



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

# Fabbisogno energetico della cattura di CO<sub>2</sub> nell'impianto Zecomix

*Carlos Herce, Roberta Mecozzi, Andrea Di Annunzio, Antonio Calabrò*

## FABBISOGNO ENERGETICO DELLA CATTURA DI CO2 NEL IMPIANTO ZECOMIX

Carlos Herce (CIRCE), Roberta Mecozzi, Andrea Di Annunzio, Antonio Calabrò (ENEA)

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 CO<sub>2</sub>

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

## SOMMARIO

Questo rapporto presenta l'analisi del fabbisogno energetico per la cattura della CO<sub>2</sub> nel carbonatore di ZECOMIX. L'analisi si è basata su diverse prove realizzate in TGA per ottenere il rendimento di cattura a tempi di carbonatazione brevi (5 min) e lunghi (30 min). Si è analizzata la CO<sub>2</sub> ritenuta sotto diverse condizioni di carbonatazione e il fabbisogno energetico teorico associato alla rigenerazione del sorbente mediante calcinazione standard (isobara) e mediante rigenerazione a vuoto (isoterma).

## PREMESSA

In questo rapporto si studia il bilancio di energia che sta alla base dello studio del comportamento del carbonatore durante l'intero processo di cattura in situ della CO<sub>2</sub> prodotta. L'obiettivo è quello di riuscire ad avere un quadro generale sul consumo energetico del reattore di Carbonatazione al variare della durata di carbonatazione e della quantità di CO<sub>2</sub> catturata, e quale sia la condizione che comporti minor consumo energetico.

Il primo passo è la valutazione della quantità di Kg di CO<sub>2</sub> catturata in due diversi casi, quelle che hanno avuto rendimento migliore nel rapporto [1], quindi con Conversione ultima maggiore all'aumentare dei cicli. Parliamo quindi della Prova V (30 minuti) e della Prova XI (5 minuti). Si riporta nella *Tabella 1* la modalità di esecuzione delle prove:

n° prova	Durata ciclo (min)	T. carbonatazione (°C)	Velocità di risc. e raffr. (°C/min)	Massa (mg)	Granulometria (mm)	Atmosfera (ml/s)
V	30	600°C	10°C/min	B (8)	0,4-0,6	CO <sub>2</sub> (60)
XI	5+2	600°C	50°C/min	B (8)	0,4-0,6	CO <sub>2</sub> (30)

*Tabella 1 – Prove a miglior rendimento*

I *Grafici 1 e 2* seguenti mostrano l'andamento di conversione ultima delle prove e l'andamento dei cicli nel tempo. La quantità di CO<sub>2</sub> catturata corrisponde al valore di conversione ultima in ogni ciclo. Si procede quindi con la valutazione di tale quantità nelle prove differenti al fine di determinare quale sia il consumo energetico del reattore di carbonatazione.

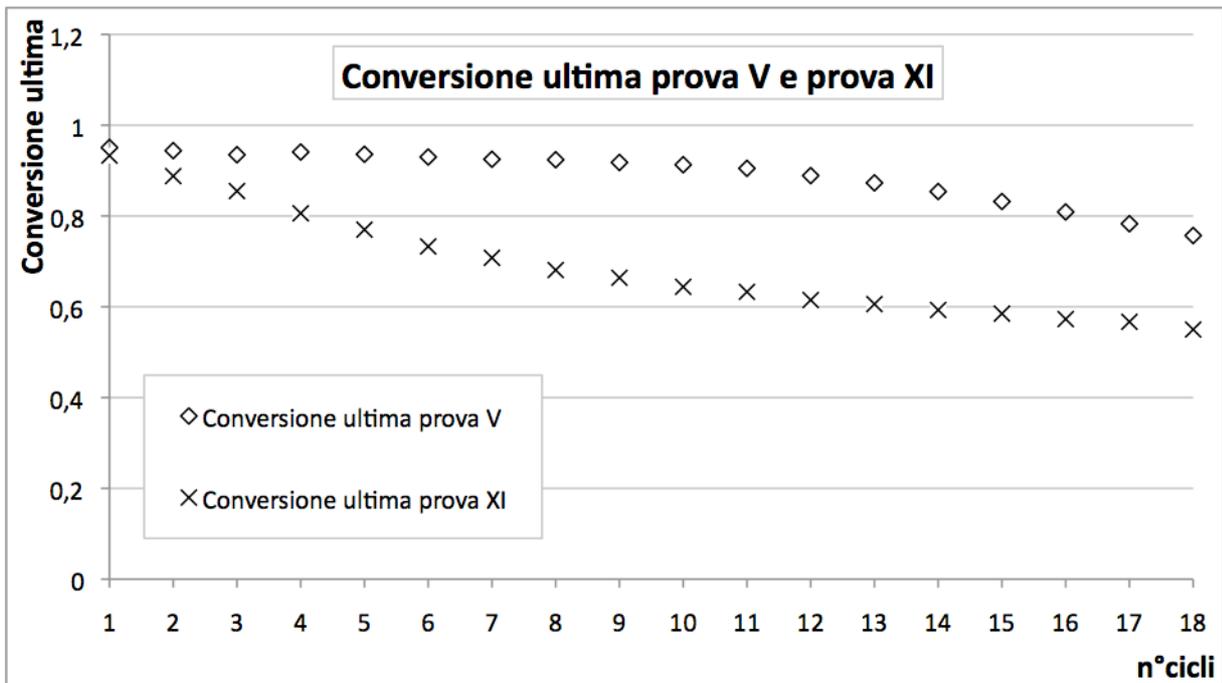


Grafico 1 – Conversione ultima delle prova a miglior rendimento

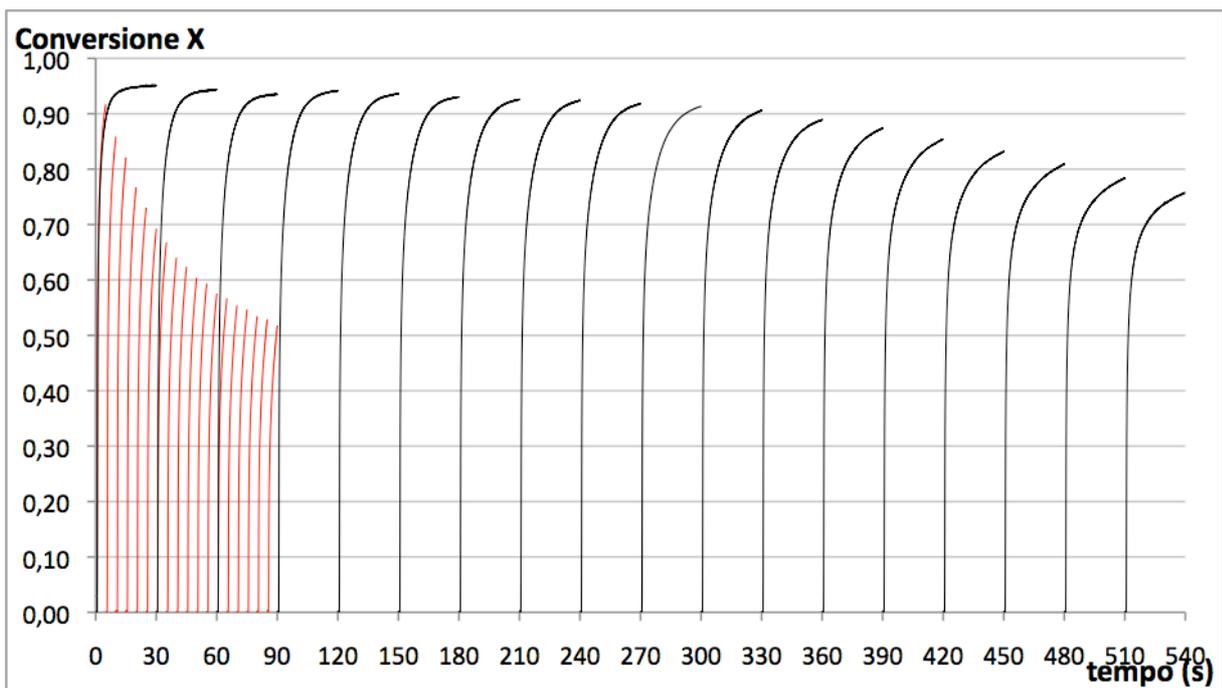


Grafico 2 – Variazione di Macro cicli e Micro cicli nel tempo

La somma dei valori di Conversione ultima in ogni ciclo corrisponde alla quantità in Kg di CO<sub>2</sub> catturata. I Grafici 3, 4 e 5 seguenti mostrano come questa quantità vari in funzione del tempo e del numero di cicli.

