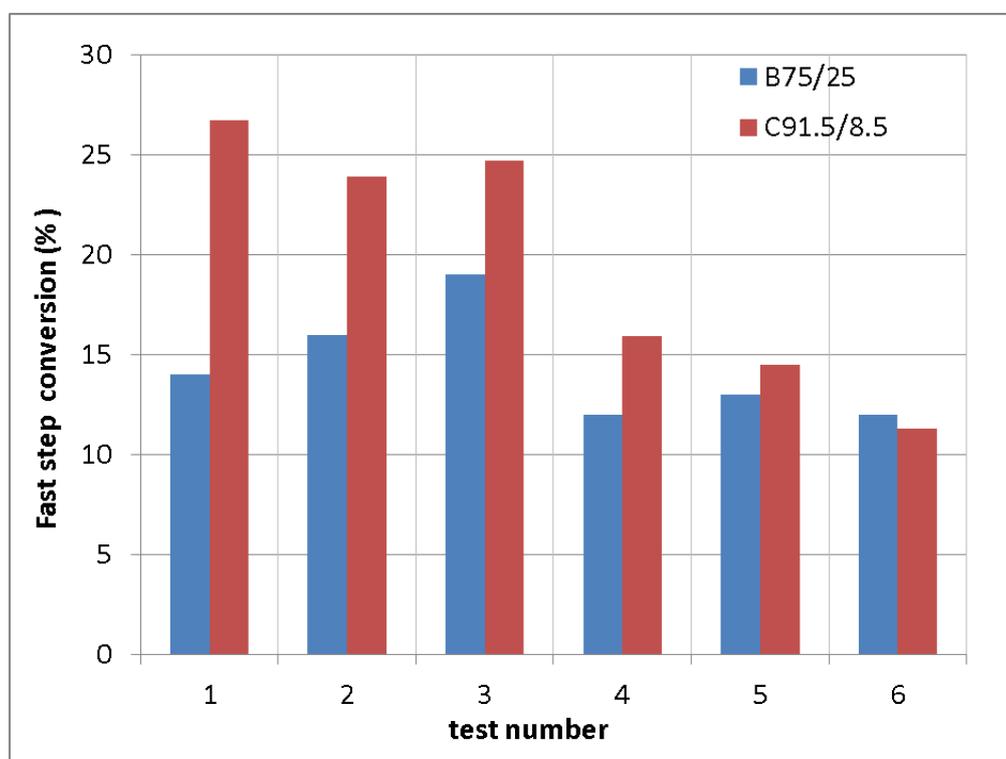


Figura 9. Confronto dei valori di massima conversione (% mol/mol) raggiunta nel fast carbonation step per il campione B75/25 e per il campione C91.5/8.5.

