



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Modellazione di un reattore eterogeneo fluido-solido per la produzione di idrogeno e la cattura della CO₂

S. Stendardo, A. Calabrò, P.U. Foscolo



MODELLAZIONE DI UN REATTORE ETEROGENEO FLUIDO-SOLIDO PER LA PRODUZIONE
DI IDROGENO E LA CATTURA DELLA CO₂

S. Stendardo (ENEA), A. Calabrò (ENEA), P.U. Foscolo (UNIVAQ)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

Sommario

La produzione di idrogeno ed energia decarbonizzata da combustibili fossili o biomassa viene vista dalla comunità scientifica come un possibile mezzo per la riduzione dei cambiamenti climatici. Varie alternative sono state prese in considerazione per raggiungere questo obiettivo. La piattaforma sperimentale ZECOMIX nata dal progetto FISR 2005 è la proposta ENEA a questa sfida essendo stata elencata tra le Infrastrutture di Ricerca più innovative in Europa. In questo rapporto verrà presentato un modello teorico per lo studio del reattore di decarbonizzazione previsto nell'impianto ZECOMIX. Tale reattore concepito come un letto fluido verrà utilizzato sia per la cattura di CO₂ da fumi di combustione che per la produzione di idrogeno tramite steam reforming del metano (SMR) e water gas shift (WGS) implementando così un carbonate chemical looping (CCL). Viene scelta la tecnologia a letto fluido in quanto questa garantisce l'omogeneità della temperatura in tutto il volume del letto, un buon grado di mescolamento tra catalizzatore di SMR e sorbente della CO₂. Inoltre se viene richiesta continuità al processo di cattura, il letto fluido facilita la circolazione del solido verso un reattore di rigenerazione del sorbente. Il letto di particelle solide (sorbente ed eventuale catalizzatore di SMR) viene modellato secondo la teoria delle due fasi. In particolare la fase gas (bubble gas ed emulsion gas) viene idealizzata come un reattore a pistone (plug flow reactor, PFR) in cui si trascura la diffusione radiale mentre le grandezze di interesse (e.g. concentrazione, velocità del gas) variano al variare della quota z. La fase solida viene, invece, concepita come un reattore a mescolatore perfetto (perfect mixer PMR) in cui le variabili prese in considerazione non mostrano alcun gradiente spaziale. I risultati dell'integrazione di questo modello sono stati confrontati con dati pubblicati in letteratura e riguardanti la produzione di idrogeno con SMR ottenendo una buona sovrapposizione.

Introduzione

Il reattore di decarbonizzazione ZECOMIX (chiamato di seguito, per semplicità carbonatore) può essere impiegato sia per la produzione di idrogeno (con cattura *'in situ'* della CO₂) da SMR sia per la cattura della CO₂ da fumi di combustione. La produzione di idrogeno da combustibili fossili tramite SMR con cattura *'in situ'* della CO₂ riveste oggi un ruolo di punta visto il largo impiego di reattori per il reforming del metano nel campo industriale. Una possibile alternativa alla cattura *'in situ'*, che non viene presa in considerazione dall'impianto ZECOMIX, è la cattura *'extra situ'* della CO₂. Il gas che esce dal reattore di reforming del metano viene fatto passare attraverso un reattore per il WGS per aumentare la concentrazione della CO₂ e favorire, in tal modo, la sua successiva cattura in un reattore di decarbonizzazione. Per facilitare operazione di *retrofitting*, il carbonatore verrà impiegato anche per la decarbonizzazione di gas di combustione riducendo in tal modo le emissioni di CO₂ da impianti di potenza esistenti. Il carbonatore è stato progettato per poter accogliere come sorbente della CO₂ dolomite calcinata. Sono previste prove sperimentali per mettere a confronto in termini di capacità sorbente sia sorbenti naturali (e.g. limestone, dolomite) che sorbente sintetico studiato nei laboratori ENEA. Per poter modellare il letto di solidi sono state prese in considerazione sia l'idrodinamica del letto che la cinetica delle reazioni (1-4). A tal fine è stata utilizzata la teoria della due fasi per poter studiare l'idrodinamica del letto mentre per la cinetica delle reazioni coinvolte è stato preso in considerazione il modello di Xu-Froment ed il modello a grani. Il letto è stato quindi diviso in tre regioni: *bubble gas (bg)*, *emulsion gas (eg)* and *emulsion particle (ep)* composto sia da accettore della CO₂ che da eventuale catalizzatore per SMR. Si suppone che il gas si muova all'interno del letto in regime PF mentre il solido è supposto ben mescolato in tutto il reattore (regime PM). Verrà mostrata la concentrazione dell'idrogeno nel gas in uscita dal carbonatore in funzione del tempo e della coordinata z dell'asse del letto. Le simulazioni

verranno confrontate con risultati sperimentali raccolti in letteratura [3] per la validazione del modello proposto. In Fig. 1 è presentato uno schema del carbonatatore.