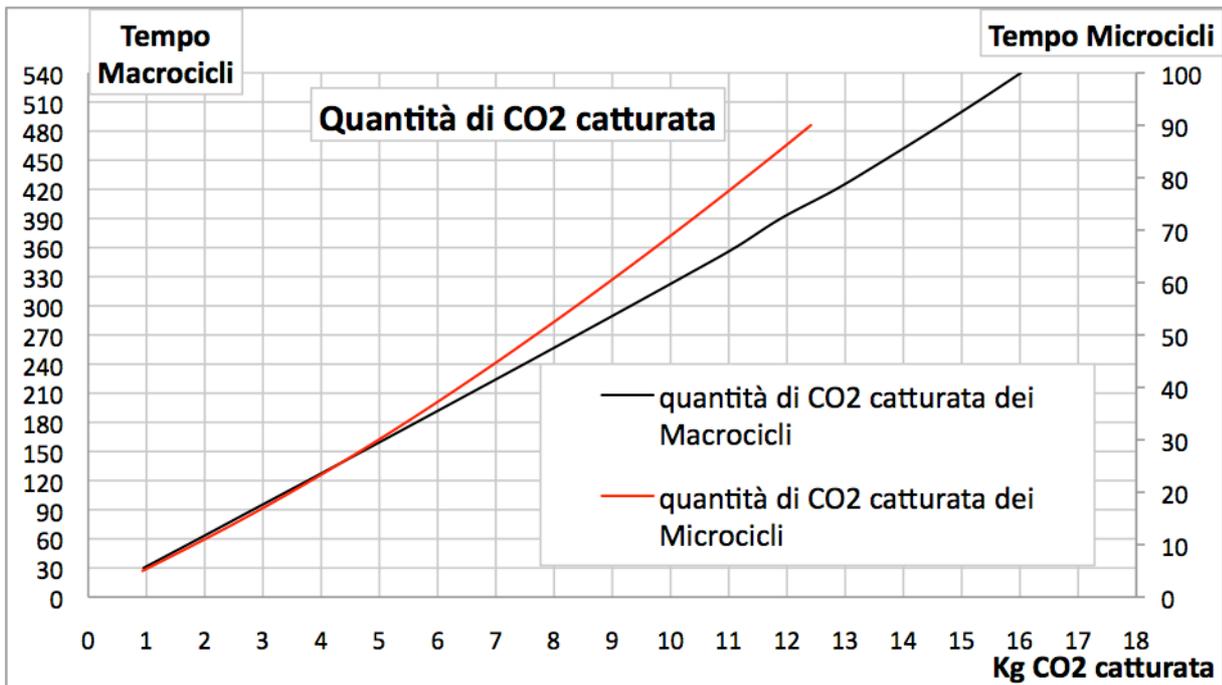


Grafico 3 – Quantità CO<sub>2</sub> catturata

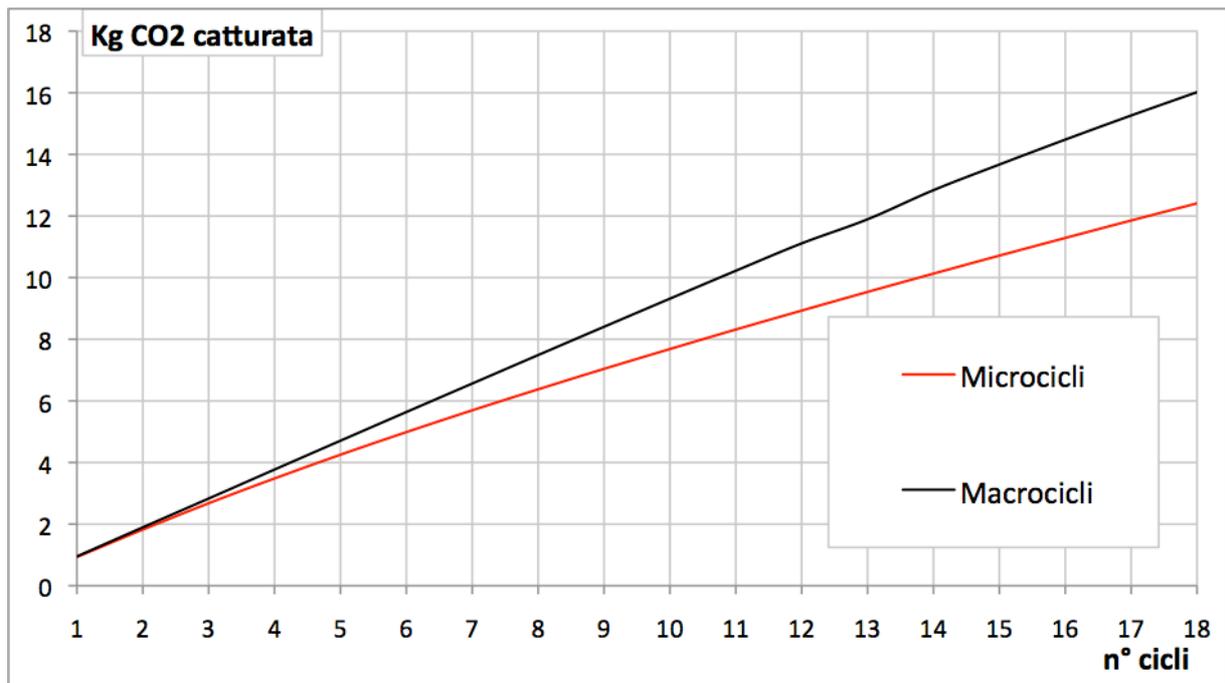
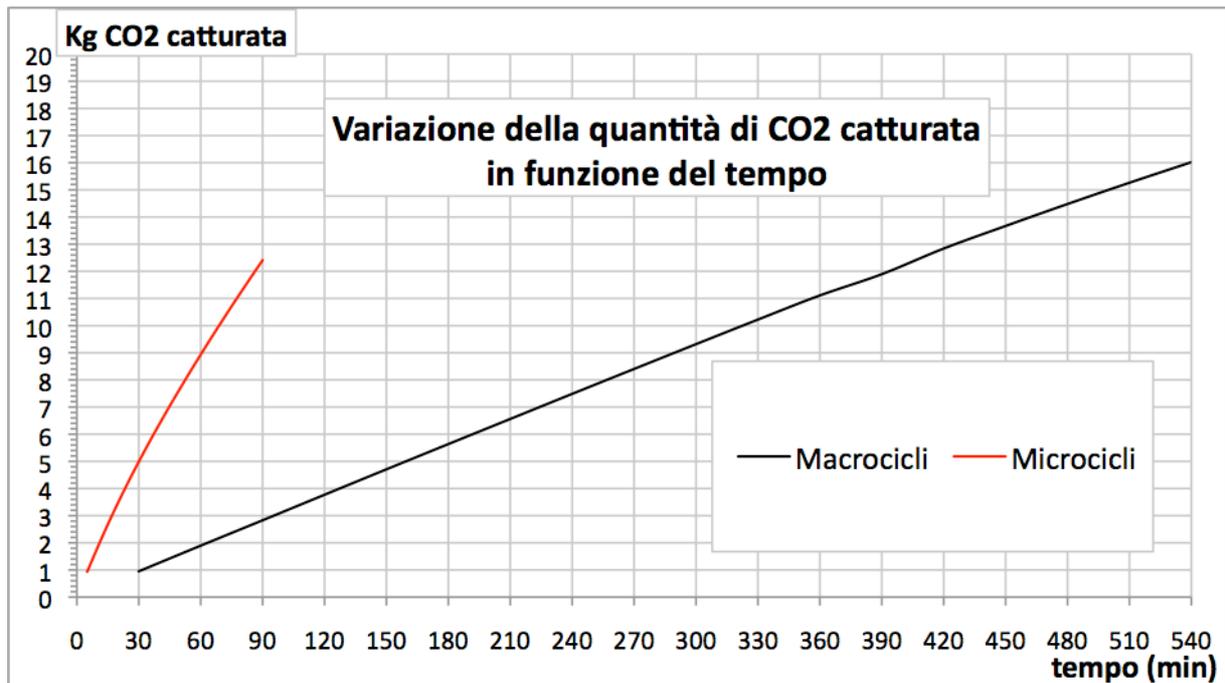


Grafico 4 – Variazione della quantità di CO<sub>2</sub> catturata in funzione del n° di cicli



*Grafico 5 – Variazione della quantità di CO<sub>2</sub> catturata in funzione del tempo*

Si nota dal *Grafico 3* e *4* che i Macrocieli catturano una quantità maggiore di anidride carbonica, ossia circa 16 Kg, a differenza della quantità massima di anidride carbonica catturata dai Microcieli, che è uguale a circa 12 kg.

Il *Grafico 5* invece mostra che queste quantità massime sono state catturate in diverso tempo a seconda della durata di ogni ciclo. Infatti i 16 kg di CO<sub>2</sub> sono stati catturati in 18 cicli da 30 minuti, quindi in 9 ore. I Microcieli invece hanno impiegato 1,5 ore per catturare 12 kg di CO<sub>2</sub>.

Da questi dati si può calcolare il fabbisogno energetico del reattore di carbonatazione.

## ***2 Fabbisogno energetico del reattore di carbonatazione***

Si considera un reattore CSTR (Continuously Stirred tank Reactor), ossia un reattore continuo ideale costituito da un serbatoio alimentato da flusso costante di reagenti e dotato di un sistema di agitazione, in modo tale da avere una composizione omogenea di CaO e CO<sub>2</sub> all'interno dello stesso. In questo tipo di reattore ideale, i vari reagenti sono supposti essere perfettamente mescolati in tal modo la temperatura e la concentrazione dei vari componenti del syngas decarbonizzato abbiano lo stesso valore sia all'interno che all'uscita del reattore.

Il fabbisogno energetico totale del reattore di carbonatazione è composto da 4 termini, ognuno dei quali contribuisce ad un consumo energetico. L'obiettivo è la determinazione dei diversi contributi dell'equazione per poi definire la quantità di Energia totale che il sistema richiede, ed il relativo confronto tra i Macrocieli ed i Microcieli.

Il fabbisogno energetico totale del reattore di carbonatazione è:

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{I calcinazione}} + E_{\text{reazione carbonatazione}} + E_{\text{ventilatore}} + E_{\text{calcinazione}} \quad (1)$$

- Il primo contributo, l'**Energia necessaria alla prima calcinazione**, è il processo durante il quale la dolomite caricata nel reattore, che si compone di  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ , viene riscaldata per la prima volta in modo tale da scindere i carbonati nei rispettivi ossidi separando la  $\text{CO}_2$ . Questo processo risulta uguale sia per i Macro cicli che per i Micro cicli, quindi non necessaria ai fini di calcolo;
- Il secondo contributo, ossia l'**Energia di carbonatazione** è l'Energia che il sistema richiede per la reazione della  $\text{CO}_2$  con il letto fluido di  $\text{CaO}$  nel reattore per formare il rispettivo carbonato di calcio; si suppone che questa si smaltisca istantaneamente, quindi il calore fornito dalla reazione è uguale a zero.
- Il terzo contributo, ossia l'**Energia necessaria all'alimentazione tramite ventilatore** è indipendente dal tempo e quindi è uguale sia per i Macro cicli che per i Micro cicli.
- Il quarto contributo, ossia l'**Energia necessaria alla calcinazione del letto di dolomite** avviene quando il materiale solido, saturo di  $\text{CO}_2$ , è inviato ad un processo nel quale ha luogo la rigenerazione termica del sorbente, ossia la separazione del  $\text{CaO}$  dalla  $\text{CO}_2$  per riprendere di nuovo al ciclo alzando la temperatura o abbassando la pressione. Questa può essere calcolata quindi in due differenti casi:
  - **Energia di calcinazione Standard**, aumentando la temperatura;
  - **Energia di calcinazione Sottovuoto**, diminuendo la pressione della  $\text{CO}_2$ .