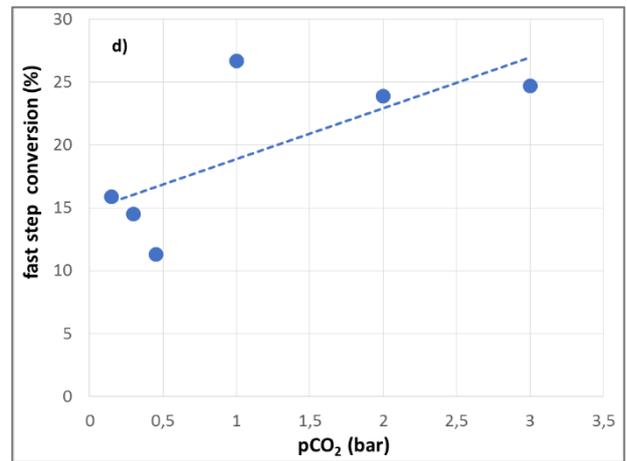
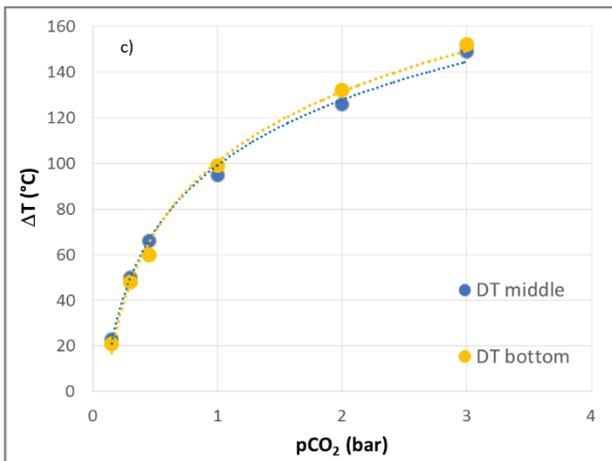
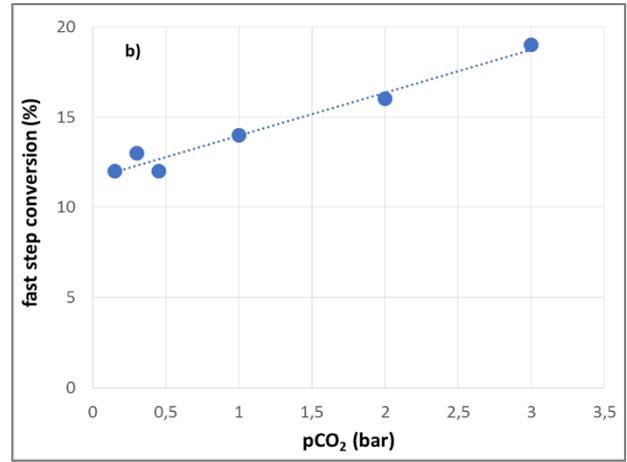
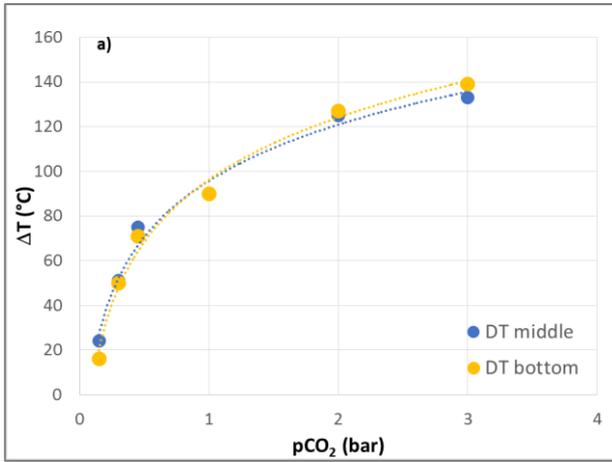


Figura 10. Andamento dell'incremento di temperatura ΔT e della fast step conversion (%mol/mol) con la pressione parziale di CO₂ (pCO₂): a) e b) campione B75/25, c) e d) campione C91.5/8.5.