Modello cinetico

La cattura della CO_2 per mezzo del processo CCL coinvolge una reazione gas-solido tra l'anidride carbonica e l'ossido di calcio. Se nel reattore di carbonatazione avviene contemporaneamente la reazione SMR e WGS, otterremo nello stesso volume, reazioni eterogenee e reazioni gas-gas catalizzate. È importante, quindi, determinare come le condizioni operative influenzano queste diverse reazioni per poter in tal modo ottimizzare l'intero processo di decarbonizzazione. In particolare per le reazioni catalitiche MSR e WGS viene utilizzato il modello di Xu e Froment [14], mentre per valutare il tasso di separazione della CO_2 dal gas viene utilizzato il modello a grani precedentemente sviluppato [2]. Dunque le principali reazioni che avvengono all'interno del letto fluido sono:



La cinetica delle reazioni SMR e WGS è favorita dalla presenza di un agente catalizzante. Il catalizzatore è stato dimostrato sperimentalmente [4] essere necessario. In particolare gli autori hanno suggerito un catalizzatore a base di nickel supportato da allumina. Il calore rilasciato sia dalla reazione di WGS che di carbonatazione verrà fornito alla reazione SMR migliorando in tal modo l'efficienza dell'intero processo. Nelle prime prove sull'impianto ZECOMIX verrà utilizzata dolomite calcinata. Tale sorbente è stato ampiamente studiato e analizzato in altri lavori [5-6-7] dimostrandone la superiorità rispetto ad altri sorbenti naturali come il limestone. L'ossido di magnesio contenuto nella dolomite dopo il processo di calcinazione non contribuisce alla cattura della CO_2 ma alla stabilizzazione della struttura del sorbente [8]. Per comodità riportiamo le equazioni che governano il modello cinetico di Xu-Froment [1]:

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} \cdot \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1} \right) / (DEN)^2 \\ R_2 &= \frac{k_2}{p_{H_2}^{3.5}} \cdot \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_2} \right) / (DEN)^2 \\ R_3 &= \frac{k_3}{p_{H_2}} \cdot \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_3} \right) / (DEN)^2 \\ DEN &= 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}} \end{aligned} \quad (5)$$

Le costanti cinetiche k_j ($j=1,2,3$) e le costanti di assorbimento K_i for $i=CH_4, CO, H_2O, H_2$ sono state determinate sperimentalmente in [1] e riportate in funzione della temperatura. Le costanti α_{ij} rappresentano i coefficienti stechiometrici dell' i -esima specie chimica ($i=CO_2, CH_4, CO, H_2O, H_2$) coinvolta nella j -esima reazione. La velocità globale di formazione o reazione dell' i -esima specie verrà calcolata con la seguente sommatoria:

$$r_i = \sum_{j=1}^3 \alpha_{i,j} R_j \quad (6)$$

Allo scopo di definire i vari parametri che influenzano la cinetica della carbonatazione, è stato usato un modello a grani sferici sviluppato in [2]. In questo modello la reattività del reagente solido per unità di volume è calcolata in funzione della conversione locale X , dell'ossido di calcio e della dimensione media dei grani δ_{CaO} :

$$r_{cbn} = N_{CaO} \frac{dX}{dt} = \frac{k_{cbn} \sigma_{0,CaO} (1-X)^{\frac{2}{3}} (C_{CO_2} - C_{CO_2,e})}{1 + \frac{k_{cbn}}{D_{pl}} \times \frac{1}{2} \delta_{CaO} \sqrt[3]{1-X} \left[1 - \sqrt[3]{\frac{1-X}{1+X(Z-1)}} \right]} \quad (7)$$

dove N_{CaO} rappresenta le moli di CaO per unità di volume di particella (Tab. 1). Per una maggiore chiarezza l'eq. (7) può essere scritta in maniera compatta:

$$r_{cbn} = k_{cbn} \sigma_{0,CaO} (C_{CO_2} - C_{CO_2,e}) f(X) \quad (8)$$

dove $C_{CO_2,e}$ è la concentrazione all'equilibrio della CO_2 nel sistema CaO-CaCO₃-CO₂ e viene determinate nel seguente modo:

$$p_{CO_2,e} = 4.137 \times 10^7 e^{-\frac{20474}{T}}; \quad C_{CO_2,e} = \frac{p_{CO_2,e}}{RT} \quad (9)$$

La funzione $f(X)$ è:

$$f(X) = \frac{(1-X)^{\frac{2}{3}}}{1 + \frac{k}{D_{pl}} \cdot \frac{1}{2} \delta_{CaO} \sqrt[3]{1-X} \left[1 - \sqrt[3]{\frac{1-X}{1+X(Z-1)}} \right]} \quad (11)$$

Il modello cinetico rappresentato dall'eq 7 mostra come la reattività del materiale sia funzione dei suoi parametri morfologici (e.g dimensione media dei grani, superficie attiva). Nel modello in esame viene ipotizzato che la formazione del prodotto solido avvenga attorno ad ogni singolo grano inibendo in tal modo un ulteriore contatto tra il reagente gassoso e quello solido, in modo progressivo.