Questi ultimi contributi variano al variare dei Macro cicli ed i Micro cicli. Si procede pertanto alla loro valutazione.

### ***3 Fabbisogno energetico con calcinazione standard***

La calcinazione standard è il processo durante il quale avviene il riscaldamento del letto di  $\text{CaCO}_3$  da  $600^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$ , dopo la carbonatazione, lasciando la pressione costante. Il *Grafico 6* mostra il diagramma di fase  $\text{CaO-CaCO}_3$  che mette in relazione la pressione parziale della  $\text{CO}_2$  in funzione della temperatura. La pressione parziale della  $\text{CO}_2$  nelle prove è di 0,5 atm. Quindi l'Energia che il letto di  $\text{CaCO}_3$  richiede è uguale all'Energia necessaria al riscaldamento del reattore di  $600^\circ\text{C}$ .

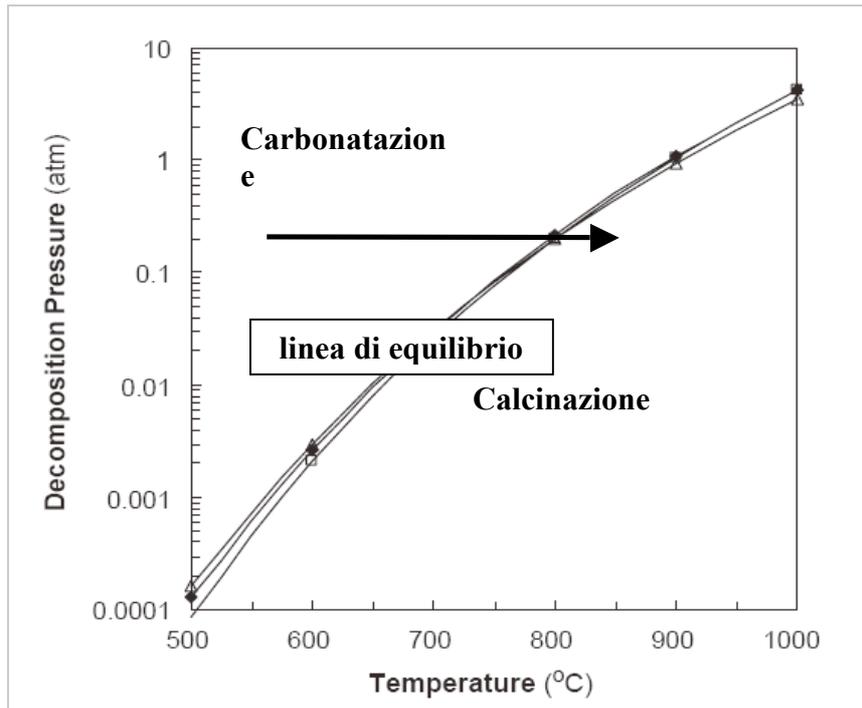


Grafico 6 – Diagramma di fase CaO – CaCO<sub>3</sub>

Quindi, per la fase di calcinazione standard bisogna fornire energia necessaria a:

- Riscaldare il letto da 600 °C a 900 °C: fissando un calore specifico Cp di 0.3 kcal/ (kg°C) e considerando DT come variazione di Temperatura nel letto pari a 300°C. Si calcola questa quantità di energia come:

$$E_{\text{calcinazione specifica}} = C_p * DT = 90\text{Kcal} \text{ utilizzando 1 Kg di dolomite}$$

$$E_{\text{calcinazione}} = 90 \text{ Kcal}$$

L'Energia di calcinazione standard aumenta all'accrescere del numero del numero di cicli, quindi è pari a:

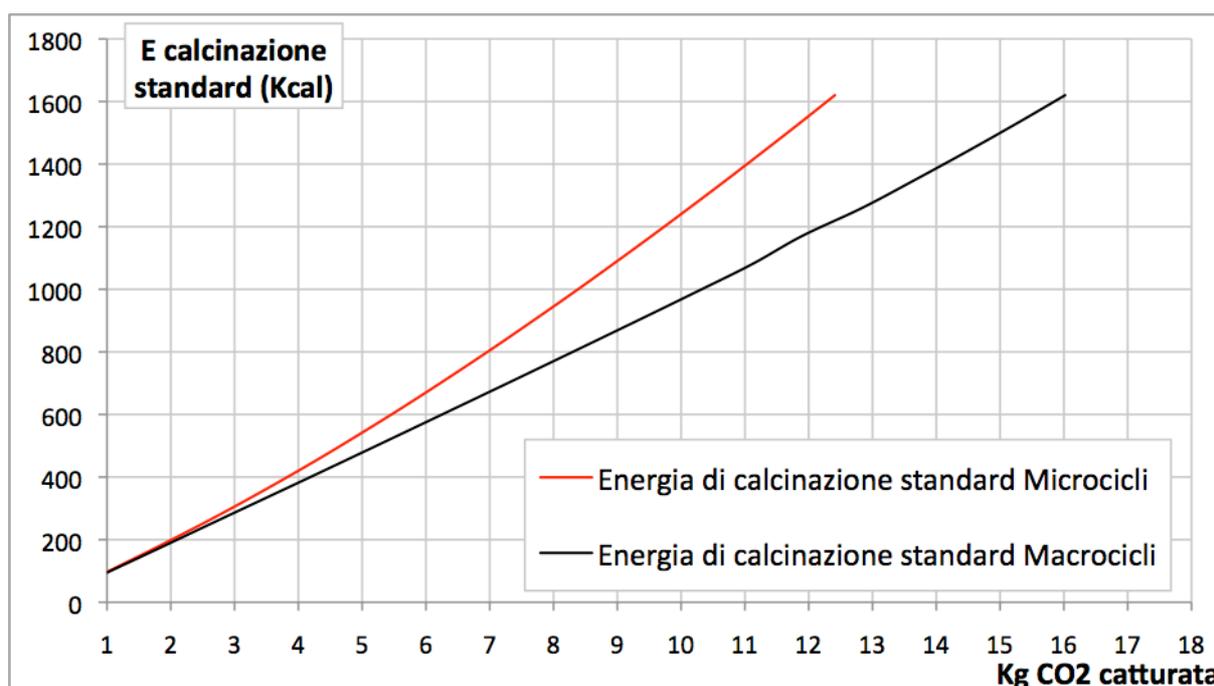
$$E_{\text{calcinazione}} = 90 \text{ Kcal} * n^{\circ} \text{ cicli}$$

Si nota dai Grafici seguenti che l'Energia di calcinazione standard sia pari a 1620 Kcal in tutti e due i casi, ma presenta, al variare dei Kg di CO<sub>2</sub> catturata, un andamento differente.

n° cicli	Kg CO <sub>2</sub> catturata Macro cicli	Kg CO <sub>2</sub> catturata Micro cicli	Energia Calcinazione standard
1	0,951	0,933	90
2	1,895	1,821	180
3	2,83	2,676	270
4	3,771	3,482	360
5	4,707	4,252	450
6	5,637	4,985	540
7	6,562	5,693	630
8	7,486	6,374	720

9	8,404	7,038	810
10	9,317	7,682	900
11	10,222	8,315	990
12	11,111	8,93	1080
13	11,894	9,536	1170
14	12,838	10,129	1260
15	13,67	10,714	1350
16	14,479	11,287	1440
17	15,262	11,854	1530
18	16,019	12,41	1620

*Tabella 2 – valori di Conversione ultima ed Energia di calcinazione Standard*



*Grafico 7 – Variazione dell'Energia di calcinazione Standard al variare della CO<sub>2</sub> catturata*

Questo diverso andamento dell'Energia di calcinazione standard in funzione della CO<sub>2</sub> catturata presuppone un diverso consumo energetico per ogni Kg di anidride carbonica al variare del numero di cicli e del tempo. Si prosegue quindi con il suo calcolo.

### **3.1 Energia di calcinazione standard al variare del numero di cicli**

Consideriamo l'Energia di calcinazione standard per ogni Kg di CO<sub>2</sub> catturata e la sua variazione rispetto al numero di cicli, i cui valori sono esposti in *Tabella 3*. Questa, pari a 90 Kcal, è stata divisa con il valore di Conversione ultima in ogni ciclo, quindi alla quantità di CO<sub>2</sub> catturata. Il *Grafico 8* mostra l'evoluzione della stessa al variare del numero di cicli.

ione parziale della CO<sub>2</sub> da 0,5 atm ad una minima. In questo modo si aiuta la liberazione della CO<sub>2</sub> che viene favorita a pressioni parziali della CO<sub>2</sub> basse. Pertanto la calcinazione si produce a

temperature uguali alla carbonatazione e le pareti del reattore diventano sorgente di calore per calcinare il letto, riducendo così il fabbisogno energetico del sistema.