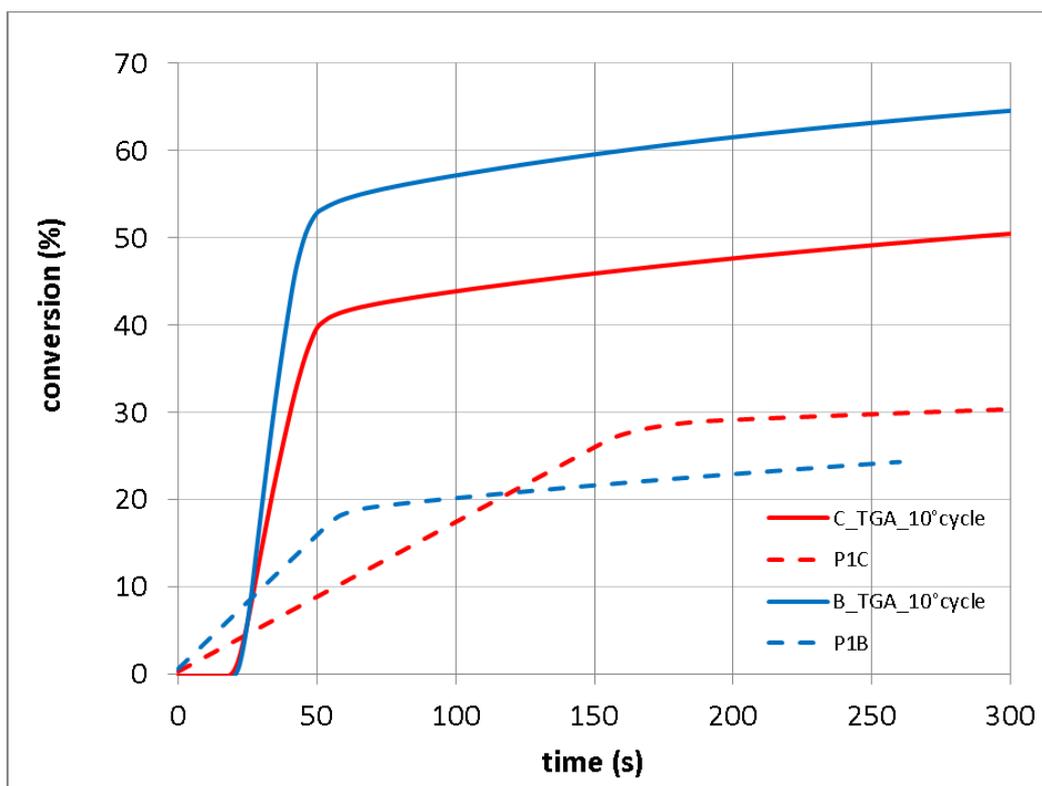


Figura 11. Confronto tra il profilo della conversione ottenuto nelle prove in TGA e nel reattore a letto fisso.

2.3.4 Densità energetica di accumulo.

Ai fini della determinazione della densità energetica di accumulo, in Tabella 3 si riportano i valori della densità apparente del materiale, in polvere e in pellets, sia per i campioni B75/25 che per i campioni C91.5/8.5.

E' possibile notare che il campione C91.5/8.5 ha una densità apparente maggiore, attribuibile alla presenza di una quantità superiore di CaO.

Tabella 3. Densità apparenti di B75/25, C91.5/8.5 in polvere e in pellets

Tipo campione	Densità apparente (g/mL)
B75/25 polvere	0.55
C91.5/8.5 polvere	0.58
B75/25 pellets	0.48
C91.5/8.5 pellets	0.52

I valori della densità di accumulo di energia, calcolati secondo l'eq.1 e l'eq.2 sono riportati in Tabella 4, unitamente ai dati necessari per il calcolo. Chiaramente la densità di accumulo risultante dai dati ottenuti in TGA (168-176 kWh/m³), anche prendendo a riferimento i dati del 10° ciclo, risulta superiore rispetto alla densità di accumulo associata al reattore a letto fisso (60-103 kWh/m³), per effetto della maggiore resa di reazione in TGA. Si prevede nel futuro di revisionare il progetto del reattore per eliminare i fattori che limitano la conversione del materiale, quali la probabile presenza di cammini preferenziali e il poco efficiente trasporto del calore.

Nelle prove condotte nel reattore impaccato, sia il campione B (P1B-P6B) che il campione C (P1C-P6C) mostrano prestazioni migliori alla pressione di 3 bar, registrando valori di densità energetica pari 60 e 103 kWh/m³, rispettivamente. Complessivamente, si può affermare che in tali prove il campione C sembra fornire prestazioni migliori; tuttavia ciò deve anche essere messo in relazione al fatto che nelle prove realizzate nel reattore a letto fisso il campione B ha subito complessivamente un numero superiore di cicli di carica/scarica, pari a 13 mentre il campione C solo 6. Resta pertanto da verificare, nel futuro, la prestazione dei due materiali a seguito del ciclaggio termochimico prolungato (<50 cicli), che richiede una dotazione sperimentale attualmente non disponibile nel Laboratorio.