Il modello a due fasi

La non linearità e complessità delle equazioni mostrano come una soluzione numerica del modello risulta necessaria per stimare le prestazioni del carbonatore. Per raggiungere questo obiettivo, in particolare per determinare come la produzione di idrogeno, o il tasso di cattura della CO_2 varia al variare del tempo bisogna risolvere per via numerica le equazioni di bilancio di material ed energia. Come mostrato in Fig. 1 sia il gas in fase bolle che il gas in fase emulsione si muovono all'interno del letto in regime a 'pistone' (PF). Un coefficiente di dispersione assiale diverso da zero potrebbe essere considerato per attenuare questa ipotesi. La fase composta dai solidi è supposta, invece, essere in regime di mescolatore perfetto PM. Si suppone, quindi, che il mescolamento è così efficiente da esporre tutti i solidi alla stessa concentrazione dei gas rendendo il processo relativamente facile da controllare. Si suppone che all'interno della fase bolle non ci siano particelle e che quindi le reazioni chimiche avvengono solamente nella fase *ep* vedi Fig. 1. Il grado di vuoto nella fase emulsione è approssimata a quello che si ottiene in condizioni di minima fluidizzazione se vengono usati solidi che rientrano nella categoria B della mappa di Geldart.

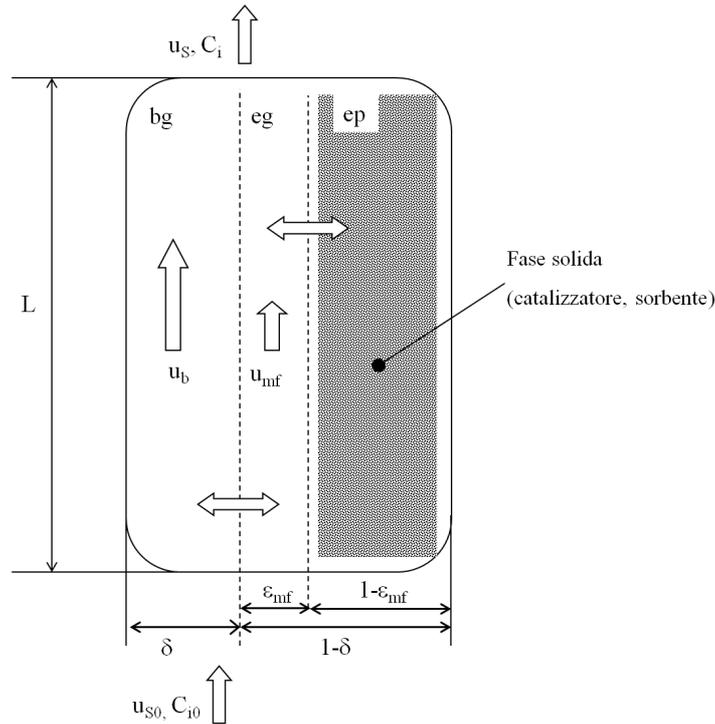


Figura 1 Modello a due fasi: bg, 'bubble gas', eg, 'emulsion gas', ep 'emulsion particle'

Bilancio di materia nella regione bolle per ogni singolo componente chimico

Si suppone che tutte le principali variabili che reggono il modello, come precisato precedentemente, non mostrino gradiente radiale e che il solo gradiente preso in considerazione sia lungo la coordinata z dell'asse del reattore. Dato che abbiamo supposto che all'interno della fase bolle, è trascurabile la formazione o reazione dei composti chimici, il bilancio in esame può essere scritto in termine di accumulo, flusso molare convettivo e di trasferimento tra fase bg e eg dell' i -esima specie chimica:

$$\frac{\partial (N_{bg,i})}{\partial t} = -\frac{\partial F_{bg,i}}{\partial z} - k_{bg,eg} (C_{bg,i} - C_{eg,i}) \frac{6}{d_b} \delta \quad (12)$$

Il diametro delle bolle varia secondo la relazione riportata in [10]:

$$d_b(z) = \frac{0.54(u_s - u_{mf})^{0.4} (z + 4\sqrt{A_0})^{0.8}}{g^{0.2}}$$

$$u_b(z,t) = 0.71\sqrt{gd_b} + u_s - u_{mf} \quad (13)$$

$$\delta(z,t) = \frac{u_s - u_{mf}}{u_b}$$

$$k_{bg,eg} = \frac{3}{4}u_{mf}$$

La frazione di bolle δ presenti nel letto, il coefficiente di trasferimento di materia $k_{bg,eg}$, dipendono entrambi dalla dimensione della bolla che viaggia all'interno del letto che a sua volta è funzione della coordinata z . È importante notare che nella valutazione del coefficiente $k_{bg,eg}$ è stato ipotizzato che la fase 'cloud' di ogni singola bolla coincida con il gas presente nell'emulsione considerando nulla, quindi, la resistenza offerta alle specie chimiche nel

passaggio tra la la fase ‘*cloud*’ e la fase *eg*. Al fine di calcolare il coefficiente $k_{bg,eg}$, la velocità di risalita della bolla è supposta molto più grande della velocità del gas nell’emulsione, supposta uguale alla velocità in condizione di minima fluidizzazione.