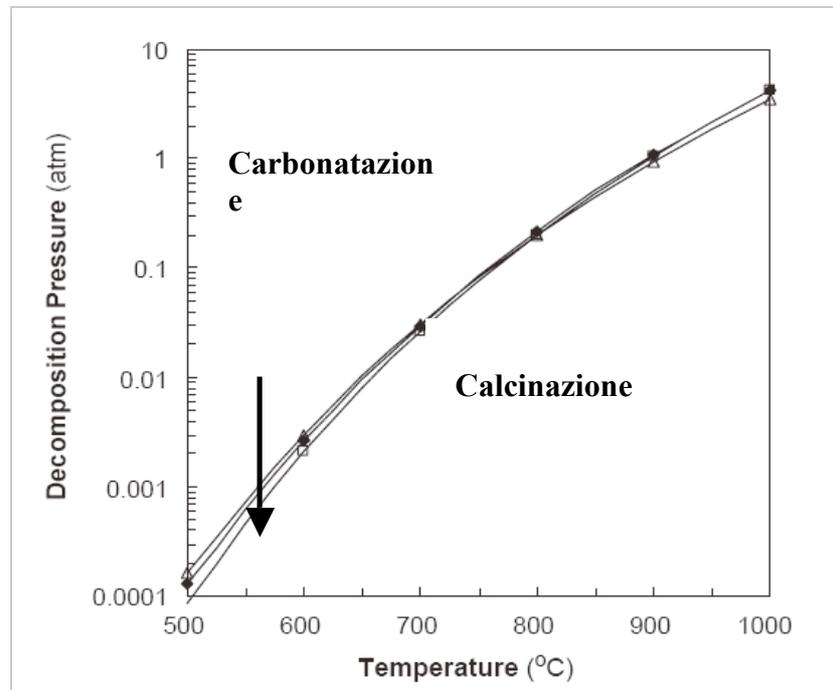


Grafico 12 – Diagramma di fase CaO – CaCO<sub>3</sub>

Si parla quindi di **Energia di calcinazione sottovuoto**, ossia l'energia necessaria al passaggio dalla carbonatazione alla calcinazione senza aver bisogno di scaldare il letto del reattore ma abbassando la pressione parziale della CO<sub>2</sub> affinché la T e la P<sub>CO2</sub> nel reattore si trovino al di sotto della linea di equilibrio.

$$P_{CO_2} = P_{tot} * X_{CO_2}$$

La pressione parziale della CO<sub>2</sub> nelle prove è stata di 0,5 atm e X<sub>CO2</sub> è la frazione massica della CO<sub>2</sub> presente nella dolomite. Supponendo che P<sub>tot</sub> = 1 atm, per creare il vuoto bisogna diminuire la pressione totale fino a valori minimi, in modo tale da abbassare anche la pressione parziale della CO<sub>2</sub>.

L'abbassamento di pressione atmosferica comporta l'utilizzo di una pompa che permetta di creare il vuoto, posizionandola immediatamente all'uscita del reattore di carbonatazione. Consideriamo quindi il reattore di carbonatazione di 4 metri di altezza e 1 metro di diametro, all'uscita del quale avviene il pompaggio. Supponiamo inoltre che all'interno di esso sia presente solo CO<sub>2</sub>, in quanto la presenza di altri gas comporterebbe una variazione di pressione parziale diversa. Inoltre, in fase di calcinazione, ipotizziamo un flusso di CO<sub>2</sub> di una certa portata.

Per la legge dei gas perfetti:

$$PV = nRT$$

Considerando che la pressione sia pari a 1 atm, il volume del cilindro pari a  $\pi r^2 h = 3,14 \text{ m}^3$ , con R costante dei gas perfetti e T temperatura pari a  $600^\circ \text{ C}$ , allora il numero di moli di  $\text{CO}_2$  all'interno del reattore è pari a:

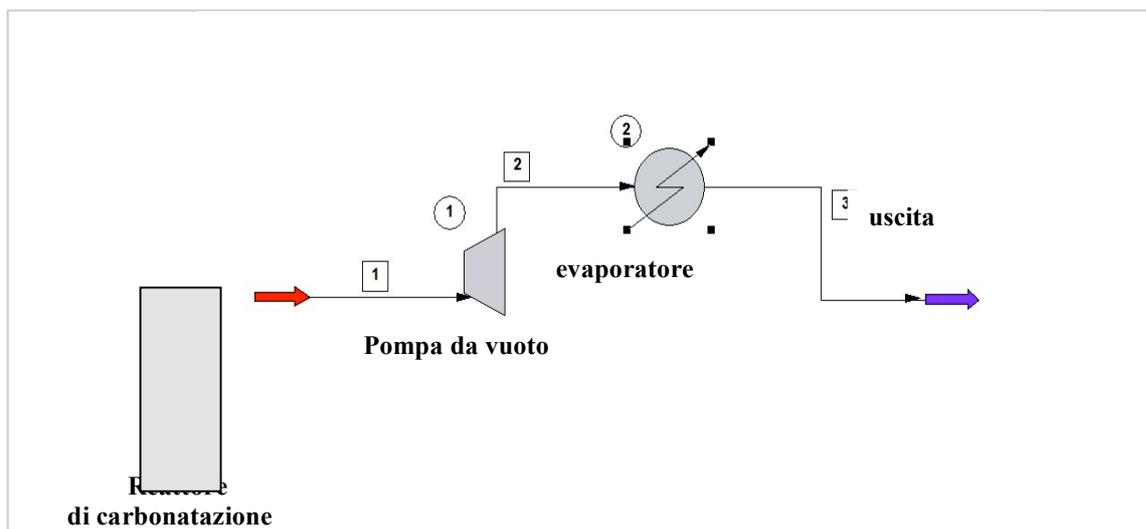
$$n = 39,33 \text{ mol}$$

la portata di  $\text{CO}_2$  all'interno del reattore è:

$$n = 94,39 \text{ mol/h}$$

ossia la portata di  $\text{CO}_2$  in ingresso.

A questo punto simuliamo, col codice CHEMCAD, un impianto di pompaggio all'uscita del reattore, mostrato in *Figura 1*.



*Figura 1 – Simulazione Chemcad di un sistema di pompaggio per sottovuoto all'uscita del reattore di carbonatazione*

In dettaglio:

- la sezione 1 rappresenta la condizione all'uscita del reattore della  $\text{CO}_2$  considerata, subito dopo la carbonatazione:
  - $P_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ atm}$
  - **Portata** =  $94,39 \text{ mol/h}$
  - **Temperatura** =  $600^\circ \text{C}$ .
- la sezione 1 identifica il dispositivo meccanico in grado di creare vuoto all'interno del reattore, quindi una *pompa da vuoto* che genera un cambiamento di pressione da una massima di partenza di 0,5 atm ad una minima di 0,001. Esistono diversi tipi di pompe di vuoto che coprono differenti intervalli di pressione. Ogni tipo di pompa è caratterizzato dal valore della portata volumetrica e dal valore della minima pressione raggiunta. Tra i vari tipi

di pompe meccaniche che producono il vuoto primario si considera una **pompa rotativa a palette** [3] con efficienza di circa 0,5 se usata singolarmente o 0,3 se usata con valvole. [4]

Quindi:

$$- \eta \text{ efficienza pompa rotativa a palette} = 0,5 \div 0,3$$

- la sezione 2 rappresenta la condizione all'uscita della pompa da vuoto:  
-  $P_{CO_2} = 0,001 \text{ Pa}$ .

Il lavoro della pompa genera un abbassamento di Temperatura. Quindi per riportare la T a  $600^\circ\text{C}$  di partenza abbiamo bisogno di un ulteriore dispositivo meccanico.

- La sezione ? indica quindi l'**evaporatore**, adatto a riportare la temperatura a  $600^\circ\text{C}$  scesa per la variazione di pressione. Tale sistema genera una variazione entalpica endotermica con un  $DH > 0$ .
- la 3 indica la situazione finale con la  $P_{CO_2}$  e Temperatura richieste.  
-  $P_{CO_2} = 0,001$   
-  $T = 600^\circ\text{C}$

Quindi, alla fine del processo si hanno:

1. **W lavoro teorico della pompa;** lavoro prodotto dalla pompa da vuoto nella sezione 1
2. **DH variazione di entalpia;** che equivale al calore scambiato nella sezione ?

1. Il **W lavoro teorico della pompa** da simulazione vale:

$$W = 0,494296 \text{ KW per i Microcicli}$$

$$W = 0,082377 \text{ KW per i Macrocieli}$$

Questo, moltiplicato rispettivamente per 300 secondi e 1800 secondi, ossia per la durata di 1 Microciclo ed un Macrocielo, diventa:

$$W_t = 0,494296 \text{ KW} * 300 \text{ (s)} = 148,29 \text{ KJ per i Microcicli}$$

$$W_t = 0,082377 \text{ KW} * 1800 \text{ (s)} = 148,29 \text{ KJ per i Macrocieli}$$

Quindi uguale sia per i Macrocieli che per i Microcicli.

2. **DH variazione di entalpia;** che deriva dalla quantità di calore necessaria all'evaporatore di riportare la temperatura a  $600^\circ$  in seguito ad un abbassamento di pressione che da simulazione, vale:

$$DH = 1,14975 * 10^{-6} \text{ MJ/h per i Microcicli};$$

$$DH = 1,91625 * 10^{-7} \text{ MJ/h per i Macrocieli}$$

Dividendo questa quantità per il numero di cicli in 1 ora, si ha la quantità di calore per ogni Microciclo e Macro ciclo, che risulta uguale:

$$DH = 1,14975 * 10^{-6} \text{ (MJ/h)} * 12 = 9,58125 * 10^{-8} \text{ MJ/Mc (micro)}$$

$$DH = 1,91625 * 10^{-7} \text{ (MJ/h)} * 2 = 9,58125 * 10^{-8} \text{ MJ/MC (macro)}$$

Quindi:  $DH = 9,58125 * 10^{-5} \text{ KJ/mC o KJ/MC}$

Pertanto l'Energia necessaria a creare il sottovuoto all'interno del reattore, chiamata **Energia di sottovuoto specifica** ed è pari a:

$$E_{\text{sottovuoto specifica}} = W_{\text{teorico}} / \eta + DH_{\text{riscaldamento}}$$