Ad oggi, non esistono sistemi convenzionali di accumulo termico ad alta temperatura che possano rappresentare un benchmark per il sistema di stoccaggio termochimico in esame. Per temperature comprese tra 290 e 550°C si può fare riferimento al sistema di accumulo a calore sensibile basato sui sali fusi, utilizzato negli impianti solari a concentrazione del tipo a torre centrale o a collettori parabolici lineari, la cui densità effettiva di accumulo termico è pari a circa 90 kWh/m³ (configurazione a doppio serbatoio). Tali sistemi hanno conosciuto uno sviluppo commerciale solo dai primi anni del 2000 [12], con una capacità media per impianto di 1 GWh_{th} (corrispondente a circa 7.5 h di esercizio a pieno carico del power block in impianti da 50 MW_e). Rispetto a tale tecnologia, il sistema reattivo in esame sembra presentare una densità energetica superiore di almeno il 50%. Nel range di temperatura in esame (fase di rilascio del calore: 600-800°), non sono invece disponibili soluzioni commerciali di recupero/stoccaggio del calore e i sistemi attualmente investigati a questo scopo sono essenzialmente basati su materiali ceramici inerti [13] (sabbia, rocce, ecc), con densità di accumulo ben inferiori a 80 kWh/m³. Il sistema reattivo investigato nella presente linea di attività, pertanto, rappresenta una opzione molto interessante, sia in termini di densità di accumulo energetico che di fattibilità, per il recupero del calore nei processi industriali ad alta temperatura (>600°C), quali cementifici, industrie siderurgiche e metallurgiche, o negli impianti di potenza basati sul termoelettrico da fonte fossile, in cui la CO₂ generata dalla combustione può essere direttamente utilizzata come reagente per la carbonatazione del CaO, producendo calore extra per l'intensificazione dei processi di conversione energetica.

Tabella 4. Densità energetica del sistema reattivo ricavata dalle le prove in TGA e nel reattore a letto fisso del circuito test rig.

Sample	$\Delta H^{\circ}r$	CaO conversion	Apparent Density	Thermal energy storage density
	[kJ/mol]	[mol/mol]	[g/cc]	[kWh/m ³]
B75/25 pellets_10° cycle	178	0.53	0.48	168
C91.5/8.5 pellets_10° cycle	178	0.42	0.52	176
B75/25 pellets_3 atm	178	0.19	0.48	60
C91.5/8.5 pellets_3 atm	178	0.247	0.52	103

3 Conclusioni

Le attività del presente lavoro sono state incentrate su un'analisi comparativa tra il sistema reattivo preparato, caratterizzato e testato nell'ambito delle precedenti annualità ai fini dell'accumulo termochimico e un secondo sistema ottenuto attraverso la stessa tecnica di sintesi ma con un diverso contenuto di fase reattiva (CaO) supportata su matrice inerte (mayenite).

In particolare, i due campioni B75/25 e C91.5/8.5, preparati sotto forma di pellets e contenenti rispettivamente il 75% e il 9.1.5% di CaO, sono stati sottoposti a cicli di carbonatazione/calcinazione sia in termobilancia, sia in un reattore a letto fisso su scala di laboratorio appositamente realizzato allo scopo.

L'analisi sperimentale è stata focalizzata sulla valutazione della resa della reazione di carbonatazione in diverse condizioni operative e sul calcolo della effettiva densità di energia termica accumulata, oltre che sulla rilevazione della stabilità dei due materiali.

In particolare, l'effettiva densità di energia termica accumulata, intesa come energia rilasciata "efficace" per unità di volume del materiale, è stata determinata a partire dall'individuazione della resa di conversione ottenuta al termine del *fast step* della reazione di carbonatazione. Difatti, non tutto il calore generato dalla reazione di carbonatazione può essere utilizzato ai fini dell'accumulo termochimico, ma solo la quota parte rilasciata ad alta velocità, ossia in corrispondenza del *fast step* della carbonatazione. La restante quota parte, essendo associata ad una cinetica più lenta di reazione, non produce un effetto esotermico sensibile e, pertanto, sfruttabile ai fini dell'accumulo termochimico.