Il gas di alimentazione, contenente l’*i*-esimo componente, e il flusso di gas in eccesso rispetto alla velocità di minima fluidizzazione u_{mf} fluisce attraverso il letto in fase bolle mentre il gas nella fase emulsione si trova in condizioni di minima fluidizzazione. Pertanto le condizioni al bordo dell’eq 12 è:

$$z = 0 \quad F_{bg,i} = F_{i0} \frac{u_{s0} - u_{mf}}{u_{s0}} \quad (14)$$

Inoltre se il gas è supposto essere ideale possiamo scrivere:

$$N_{bg,i} = \frac{P_{bg,i}}{RT_{bg}} \delta \quad (15)$$

$$P_{bg,i} = \frac{F_{bg,i}}{\sum_{i=1}^{nc} F_{bg,i}} P$$

Bilancio di materia del gas in fase emulsione per ogni singola specie chimica

Questa sezione viene dedicata alla scrittura del bilancio di materia della *i*-esima specie chimica in fase emulsione. Come ipotizzato per la fase *bg*, nella fase *eg* ogni componente radiale del gradiente viene ignorato. Questa fase *eg* scambia materia simultaneamente sia con la fase *bg* che con la fase *ep*. In condizioni PF il bilancio di materia è pertanto:

$$\varepsilon_{mf} \frac{\partial N_{eg,i}}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} F_{eg,i} + k_{bg,eg} (C_{bg,i} - C_{eg,i}) \frac{6}{d_b} \delta \quad (16)$$

$$+ k_{eg,ep} (C_{ep,i} - C_{eg,i}) \frac{6}{d_p} (1 - \varepsilon_{mf}) (1 - \delta) \beta_{cat}$$

L’ultimo termine a secondo membro rappresenta il flusso di materia scambiato tra la fase emulsione e le particelle di catalizzatore presente nella fase *ep*. Il parametro β_{cat} rappresenta la frazione di volume occupata dal catalizzatore nella fase *emulsion particle*. Nelle campagne sperimentali, riportate in [3] è stato definito il rapporto tra il volume del sorbente di CO₂ e quello del catalizzatore (V_{sor}/V_{cat}). La relazione tra β_{cat} e V_{sor}/V_{cat} è

$$\beta_{cat} = \frac{1}{1 + \left(\frac{V_{sor}}{V_{cat}} \right)^{-1}} \quad (17)$$

Nell’eq. (16) $C_{ep,i}$ rappresentano le concentrazioni delle diverse specie chimiche sulla superficie esterna della particella (sia di sorbente che di catalizzatore); il gradiente della concentrazione di CO₂ all’interno della particella viene trascurato data la piccola dimensione della particella stessa.

Il bilancio di materia per l’anidride carbonica è:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{mf} \frac{\partial N_{eg,CO_2}}{\partial t} = & -\frac{\partial}{\partial z} F_{eg,CO_2} + k_{bg,eg} (C_{bg,CO_2} - C_{eg,CO_2}) \frac{6}{d_b} \delta \\ & + k_{eg,ep} (C_{ep,CO_2} - C_{eg,CO_2}) \frac{6}{d_p} (1 - \varepsilon_{mf}) (1 - \delta) \end{aligned} \quad (18)$$

Per il calcolo del coefficiente di trasferimento di materia $k_{eg,ep}$ è stata utilizzata la correlazione riportata in [11]. Come mostrato, la prima parte del gas che alimenta il carbonatatore fluisce all'interno del letto in fase bolle mentre la parte rimanente risale l'intero reattore attraverso la fase emulsione. Le condizioni al contorno delle eq. 16,18 sono:

$$z = 0 \quad F_{eg,i} = F_{i0} \frac{u_{mf}}{u_{s0}} \quad (19)$$

Il gas viene supposto ideale e quindi si possono scrivere le seguenti equazioni:

$$\begin{aligned} N_{eg,i} &= \frac{P_{eg,i}}{RT_{eg}} (1 - \delta) \varepsilon_{mf} \\ p_{eg,i} &= \frac{F_{eg,i}}{\sum_{i=1}^{nc} F_{eg,i}} P \end{aligned} \quad (20)$$

All'uscita della regione di fluidizzazione il gas in fase bolle e fase emulsione sono mescolati insieme ottenendo alla fine il flusso molare totale per unità sezione trasversale.

$$F = \sum_{i=1}^{nc} (F_{bg,i} + F_{eg,i}) \quad (21)$$

Le bolle e l'emulsione sono caratterizzate, in particolare, da differenti temperature, pertanto la velocità del flusso lungo l'asse del reattore è:

$$u_s = \frac{R}{P} \sum_{i=1}^{nc} (F_{bg,i} T_{bg} + F_{eg,i} T_{eg}) \quad (22)$$

Bilancio di materia nella fase solida per singola specie chimica

Come anticipato prima, viene ipotizzato che sulla superficie delle particelle la concentrazione delle varie specie chimiche non mostra alcun gradiente. Sebbene la temperatura e la concentrazione non variano al variare della coordinata z , il grado di bolle δ varia al variare dell'altezza. Quindi il bilancio di materia è:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{ep,i}}{\partial t} = & \frac{6}{d_p} (1 - \varepsilon_{mf}) \beta_{cat} \left[\frac{1}{L} \int_0^L k_{eg,ep} (C_{eg,i} - C_{ep,i}) (1 - \delta) dz \right] \\ & - \rho_{cat} \beta_{cat} (1 - \varepsilon_{mf}) \frac{1}{L} \left[\int_0^L r_i (1 - \delta) dz \right] \end{aligned} \quad (23)$$

Per la CO_2 l'equazione di bilancio è:

$$\frac{\partial N_{ep,i}}{\partial t} = \frac{6}{d_p} (1 - \varepsilon_{mf}) \left[\frac{1}{L} \int_0^L k_{eg,ep} (C_{eg,i} - C_{ep,i}) (1 - \delta) dz \right] - \rho_{cat} \beta_{cat} (1 - \varepsilon_{mf}) \frac{1}{L} \left[\int_0^L r_i (1 - \delta) dz \right] - (1 - \beta_{cat}) (1 - \varepsilon_{mf}) \frac{1}{L} \left[\int_0^L r_{cbn} (1 - \delta) dz \right] \quad (24)$$

