



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

# Ottimizzazione del ciclo di gassificazione carbone - decarbonatazione syngas e calcinazione sorbente

*Pier Ugo Foscolo, Katia Gallucci, Luca Di Felice*



OTTIMIZZAZIONE DEL CICLO DI GASSIFICAZIONE CARBONE - DECARBONATAZIONE SYNGAS  
E CALCINAZIONE SORBENTE

Pier Ugo Foscolo, Katia Gallucci, Luca Di Felice (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 CO<sub>2</sub>

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

# Ottimizzazione del ciclo di gassificazione carbone - decarbonatazione syngas e calcinazione sorbente

Pier Ugo Foscolo, Katia Gallucci, Luca Di Felice

Università dell'Aquila. Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e dei Materiali  
Via Campo di Pile 67100 L'Aquila  
[pierugo.foscolo@univaq.it](mailto:pierugo.foscolo@univaq.it)

## Introduzione

L'idea base di un sistema che comprende il simultaneo processo di gassificazione e di cattura della CO<sub>2</sub> consiste nel separare fisicamente le reazioni di gassificazione e di assorbimento della CO<sub>2</sub>, da un lato, dai processi di combustione e calcinazione (rigenerazione del sorbente), dall'altro, ottenendo un combustibile gassoso quasi puro in idrogeno (su base secca) e privo di azoto (Figura 1).

La gassificazione, endotermica, del combustibile solido ben si combina con la cattura, esotermica, della CO<sub>2</sub> da parte del sorbente in un letto fluidizzato con vapore. Questo è connesso alla sezione di combustione-calcinazione attraverso un sistema di circolazione dei solidi granulari. Qui le particelle di combustibile non completamente gassificate, trasportate insieme al materiale del letto, vengono bruciate insieme ad un combustibile aggiuntivo introdotto in misura appropriata, fornendo il calore richiesto dalla rigenerazione del sorbente. Il materiale solido del letto viene quindi separato dal gas in un ciclone e torna nella sezione di gassificazione, fornendo un ulteriore apporto di energia legato al calore sensibile posseduto. Se nel reattore di combustione si utilizzano ossigeno e vapore, invece di aria, è anche possibile ottenere una corrente gassosa ricca in CO<sub>2</sub>, per il sequestro o il successivo utilizzo.

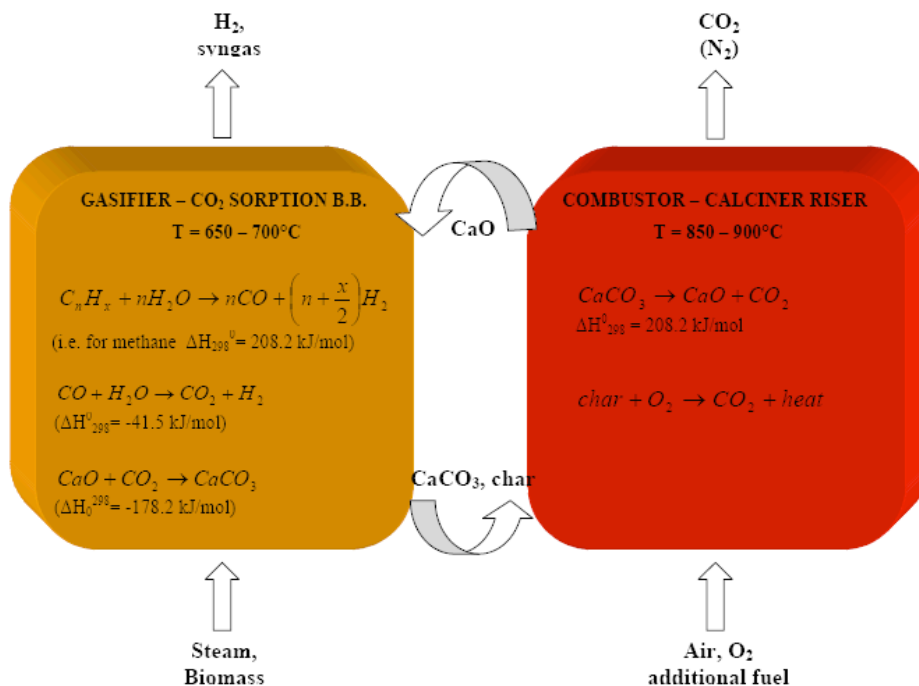


Figura 1: due reattori a letto fluidizzato accoppiati per la produzione continua e separata di un gas ricco in idrogeno (a sinistra) e CO<sub>2</sub> (a destra), nell'ambito del processo di gassificazione

Queste considerazioni sono suffragate da alcuni studi recenti sulla fattibilità del processo di produzione di idrogeno qui delineato. Modelli termodinamici [1] e studi di laboratorio [2] hanno dimostrato che è possibile arrivare ad un gas che contenga quasi esclusivamente H<sub>2</sub> partendo da idrocarburi leggeri quali il metano. È stato inoltre verificato [2] che in queste condizioni i composti chiave del tar, come toluene e naftalene, vengono abbattuti con conversioni vicine al 100%. Studi teorici sul processo di gassificazione delle biomasse accoppiato con la cattura della CO<sub>2</sub> attraverso l'uso di sorbenti solidi costituiti da ossido di calcio, hanno trovato alcune conferme sperimentali preliminari sia in impianto pilota [3,4] che nell'impianto da 8 MWth di Guessing, Austria [5]. In particolare, l'impianto pilota ha prodotto una corrente di H<sub>2</sub> con concentrazione del 75% in volume, circa doppia di quella ottenuta con un processo di gassificazione senza assorbimento di CO<sub>2</sub> nello stesso impianto (al di sotto del 40%).