Nelle analisi in TGA, il campione B75/25 ha mostrato prestazioni migliori rispetto al C81.5/8.5, sia in termini di stabilità al ciclaggio, sia di resistenza meccanica. Riguardo alla stabilità al ciclaggio, il campione caricato con il 75% di CaO ha presentato una riduzione della conversione tra il primo al decimo ciclo pari al 10.7% (da 0.84 a 0.75), mentre per il campione caricato con il 91.5% si è riscontrata una riduzione del 23% (da 0.81 a 0.62). Riguardo alla resistenza meccanica, il campione B non ha mostrato frammentazione dei pellet al termine del ciclaggio, diversamente dal campione C. Per la densità di accumulo effettiva, i due campioni sembrano presentare prestazioni analoghe dopo 10 cicli di carica/scarica termica, con valori compresi tra 168 kWh/m³ (campione B75/25) e 176 kWh/m³ (campione C91.5/8.5). Tali valori sono certamente suscettibili di miglioramento, in condizioni operative ottimali, ma, anche tal quali, rappresentano un rilevante raggiungimento tecnico, se si considera che l'unico possibile riferimento di accumulo termico commerciale a medio-alta temperatura (<550°C) è rappresentato da sistemi di stoccaggio a calore sensibile basati sui sali fusi, utilizzati negli impianti solari a concentrazione, in cui la densità di accumulo effettiva è pari a circa 90 kWh/m³ (configurazione a doppio serbatoio). Rispetto a tale tecnologia, il sistema reattivo in esame sembra presentare una densità di accumulo termico superiore di almeno il 50%.

Nel range di temperatura in esame (fase di rilascio del calore: 600-800°), non sono disponibili soluzioni commerciali di recupero/stoccaggio del calore e i sistemi attualmente investigati a questo scopo sono essenzialmente basati su materiali inerti (sabbia, rocce, ecc) con densità di accumulo ben inferiori a 80 kWh/m³.

Riguardo alle prove svolte sul reattore a letto fisso appositamente realizzato, le condizioni operative sono state variate per investigare l'effetto della temperatura, della pressione parziale e della pressione totale della CO₂ sulla conversione del CaO e sulla temperatura del gas in uscita.

Per entrambi i campioni, l'aumento della temperatura di carbonatazione, da 600°C a 700°C, porta ad un incremento della conversione e ad un aumento della velocità di reazione. In particolare, per entrambi i materiali, a 600°C il valore della conversione si attesta mediamente tra 12 e 16 (% mol/mol), mentre a 700°C si riscontrano valori superiori al 20%. Allo stesso modo, per entrambi i materiali, l'aumento della pressione parziale di CO₂ dal 15 al 45 (%vol/vol), mantenendo la temperatura minima a 600°C, porta ad un incremento della velocità di reazione ed al raggiungimento più rapido del punto di transizione dal regime di *fast carbonation* al regime di *slow carbonation*; in questo caso la conversione a plateau si attesta ad un valore mediamente compreso tra 12 e 16%. Per quanto riguarda l'effetto della pressione totale, a 700°C, si nota un aumento sensibile della velocità di reazione per entrambi i campioni passando da 1 bar a pressioni

superiori, ma ciò si osserva in modo meno marcato quando si passa da 2 a 3 bar. Dalle prove svolte si desume pertanto che le condizioni operative che favoriscono un rapido e consistente rilascio di calore in sistemi "realistici", ossia affetti da fenomeni di trasporto di materia e calore, oltre che dalla cinetica intrinseca di reazione, sono una temperatura di carbonatazione e una pressione parziale superiore a 700°C e 3 bar, rispettivamente. Attraverso il lavoro di analisi e modellazione del sistema reattivo in esame, svolto dal Dipartimento di Ingegneria Chimica della Università Sapienza di Roma e supportato dai dati sperimentali descritti nel presente Report, sarà possibile individuare con maggiore precisione le condizioni operative ottimali di potenziali unità di accumulo termochimico su scala reale.