Integrazione numerica

Il modello presentato nelle sezioni precedenti consiste essenzialmente da equazioni alle derivate parziali (PDE) con le relative condizioni iniziali e al contorno. Per integrare il sistema di equazioni (12,16,18,23,24) accoppiate con le condizioni al contorno (14-19), viene proposto il metodo delle linee, una tecnica di risoluzione numerica in cui una sola delle variabili viene discretizzata, nel nostro caso la coordinata z . In tale modo vengono ottenute delle approssimazioni numeriche delle variabili Fbg,i , Feg,i e delle loro derivate ed il sistema di PDE viene convertito in un sistema di equazioni differenziali ordinarie (ODE) che può essere risolto usando un pacchetto software di integrazione. Nel caso esaminato è stato implementato un modulo basato sulla tecnica Runge-Kutta. Per risolvere le equazioni di bilancio nella fase bolle ed emulsione, è richiesto un valore di primo tentativo per la frazione volumetrica δ e le variabili Fbg,i , Feg,i . Dopo aver integrato il modello all'istante t , i valori calcolati vengono confrontati con i valori di tentativo. Se l'errore relativo tra questi due valori è più piccolo di un certo valore ε , i valori calcolati vengono salvati su file e il processo di integrazione continua. Se l'errore relativo risulta più grande di ε , la procedura continua attraverso un secondo passo. Il ciclo iterativo continua fino a tanto da raggiungere un certo numero di iterazioni. Una schematizzazione dell'intero processo è mostrata in Fig. 2. Una tecnica consolidata per poter discretizzare il modello lungo una coordinata è il metodo di collocazione ortogonale [12, 13]. Una subroutine è già stata implementata e testata in un altro lavoro [2] e viene, quindi, usata in questo lavoro per discretizzare assialmente il reattore attraverso 10 punti di collocazione. La soluzione viene, in particolare, calcolata utilizzando le radici di un polinomio di Legendre.

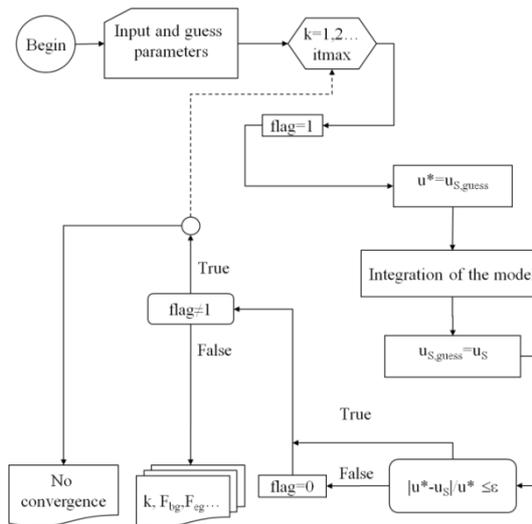


Figura 2 Diagramma di flusso per la risoluzione del bilancio di materia.

Come riportato in Fig. 2 il risultato di ogni iterazione viene controllato per poter assicurare che il criterio di convergenza venga soddisfatto altrimenti il processo non converge e questo viene riportato su un file di output.

Risultati

Allo scopo di validare il modello, I risultati di simulazione vengono confrontati con dati pubblicati in [3] in cui gli autori hanno portato avanti un set di prove sperimentali per la produzione di idrogeno da reforming del metano ed assorbimento della CO₂ in un reattore a letto fluido. Il diametro medio sia del sorbente che del catalizzatore è $d_p=300 \mu\text{m}$. I parametri che caratterizzano il syngas da decarbonizzare sono riportati in Tab. 1. La condizione iniziale è $y_{N_2}=1$ (il letto si trova fluidizzato da una corrente di solo azoto nel istante in cui il syngas viene alimentato). Ulteriori valori utilizzati per la simulazione sono riportate in Tab. 2. La temperatura durante l'intero processo di cattura della CO₂ varia molto lentamente [3]. Quindi per semplificare l'integrazione del modello, le simulazioni sono condotte in regime isoterma (890, 920, 935 K). Si rimanda ad un successivo lavoro l'integrazione del bilancio di energia e la presentazione del transitorio termico. All'istante $t=0$, il gas viene alimentato al carbonatore. La frazione molare iniziale di H₂ è stata posta a 10^{-4} in maniera tale che il denominatore delle equazioni del modello cinetico di Xu-froment sia diverso da zero.

Parametri	Unità di misura	Valore
P	atm	1
u_s	m s^{-1}	0.3
		0.06
y_{CH_4}	-	0.2
y_{H_2}	-	0.8

Tabella 1 Parametri del syngas in ingresso

Il diametro interno del reattore è di 8 cm mentre l'altezza statica è 20 cm.