Il lavoro teorico diviso il rendimento della pompa diventa lavoro reale. Considerando il rendimento della pompa uguale a 0,5, allora:

$$E_{\text{sottovuoto specifica}} = 148,29 \text{ KJ}/0,5 + 9,58125 * 10^{-5} = 296,58 \text{ KJ}$$

$$E_{\text{sottovuoto specifica } 0,5} = 70,83 \text{ Kcal}$$

Mentre, considerando il rendimento della pompa rotativa uguale a 0,3, l'Energia di calcinazione di sottovuoto è di:

$$E_{\text{sottovuoto specifica}} = 148,29 \text{ KJ}/0,3 + 9,58125 * 10^{-5} = 494,30 \text{ KJ}$$

$$E_{\text{sottovuoto specifica } 0,3} = 118 \text{ Kcal}$$

Che, all'aumentare dei numeri dei cicli è pari a:

$$E_{\text{sottovuoto } 0,5} = 70,83 \text{ Kcal} * n^{\circ} \text{ cicli}$$

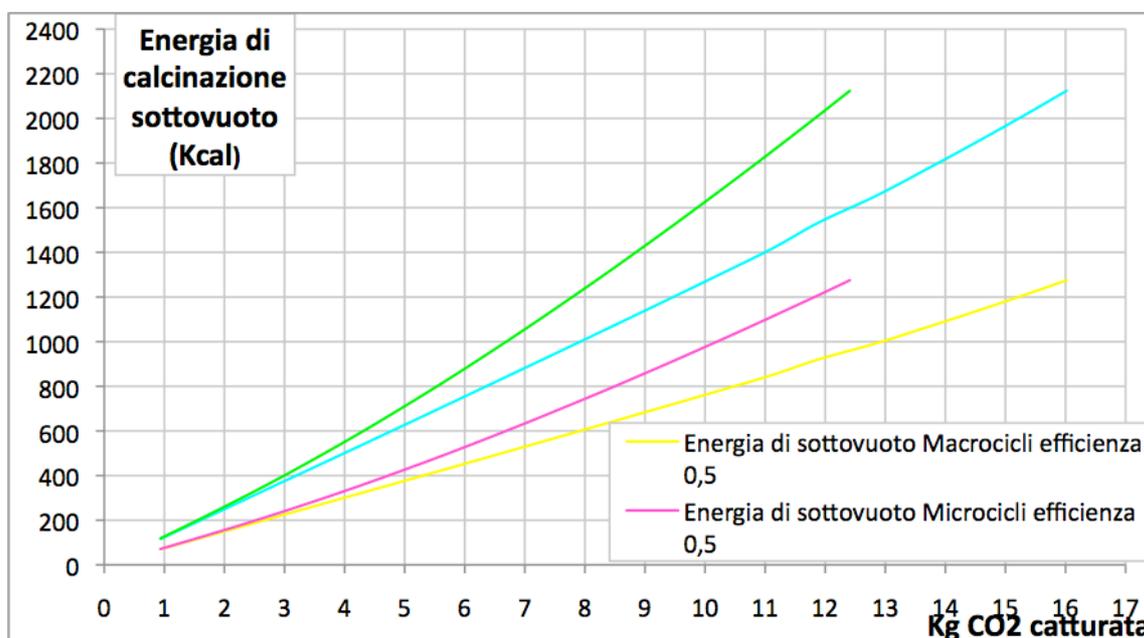
$$E_{\text{sottovuoto } 0,3} = 118 \text{ Kcal} * n^{\circ} \text{ cicli}$$

n° cicli	Kg CO <sub>2</sub> catturata Macro cicli	Kg CO <sub>2</sub> catturata Micro cicli	Energia	Energia
			Calcinazione sottovuoto $\eta = 0,5$ (Kcal)	calcinazione sottovuoto $\eta = 0,3$ (Kcal)
1	0,951	0,933	70,83	118
2	1,895	1,821	141,66	236
3	2,83	2,676	212,49	354
4	3,771	3,482	283,32	472
5	4,707	4,252	354,15	590
6	5,637	4,985	424,98	708
7	6,562	5,693	495,81	826

8	7,486	6,374	566,64	944
9	8,404	7,038	637,47	1062
10	9,317	7,682	708,3	1180
11	10,222	8,315	779,13	1298
12	11,111	8,93	849,96	1416
13	11,894	9,536	920,79	1534
14	12,838	10,129	991,62	1652
15	13,67	10,714	1062,45	1770
16	14,479	11,287	1133,28	1888
17	15,262	11,854	1204,11	2006
18	16,019	12,41	1274,94	2124

**Tabella 7 – Kg CO<sub>2</sub> catturata ed Energia di calcinazione Sottovuoto a diverso rendimento**

Il *Grafico 13* mostra l'andamento di questa Energia a diversa efficienza della pompa in funzione alla quantità di Kg di CO<sub>2</sub> catturata.



**Grafico 13 – Variazione dell'Energia di calcinazione Standard al variare della CO<sub>2</sub> catturata**

L'efficienza della pompa utilizzata contribuisce alla variazione dell'Energia di calcinazione sottovuoto. Infatti, si ha maggiore consumo energetico con efficienza minore. Dal *Grafico 13* si rileva questa differenza tra i Microcicli ed i Macro cicli al variare dei Kg CO<sub>2</sub> catturata.

#### **4.1 Energia di calcinazione di sottovuoto al variare del numero di cicli.**

Si procede ora con la valutazione dell'Energia di calcinazione di sottovuoto per ogni Kg di CO<sub>2</sub> catturata in funzione del numero di cicli. Come precedentemente detto, questa Energia dipende dal rendimento della pompa rotativa utilizzata, che può essere di 0,5 se usata singolarmente e 0,3 se usata con valvole. Si ricorda che i valori di tale Energia sono:

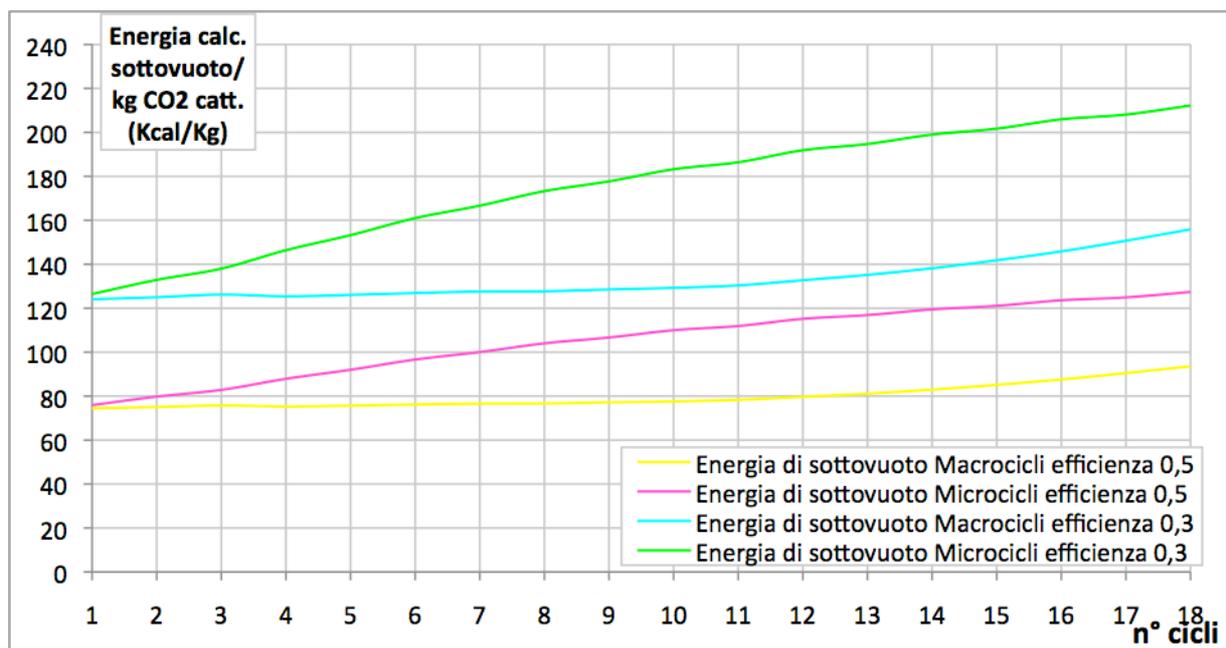
$$E_{\text{sottovuoto specifica } 0,5} = 70,83 \text{ Kcal}$$

$$E_{\text{sottovuoto specifica } 0,3} = 118 \text{ Kcal}$$

Quindi:

,933	74,47949527	75,91639871	124,0799159	126,4737406	125	132,8828829
2	0,944	0,888	75,03177966	79,76351351		
3	0,935	0,855	75,7540107	82,84210526	126,2032086	138,0116959
4	0,941	0,806	75,27098831	87,87841191	125,3985122	146,4019851
5	0,936	0,77	75,67307692	91,98701299	126,0683761	153,2467532
6	0,93	0,733	76,16129032	96,63028649	126,8817204	160,9822647
7	0,925	0,708	76,57297297	100,0423729	127,5675676	166,6666667
8	0,924	0,681	76,65584416	104,0088106	127,7056277	173,2745962
9	0,918	0,664	77,15686275	106,6716867	128,540305	177,7108434
10	0,913	0,644	77,57940854	109,984472	129,2442497	183,2298137
11	0,905	0,633	78,26519337	111,8957346	130,3867403	186,4139021
12	0,889	0,615	79,67379078	115,1707317	132,7334083	191,8699187
13	0,873	0,606	81,13402062	116,8811881	135,1660939	194,7194719
14	0,854	0,593	82,93911007	119,4435076	138,1733021	198,9881956
15	0,832	0,585	85,13221154	121,0769231	141,8269231	201,7094017
16	0,809	0,573	87,55253399	123,6125654	145,8590853	205,9336824
17	0,783	0,567	90,45977011	124,9206349	150,7024266	208,1128748
18	0,757	0,556	93,5667107	127,3920863	155,8784676	212,2302158

**Tabella 8 – Valori dell’Energia di calcinazione sottovuoto per ogni Kg di CO<sub>2</sub> catturata al variare del numero di cicli**



**Grafico 14 – Energia di calcinazione sottovuoto a diverso rendimento al variare dei n° di cicli**

Anche in questo caso i Microcicli a minor rendimento richiedono un maggior consumo energetico di sottovuoto ossia 212 Kcal circa. I Microcicli a rendimento 0,5 raggiungono valori di Energia di sottovuoto di circa 127 Kcal, che sono comunque maggiori rispetto ai Macro cicli a rendimento 0,5.