Occorre comunque evidenziare che la conversione ottenuta nel reattore a letto fisso risulta sempre inferiore per entrambi i materiali rispetto a quella ottenuta in TGA. Ciò può essere attribuito a diversi fattori quali: i) modalità di conduzione della prova (nella TGA condizioni isoterme, nel reattore condizioni pseudo-isoterme); ii) possibile formazione di percorsi preferenziali all'interno del letto, con la riduzione della superficie di materiale effettivamente esposta al flusso di gas; iii) trasferimento e trasporto del calore nel letto impaccato meno efficiente rispetto alla TGA, che opera con quantità di materiale inferiori. Si prevede nel futuro di revisionare il progetto del reattore, soprattutto relativamente agli aspetti di coibentazione del sistema e di impaccamento del letto, per eliminare i fattori che limitano la conversione del materiale. Si prevede inoltre di esplorare una soluzione reattoristica diversa, del tipo a letto fluidizzato, tipicamente adottata in sistemi reattivi gas solido, per favorire il trasporto di materia e di calore, omogeneizzare le temperature e i profili di concentrazione e massimizzare la resa di conversione.

4 Riferimenti bibliografici

1. Report RdS/PTR2019/124. A. Spadoni, S. Sau, A. Tizzoni, M. Lanchi, F. Varsano, N. Corsaro, A. De Girolamo Del Mauro, E. Mansi, T. Delise, L. Turchetti, C. Frittella. Screening sperimentale di innovativi sistemi di accumulo termochimico basati su ossidi metallici e carbonati
2. Report RdS/PTR2021/260. Realizzazione di un apparato sperimentale per test in pressione su sistemi termochimici gas-solido e prove iniziali di caratterizzazione cinetica. A. Spadoni, M. Lanchi, S. Sau, A. C. Tizzoni, N. Corsaro, R. Liberatore, L. Turchetti, G. Giorgi, G. Napoli.
3. Masahiko Aihara, Toshiyuki Nagai, Junro Matsushita, Yoichi Negishi, and Haruhiko Ohya. Development of porous solid reactant for thermal-energy storage and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction. *Applied Energy*, 69(3):225–238, 2001.
4. Zhongxiang Chen, Hoon Sub Song, Miguel Portillo, C Jim Lim, John R Grace, and EJ Anthony. Long-term calcination/carbonation cycling and thermal pretreatment for CO₂ capture by limestone and dolomite. *Energy & Fuels*, 23(3):1437–1444, 2009.
5. Frank Zeman. Effect of steam hydration on performance of lime sorbent for CO₂ capture. *International journal of greenhouse gas control*, 2(2): 203–209, 2008
6. Vasilije Manovic and Edward J Anthony. Thermal activation of CaO based sorbent and self-reactivation during CO₂ capture looping cycles. *Environmental science & technology*, 42(11):4170–4174, 2008.
7. Vasilije Manovic and Edward J Anthony. Steam reactivation of spent CaO-based sorbent for multiple CO₂ capture cycles. *Environmental science & technology*, 41(4):1420–1425, 2007.
8. Vasilije Manovic and Edward J Anthony. CaO-based pellets supported by calcium aluminate cements for high-temperature CO₂ capture. *Environmental science & technology*, 43(18):7117–7122, 2009.
9. Christina S Martavaltzi and Angeliki A Lemonidou. Development of new CaO based sorbent materials for CO₂ removal at high temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110(1):119–127, 2008.
10. S Stendardo, LK Andersen, and C Herce. Self-activation and effect of regeneration conditions in CO₂-carbonate looping with CaO–Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sorbent. *Chemical Engineering Journal*, 220:383–394, 2013.
11. C. S. Martavaltzi, A. A. Lemonidou “Parametric Study of the CaO–Ca₁₂Al₁₄O₃₃ Synthesis with Respect to High CO₂ Sorption Capacity and Stability on Multicycle Operation” *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 9537–9543
12. Estela 2016, The value of thermal storage, https://www.estelasolar.org/Docs/2016_ESTELA_STE-Storage-Value_Final.pdf
13. S. Zunft, M. Hänel, M. Krüger, V. Dreißigacker, F. Göhring, E. Wahl, Jülich Solar Power Tower – Experimental Evaluation of the Storage Subsystem and Performance Calculation, 2011, *Journal of Solar Energy Engineering*, Volum 133 (Issue 3), pp. 1019-1023. American Society of Mechanical Engineers (ASME). doi: 10.1115/1.4004358 <<https://doi.org/10.1115/1.4004358>>. ISSN 0199-6231