Parametri	Unità di misura	Valore
ϵ_{mf}	-	0.42
d_p	m	300×10^{-6}
V	m^3	1.0×10^{-3}
$V_{\text{sor}}/V_{\text{cat}}$	-	2
β_{cat}	-	0.667
ρ_{dol}	kg m^{-3}	893.2
ρ_{cat}	kg m^{-3}	1276.0

Tabella 2 Parametri del letto di particelle

I risultati delle simulazioni presentati vengono riferiti ai primi 10 s con un passo temporale di 10^{-4} s. Le Fig 3 (a,b) presentano il confronto tra risultati numerici e sperimentali. Come si vede con il modello si ottiene una buona sovrapposizione con i valori sperimentali. In particolare per quanto riguarda la frazione molare di H₂ per la quale è stato calcolato un valore relativo massimo di 9.6 % alla temperature di 920K ed un valore relative minimo di 5.6 % a 980 K. Per quanto riguarda la produzione di CO₂, il modello sottostima la frazione molare secca a 890K con un errore relativo del 70 %. A parte questo dato, il valore relativo raggiunge il suo valore minimo 2.7 % per la frazione molare secca della CO₂ alle condizioni operative di 935K e cresce fino a 36.2 % per la frazione molare secca del metano sempre a 935K. Da notare che questi valori sono in linea con quelli trovati dagli autori di [3]. A bassa temperatura (890K) il contenuto di idrogeno mostra un massimo (Fig 3a). Questo fenomeno è probabilmente dovuto all'effetto positivo del WGS sulla cattura della CO₂. La pressione parziale della CO₂, infatti, aumenta con il diminuire della temperatura, dato che WGS è esotermica, con un aumento della reattività del solido (eq 7).

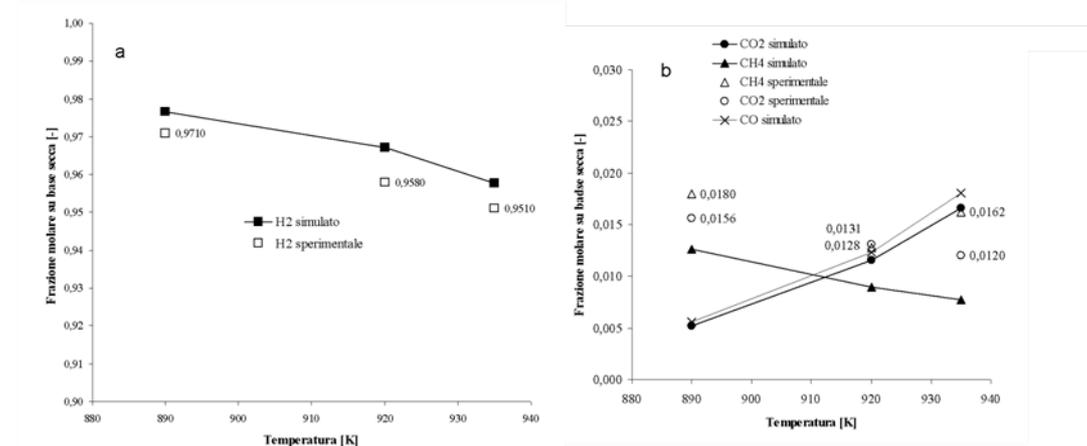


Figura 3 Confronto tra risultati sperimentali [4] e numerici per un letto fluido a 935 K per la cattura della CO₂. Idrogeno prodotto (a); frazione molare secca CH₄ e CO₂

La reazione SMR è quindi spostata in avanti con il conseguente aumento della produzione di idrogeno. Se la temperatura viene aumentata, la reazione endotermica SMR è favorita ed il contenuto di CH₄ che lascia il reattore diminuisce come suggerito dalla Fig 3b. La reazione WGS è inibita con conseguente aumento del contenuto di CO nel gas all'uscita del reattore. Inoltre le più alte temperature, non favorendo la reazione di carbonatazione, inibiranno la maggiore produzione di idrogeno dovuta allo spostamento in avanti dell'equilibrio di SMR. Di conseguenza il contenuto di H₂ diminuisce. In Fig 4(a,b) vengono riportati i profili di composizione del gas all'uscita del reattore isoterma in termini di frazione molare secca dell'H₂ in funzione del tempo t e della coordinate adimensionale z/L . Nel caso in cui non ci sia sorbente di CO₂ ($\beta_{cat}=0$) la reazione WGS raggiunge l'equilibrio e la frazione molar e dell'idrogeno risulta essere 72.5%. Quando viene aggiunta una certa quantità di sorbente (il valore di β_{cat} è riportato in Tab. 2) le reazioni di SMR e WGS sono spostate in avanti aumentando il tenore di idrogeno nel syngas a 95.7% confermando l'effetto positivo della cattura della CO₂ sulla produzione di syngas ad alto contenuto di H₂. La Fig. 4 mostra che la frazione molare secca di H₂ in funzione del tempo mostra un profilo 'smooth' mentre in funzione dell'altezza del letto il gradiente varia velocemente mostrando oscillazioni all'ingresso. Tali perturbazioni nel profilo sono state spiegate in [12] e attribuite alla riduzione della soluzione del sistema ad un polinomio di grado finito.