#### **4.2 Energia di calcinazione di sottovuoto al variare del tempo**

Ora si valuta l'Energia di calcinazione sottovuoto al variare del tempo per ogni Kg di CO<sub>2</sub> catturata, in modo tale da riuscire a stabilire quale sia la condizione migliore, ossia a minor consumo energetico rispetto ai due diversi rendimenti. I valori sono elencati in *Tabella 9*.

Al fine di avere un confronto temporale con i Macro cicli, si ricorda che per la Conversione ultima dei Micro cicli dopo il 18° ciclo si è ricorso al modello di Abanades. Il valore di Conversione limite raggiunge 0,51 dopo il 35° ciclo che rimane pressochè costante fino al ciclo 110° (*Tabella 5*).

tempo (min)		Conversione	Conversione	Energia	Energia	Energia	Energia
		ultima Macrocieli	ultima Microcieli	Calcinazione sottovuoto M $\eta = 0,5$ (Kcal)	Calcinazione sottovuoto m $\eta = 0,5$ (Kcal)	Calcinazione sottovuoto M $\eta = 0,3$ (Kcal)	Calcinazione sottovuoto m $\eta = 0,3$ (Kcal)
5	30	0,951	0,933	74,47949527	75,91639871	124,0799159	126,4737406
10	60	0,944	0,888	75,03177966	79,76351351	125	132,8828829
15	90	0,935	0,855	75,7540107	82,84210526	126,2032086	138,0116959
20	120	0,941	0,806	75,27098831	87,87841191	125,3985122	146,4019851
25	150	0,936	0,77	75,67307692	91,98701299	126,0683761	153,2467532
30	180	0,93	0,733	76,16129032	96,63028649	126,8817204	160,9822647
35	210	0,925	0,708	76,57297297	100,0423729	127,5675676	166,6666667
40	240	0,924	0,681	76,65584416	104,0088106	127,7056277	173,2745962
45	270	0,918	0,664	77,15686275	106,6716867	128,540305	177,7108434
50	300	0,913	0,644	77,57940854	109,984472	129,2442497	183,2298137
55	330	0,905	0,633	78,26519337	111,8957346	130,3867403	186,4139021
60	360	0,889	0,615	79,67379078	115,1707317	132,7334083	191,8699187
65	390	0,873	0,606	81,13402062	116,8811881	135,1660939	194,7194719
70	420	0,854	0,593	82,93911007	119,4435076	138,1733021	198,9881956
75	450	0,832	0,585	85,13221154	121,0769231	141,8269231	201,7094017
80	480	0,809	0,573	87,55253399	123,6125654	145,8590853	205,9336824
85	510	0,783	0,567	90,45977011	124,9206349	150,7024266	208,1128748
90	540	0,757	0,556	93,5667107	127,3920863	155,8784676	212,2302158

Tabella 9 – Valori dell’Energia di calcinazione sottovuoto al variare del tempo e del diverso rendimento della pompa

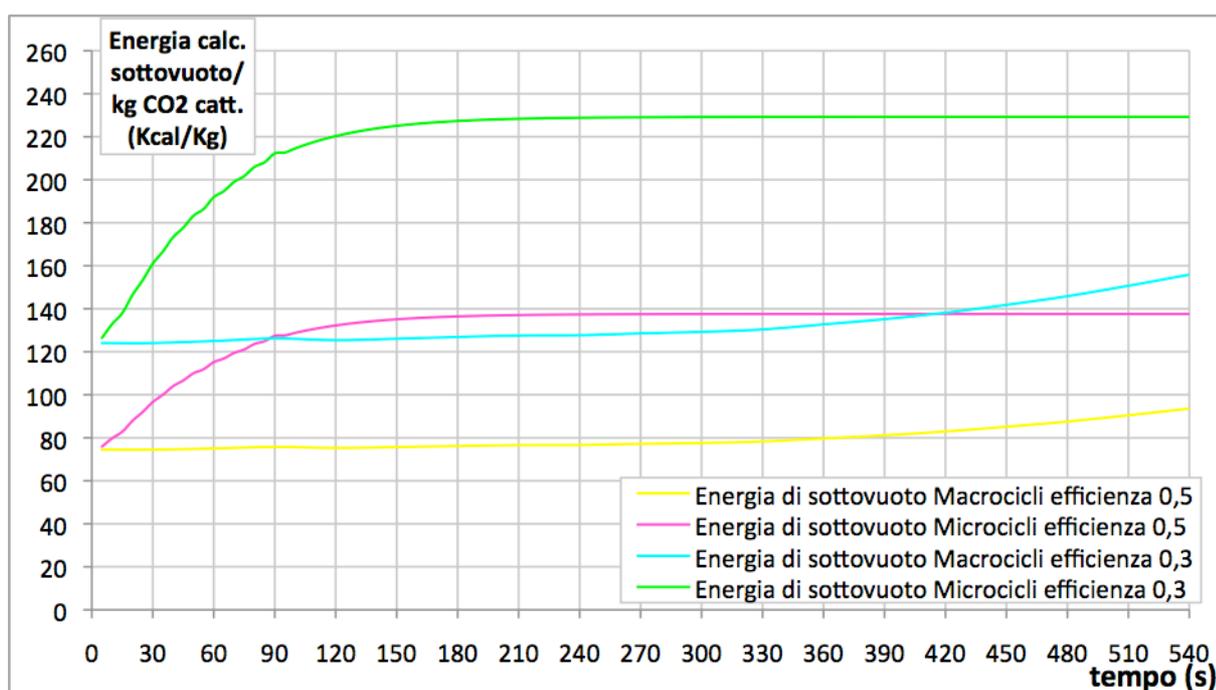


Grafico 15 – Energia di calcinazione sottovuoto a diverso rendimento al variare del tempo

Anche questo caso l'uso di Microcicli comporta un maggior consumo energetico. Quindi sarebbe più logico, anche in questo caso, operare con i Macro cicli.

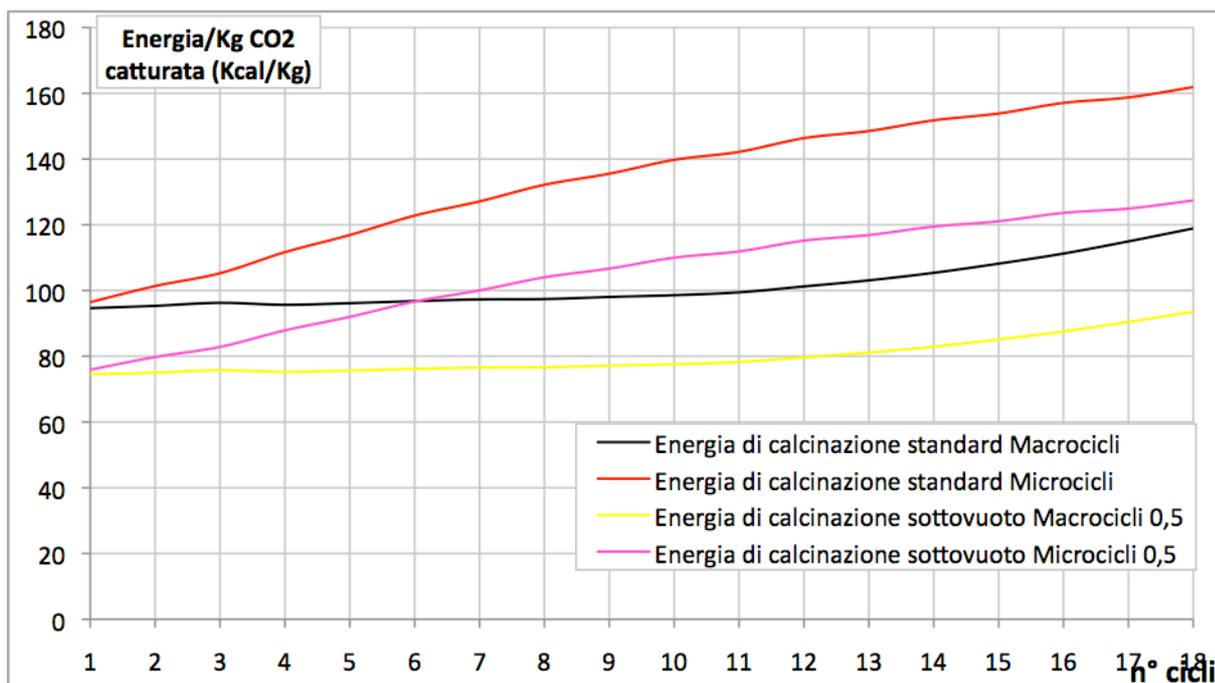
Però questa valutazione ha bisogno di una analisi più appropriata anche in relazione alle modalità di funzionamento del reattore di carbonatazione. Prima di questo si ricorre ad un confronto tra consumo energetico Standard e consumo energetico di Sottovuoto a diverso rendimento.

### ***5 Valutazione e confronto tra Energia di calcinazione Standard e di Sottovuoto***

In questo paragrafo si presentano i confronti tra calcinazione standard e sottovuoto e la valutazione di questi ai fini di un minor consumo energetico.

Il primo passo del confronto è illustrato dal *Grafico 16*, ossia la valutazione dell'Energia Standard e di Sottovuoto con efficienza 0,5, al variare del numero di cicli.

Si nota che utilizzando Macro cicli in condizioni Sottovuoto si ha minor consumo energetico. Invece, dal *Grafico 17* si nota che il rendimento minore della pompa rotativa utilizzata comporta un notevole aumento di Energia richiesta; di conseguenza la migliore condizione è rappresentata operando in Macro cicli Standard.