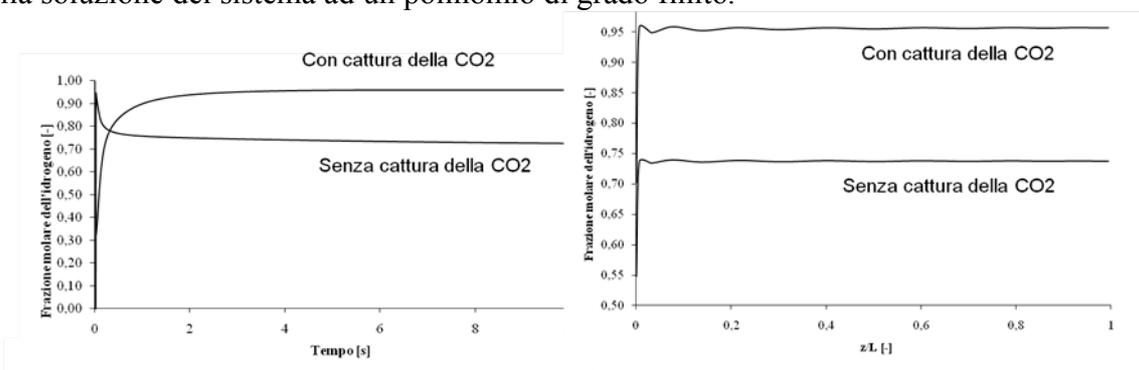


Figura 4 Contenuto di H₂ nel gas all'uscita del reattore (a) e lungo l'asse dopo 5 s (b). Temperatura 935K

Le oscillazioni si smorzano molto velocemente ($z/L > 0.15$) lungo l'asse del reattore (Fig. 4b). La stabilità della soluzione trovata tramite il metodo delle collocazioni ortogonali conferma che i dieci punti di collocazione interna sono sufficienti per l'integrazione nel tempo del modello e la valutazione della composizione del gas lungo la direzione dell'asse.

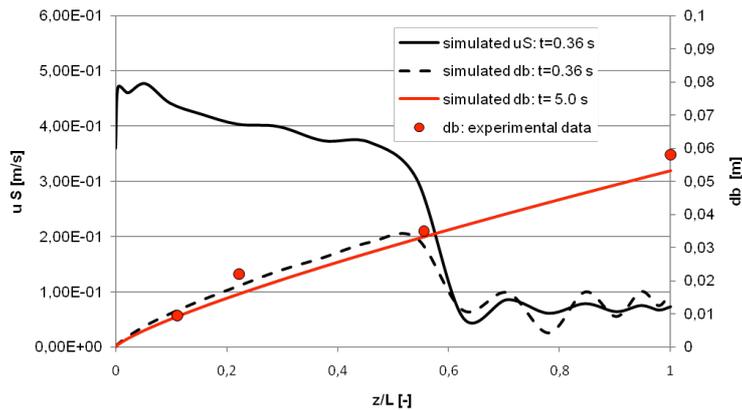


Figura 5 Diametro medio delle bolle: confronto tra risultati sperimentali (punti rossi) riportati in [3] e risultati numerici (linea continua rossa) ottenuti con un modello a due fasi

Infine la fig. 5 mostra il profilo di velocità lungo il letto fluido. Si vede come dopo 0.36 secondi il bulk del gas (linea continua) ha risalito la metà del letto fluido con formazione di bolle, la cui dimensione media è rappresentata dalla linea tratteggiata. Dopo che il gas ha attraversato completamente l'intero letto, le bolle mostreranno un diametro medio il cui valore è mostrato dalla linea rossa. Come si può ben vedere si ha un'ottima sovrapposizione tra risultati numerici e sperimentali.

Conclusione

Nel modello presentato in questo lavoro è stata considerata l'interazione tra l'idrodinamica del letto e la cinetica delle reazioni. Il modello a due fasi è stato utilizzato per descrivere la dinamica del letto fluidizzato dove avviene la produzione di H_2 tramite reforming SMR e contemporanea cattura della CO_2 . Il letto è stato diviso in una fase gas ('*bubble gas*' ed '*emulsion gas*') ed una fase solido ('*emulsion particle*') composta dalle particelle di catalizzatore e di accettore di CO_2 . Per semplicità l'intero letto viene supposto isoterma. Le reazioni catalitiche e la separazione della CO_2 avvengono solamente nella fase *ep*. Le fasi *bg* ed *eg* sono supposte in regime PF (si trascurano fenomeni di resistenza lungo l'asse) mentre nella fase *ep* il termine di dispersione è supposto molto grande (regime PM). Il modello cinetico implementato nella soluzione del sistema reattivo è basato essenzialmente sul modello a grani [2] per quanto riguarda la reazione gas-solido e la cinetica di Xu-Froment [1] per quanto riguarda le reazioni catalitiche SMR, WGS. Il modello in esame permette di considerare i principali parametri che caratterizzano il syngas da decarbonizzare ed il letto fluidizzato. Il metodo delle linee è stato implementato per la risoluzione di un sistema di PDE con relative condizioni al contorno ed iniziali. Per la discretizzazione del reattore lungo l'asse z è stato utilizzato il metodo delle collocazioni ortogonali. Il sistema di ODE che si viene in questo modo a generare è stato risolto tramite la tecnica Runge-Kutta. Le incognite (flusso molare per unità di superficie trasversale) sono state approssimate con un polinomio di Legendre di 12-esimo grado, mentre per la discretizzazione del reattore sono stati usati 10 punti di collocazione, più due punti per le condizioni al contorno in ingresso e all'uscita del reattore. Come si può vedere il modello implementato oltre a prevedere la produzione dell'idrogeno, consente di stimare la dimensione media delle bolle e la loro velocità di risalita lungo il letto, durante la fase di decarbonizzazione del gas.

Nomenclatura

Ao	catchment area	[m ²]
C	concentrazione molare dei gas	[kmol m ⁻³]
d	diametro	[m]
D	coefficiente di diffusione	[m ² s ⁻¹]
DEN	valore adimensionale	[-]
f	funzione della conversione locale	[-]
F	flusso molare	[kmol s ⁻¹ m ⁻²]
g	accelerazione di gravità	[m s ⁻²]
k _j	costante cinetica della reazione j-esima	[j=1,2: kmol bar ^{0,5} kg ⁻¹ s ⁻¹ ; j=3: kmol kg ⁻¹ s ⁻¹ bar ⁻¹ ; j=cbn: m s ⁻¹]
k	coefficiente di trasferimento di material tra due fasi per unità di superficie interfaccia	[m s ⁻¹]
K _i	costante di adsorbimento del componente i-esimo	[i=CH ₄ , H ₂ , CO: bar ⁻¹ ; i=H ₂ O: -]
i	i-esimo componente	i ∈ {CH ₄ , H ₂ O, CO, H ₂ , CO ₂ , N ₂ }
j	j-esima reazione chimica	j ∈ {1,2,3,cbn}
L	lunghezza del letto	[m]
N	numero di moli per unità di volume	[kmol m ⁻³]
p	pressione parziale	[atm]
PF	flusso a pistone	
PM	mescolatore perfetto	
R	costante universale dei gas	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
r	velocità di formazione o reazione dell'i-esimo componente	
R _j	velocità della j-esima reazione	[j=1,2,3: kmol h ⁻¹ kg ⁻¹ ; j=cbn: kmol h ⁻¹ m ⁻³]
T	temperatura	[K]
t	tempo	[s]
u	velocità superficiale	[m s ⁻¹]
V	volume	[m ³]
X	conversione locale del CaO	[-]
Z	rapporto tra il volume molare del CaCO ₃ e del CaO	[-]
z	coordinate spaziale	[m]
ΔH _i	entalpia di assorbimento del componente i-esimo	[J mol ⁻¹]
ΔH _j	entalpia di reazione della reazione j-esima	[J mol ⁻¹]

Lettere greche

α _{i,j}	coefficiente stechiometrico del componente i-esimo nella reazione j-esima	[-]
β	rapporto volumetrico tra catalizzatore e solidi presenti nel letto	[-]
δ	diametro medio del grano	[m]
δ	frazione di bolle presenti nel letto	[-]
ε	frazione di vuoto, errore relativo	[-]
ρ	densità di 'bulk' del gas	[kg m ⁻³]
σ	superficie specifica per unità di volume delle particelle sorbenti	[m ⁻¹]

Pedice

0	ingresso, valore iniziale
b	bolle
CaO	ossido d calcio

cat	catalizzatore
cbn	reazione di carbonatazione dell'ossido di calcio
e	emulsione, equilibrio
g	gas
p	particella
pl	strato solido del prodotto
sor	sorbente

Bibliografia

1. Xu J, Froment, GF (1989) Methane Steam Reforming, Methanation and Water Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics. *AIChE J.* 35:88–96
2. Stendardo S Foscolo PU (2009) Carbon Dioxide Capture with Dolomite: a Model for Gas-Solid Reaction within the Grains of a Particulate Sorbent. *Chem. Eng. Sci.* 64:2343–2352
3. Di Carlo A, Bocci E, Zuccari F, Dell’Era A (2010) Numerical Investigation of Sorption Enhanced Steam Methane Reforming Process Using Computational Fluid Dynamics Eulerian-Eulerian Code. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49:1561–1576
4. Seitkaliyeva N, Mancini G, Jand N, Foscolo PU (2006) Methane conversion to hydrogen with simultaneous CO₂ captured by dolomite in a fluidized bed reactor. In: *Proceedings of Diffusion Fundamentals*, L’Aquila, Italy
5. Abanades JC (2002) The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃. *Chem. Eng. J.* 90:303–306
6. Blamey J, Anthony EJ, Wang J, Fennell PS (2010) The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture. *Progress in Energy and Combustion Science* 36:260–279
7. Chen Z, Song HS, Portillo N, Lim CJ, Grace JR, Anthony EJ (2009) Long-term calcination/carbonation cycling and thermal pretreatment for CO₂ capture by limestone and dolomite. *Energy & Fuels* 23:1437–44
8. Silaban A, Narcida M, Harrison DP (1996) Characteristics of the reversible reaction between CO₂ (g) and calcined dolomite, *Chem. Eng. Comm.* 146:149-162
9. Stanmore BR, Gilot P (2005) Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. *Fuel Processing Technology* 86:1707–1743
10. Darton RC, LaNauze RD, Davidson JF, Harrison, D (1977) Bubble Growth Due to Coalescence in Fluidised Beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 55:274–280
11. Gunn DJ (1978) Transfer of Heat or Mass to Particles in Fixed and Fluidized Beds. *Int. J. Heat Mass Transfer* 21:467–476
12. Finlayson, BA (1980) *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*. New York: McGraw-Hill
13. Rice RG, Do DD (1995). *Applied mathematics and modeling for chemical engineers*. New York: John Wiley & Sons Inc