***Grafico 16 – Energia di calcinazione Standard e di sottovuoto (0,5) al variare del numero di cicli***

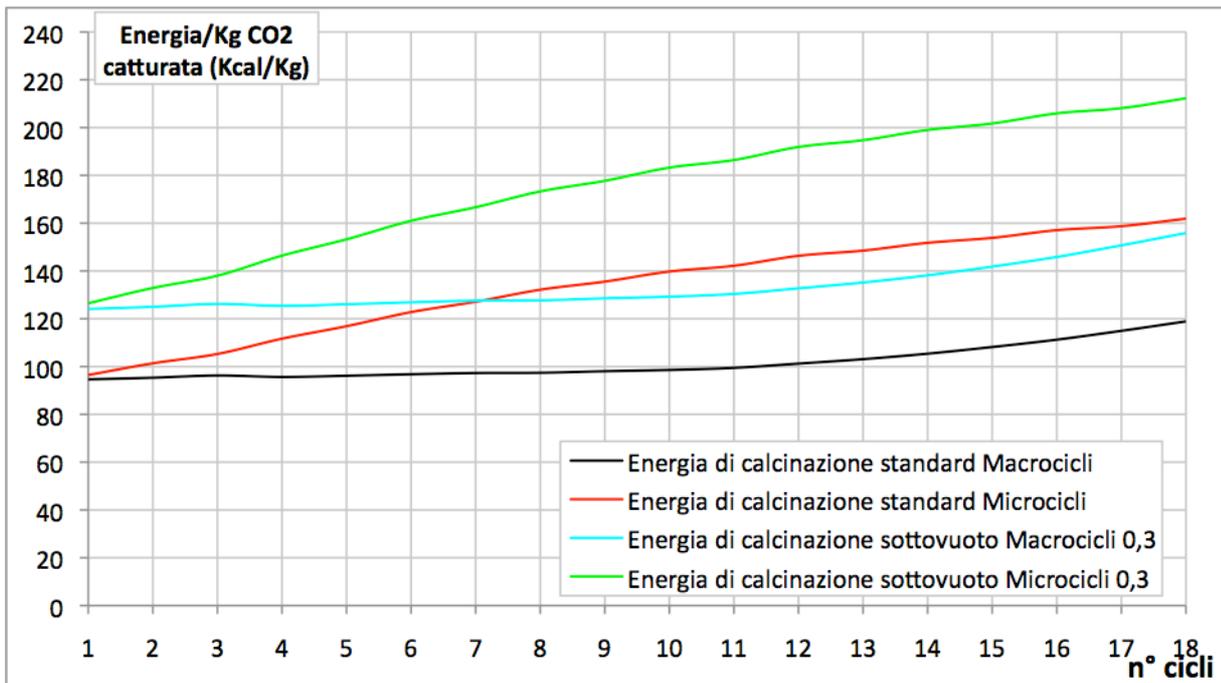


Grafico 17 – Energia di calcinazione Standard e di sottovuoto (0,3) al variare del numero di cicli

Lo stesso ragionamento vale per un confronto tra le due Energie al variare del tempo.

Infatti dai Grafici 1 e 19 la migliore condizione è rappresentata dalla situazione di sottovuoto a rendimento 0,5 con Macro cicli. Se il rendimento della pompa fosse di 0,3, il minor consumo energetico è rappresentato dalla modalità Macro cicli Standard.

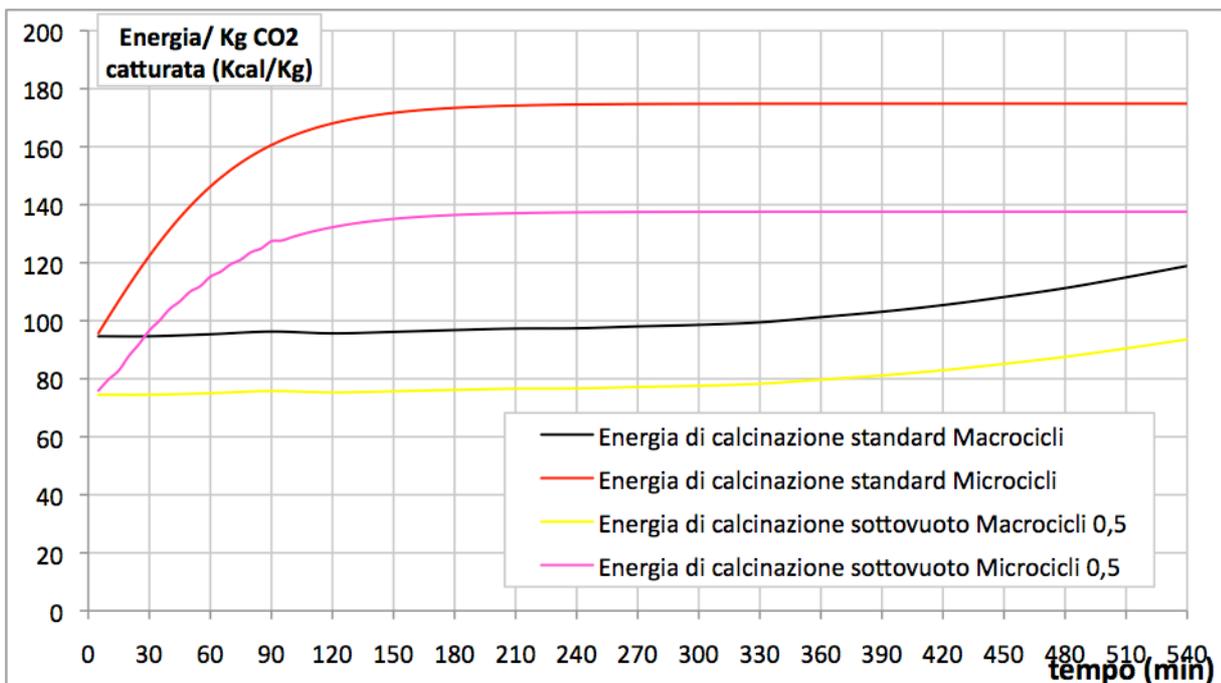


Grafico 18 – Energia di calcinazione Standard e di sottovuoto (0,5) al variare del numero del tempo

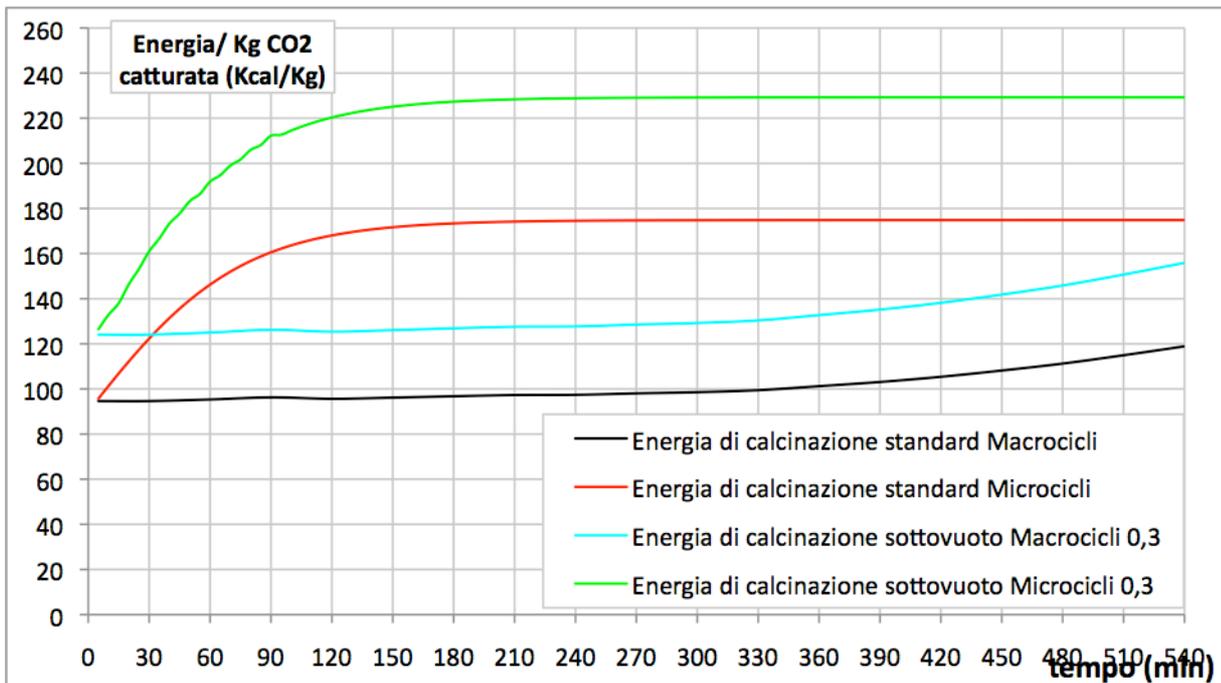


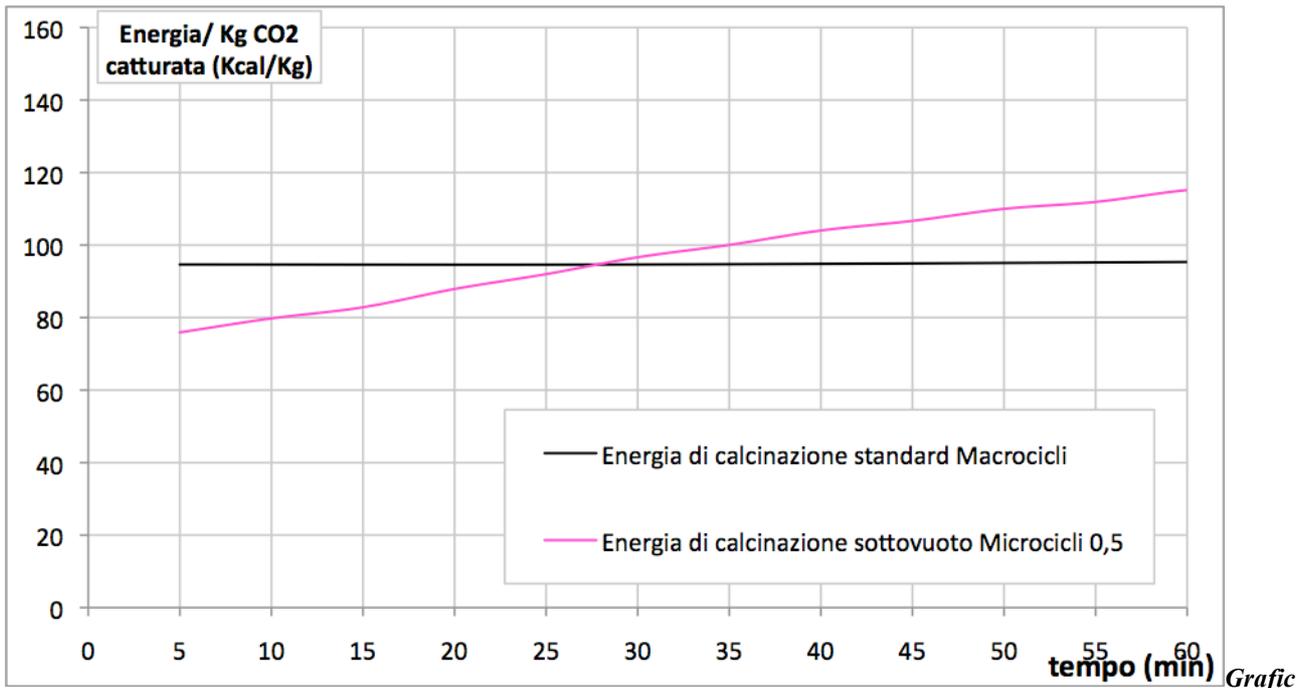
Grafico 19 – Energia di calcinazione Standard e di sottovuoto (0,3) al variare del numero del tempo

## 6 Conclusioni

Si è calcolata la quantità in Kg di CO<sub>2</sub> catturata, prendendo come esempio le due prove a miglior rendimento del rapporto [1], ossia la prova V a 30 minuti, campione di 8 mg, a 600°C, a 10°C/min, granulometria 0,4-0,6 mm in CO<sub>2</sub> (macroцили) e la prova XI a 5 minuti, campione di 8 mg, 600°C, 50°C/min, granulometria 0,4 – 0,6 mm in CO<sub>2</sub> (microцили) utilizzando 1 Kg di dolomite caricata nel reattore, che sono state le prove di riferimento per il lavoro seguente. Si è visto che la quantità di CO<sub>2</sub> catturata, calcolata in base alla somma dei valori di conversione ultima all'aumentare dei cicli, è stata più alta per i macroцили: circa 16 Kg al contrario dei 12 Kg dei microцили per kg di dolomite. Lo studio è stato rivolto in particolare all'energia di calcinazione, definita in base a due differenti modalità, ossia dal passaggio della reazione di carbonatazione alla reazione di calcinazione. Considerando il diagramma pressione-temperatura della CO<sub>2</sub>, l'energia di calcinazione standard è stata definita dal passaggio di fase in isobara, ossia con pressione della CO<sub>2</sub> costante, aumentando la temperatura dai 600°C ai 900°C, mentre l'energia di calcinazione sottovuoto è stata definita dal passaggio di fase in isoterma abbassando la pressione della CO<sub>2</sub>. L'obiettivo è stato quello di calcolare i due valori energetici al variare dei macroцили e microцили per poi stabilire quale delle due modalità operative abbia avuto minor consumo energetico all'aumentare dei cicli e del tempo.

L'energia di calcinazione standard è stata calcolata in base all'energia fornita al sistema per scaldare il reattore da una temperatura di 600°C a 900°C, mentre l'energia di calcinazione sottovuoto è stata calcolata in base al lavoro della pompa da vuoto (rendimento 0,5) utilizzata in uscita del reattore per passare da una pressione interna iniziale di 1 atm ad una minima. Questi valori poi sono stati calcolati per ogni ciclo delle prove di riferimento, ossia la prova V (macrocicli) e la prova XI (microcicli).

I Grafici 20 e 21 mostrano i diversi andamenti al variare del tempo.



o 20 – Energia di calcinazione nei primi minuti di funzionamento a rendimento pompa 0,5

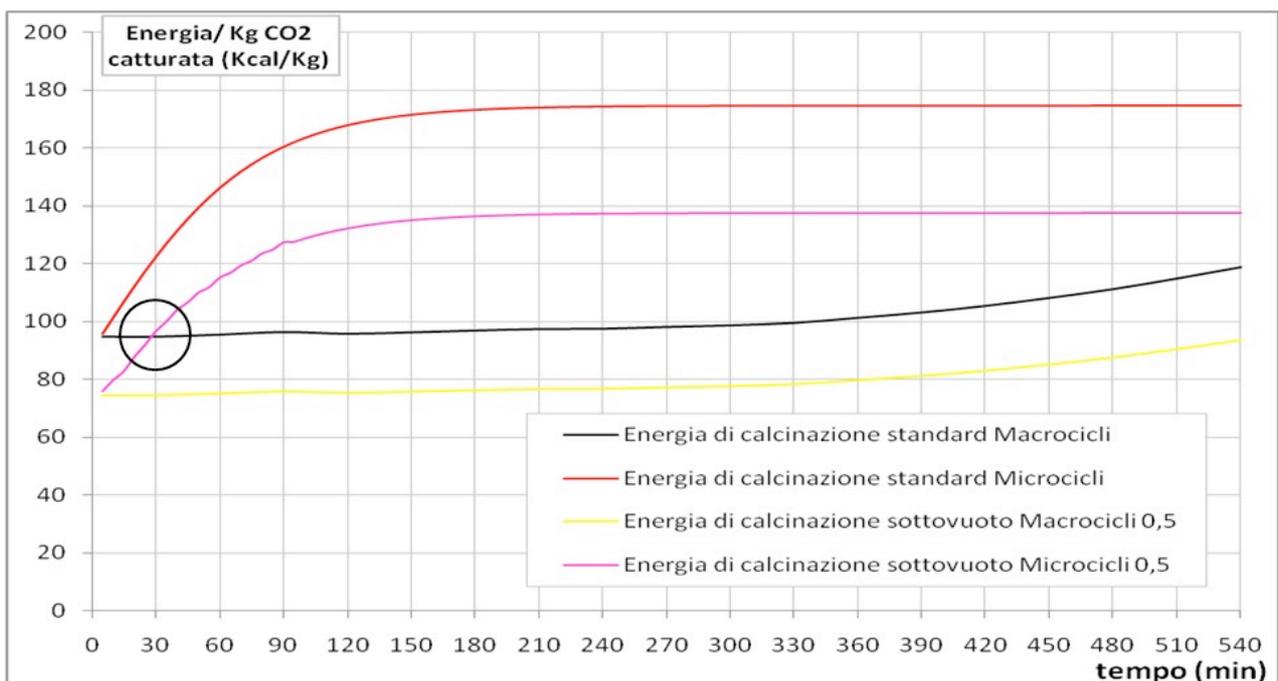


Grafico 21 – XXXXX

Una volta calcolati tutti i valori dell'energia di calcinazione standard e sottovuoto al variare dei macrocicli e microcicli si è giunti alla conclusione che, attraverso la curva energia/kgCO<sub>2</sub>-tempo, la migliore soluzione è quella con macrocicli in sottovuoto. Però, per ragioni operative, sottoporre il reattore a tempi molto lunghi in condizioni sottovuoto oppure non è condizione adatta. Dunque le modalità migliori più convenienti dal punto di vista pratico sono quelle con consumo standard attraverso macrocicli e consumo sottovuoto attraverso microcicli. Il punto di intersezione delle due curve energia – tempo, che avviene a circa 30 minuti, è il passaggio di modalità operativa del reattore di carbonatazione per un minor consumo energetico. Quindi, per i primi 30 minuti si possono fare 6 microcicli di 5 minuti con rigenerazione sottovuoto, ed ulteriormente cambiare a cicli lunghi di 30 minuti con rigenerazione isobara.

Un parametro da valutare nello studio dell' energia di sottovuoto è il rendimento della pompa. Nel caso in cui il rendimento della pompa sia diverso, ossia di 0,3, la richiesta di energia sottovuoto aumenterebbe sensibilmente, lasciando come unica modalità operativa più vantaggiosa dal punto di vista energetico quello con richiesta di energia standard con macrocicli.

La *Tabella 10* dunque riassume i valori di Energia di calcinazione a minor consumo energetico ed adatti per il corretto funzionamento del reattore di Carbonatazione.

n° cicli	tempo (min)		Conversione	Conversione	Energia calcinazione Standard M (Kcal)	Energia Calcinazione sottovuoto m $\eta = 0,5$ (Kcal)
			ultima Macro cicli	ultima Micro cicli		
1	5	30	0,951	0,933	94,63722397	74,47949527
2	10	60	0,944	0,888	95,33898305	75,03177966
3	15	90	0,935	0,855	96,25668449	75,7540107
4	20	120	0,941	0,806	95,64293305	75,27098831
5	25	150	0,936	0,77	96,15384615	75,67307692
6	30	180	0,93	0,733	96,77419355	76,16129032
7	35	210	0,925	0,708	97,2972973	76,57297297
8	40	240	0,924	0,681	97,4025974	76,65584416
9	45	270	0,918	0,664	98,03921569	77,15686275
10	50	300	0,913	0,644	98,57612267	77,57940854
11	55	330	0,905	0,633	99,44751381	78,26519337
12	60	360	0,889	0,615	101,2373453	79,67379078
13	65	390	0,873	0,606	103,0927835	81,13402062
14	70	420	0,854	0,593	105,3864169	82,93911007
15	75	450	0,832	0,585	108,1730769	85,13221154
16	80	480	0,809	0,573	111,2484549	87,55253399
17	85	510	0,783	0,567	114,9425287	90,45977011
18	90	540	0,757	0,556	118,8903567	93,5667107

*Tabella 10 – Valori di Energia di calcinazione Standard e di Sottovuoto*

## **7 BIBLIOGRAFIA**

1. Herce C, Mecozzi R, Di Annunzio A, Calabrò A. Caratterizzazione Della Dolomite Come Sorbente Della CO<sub>2</sub>: Sperimenti In TGA. Rapporto ENEA COMSO/2011/0XX/EL. 2010.
2. Abanades JC, Alvarez D. Conversion limits in the reaction of CO<sub>2</sub> with lime. *Energy Fuels* 2003;17:308–15.
3. Ricci F., *“Fisica e Tecnologia del Vuoto”* Dipartimento di Fisica, Università di Roma La Sapienza, Roma, Italia.
4. O’Hanlon J. F., *“A User’s guide to vacuum technology”* The University of Arizona 2003