Questi studi evidenziano la fattibilità del processo simultaneo di reforming degli idrocarburi (da fonti rinnovabili o fossili) e di cattura della CO<sub>2</sub>, per la produzione efficiente di idrogeno, e rappresentano un esempio significativo di "process intensification and simplification".

Tuttavia, l'utilizzo del carbone come feedstock richiede alcune considerazioni supplementari. A pressione atmosferica, infatti, la temperatura operativa del gassificatore-decarbonatore non può eccedere i 700°C, a causa delle limitazioni termodinamiche che limitano l'efficienza della cattura di anidride carbonica. Questa gassificazione a bassa temperatura penalizza l'uso del carbone, che più difficilmente va incontro al processo di devolatilizzazione del combustibile solido. Inoltre, una soluzione tecnologica vantaggiosa consisterebbe nel progettare un impianto che includa un parziale riutilizzo in loco della CO<sub>2</sub> prodotta durante il processo di gassificazione. Una soluzione, qui proposta in via preliminare, che contempera queste due considerazioni di processo è schematizzata in Figura 2, e descritta in breve.

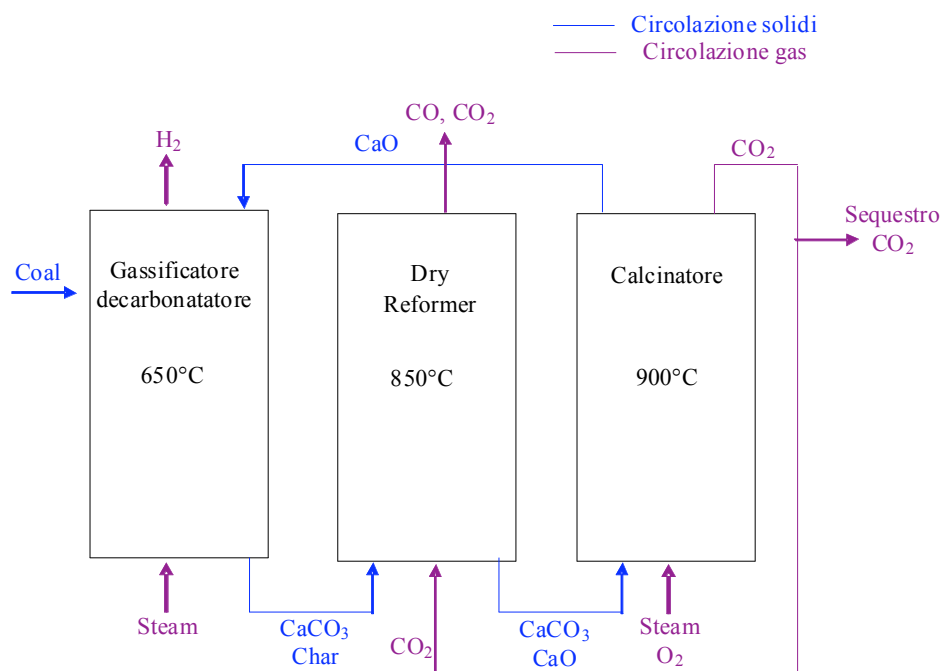


Figura 2: tre reattori a letto fluidizzato interconnessi per la produzione continua di correnti separate di idrogeno (a sinistra), di CO<sub>2</sub> (a destra) e di (CO + CO<sub>2</sub>) (al centro): proposta di uno schema di processo innovativo per il riutilizzo in loco della CO<sub>2</sub> prodotta nel processo

*Circolazione dei solidi* - Il decarbonatore-reformer viene alimentato con carbone. I solidi provenienti dal gassificatore, che contengono CaCO<sub>3</sub> e il char, ovvero la porzione di carbone che non ha reagito nel primo reattore a causa delle basse temperature, sono convogliati nel dry reformer. I solidi uscenti dal dry reformer (CaCO<sub>3</sub>, nonché un residuo incombusto di char), sono convogliati nel calcinatore, per la rigenerazione del sorbente che è quindi trasferito al reformer-decarbonatore, per iniziare un nuovo ciclo.

*Circolazione dei gas* - Il decarbonatore-reformer è alimentato con vapore, e produce un gas ricco in H<sub>2</sub>, come nello schema a due reattori interconnessi in Figura 1. La CO<sub>2</sub> uscente dal calcinatore è inviata ad un'unità di dry reforming interposta tra il gassificatore-decarbonatore e il calcinatore, dove viene parzialmente recuperata attraverso la ben nota reazione di dry reforming del carbone, producendo un gas ricco in CO:  $C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$ .

Il calcinatore è alimentato con una corrente di steam e di ossigeno, per fluidizzare il letto, bruciare il char residuo proveniente dal dry reformer, e produrre un gas praticamente puro in CO<sub>2</sub> per condensazione della frazione di vapore in uscita al reattore.

Come ipotesi di partenza, si considera che tutto il sistema sia a pressione atmosferica. L'unità di dry reforming, operando a una temperatura di 850°C, gassifica il char incombusto proveniente dal gassificatore-decarbonatore. Essendo l'atmosfera molto ricca in CO<sub>2</sub>, in questo reattore si ipotizza che le particelle di CaCO<sub>3</sub> non vengano ricalcate in modo sostanziale, nonostante le temperature elevate. Un eventuale ulteriore fabbisogno di calore nel dry reforming può essere fornito miscelando con la CO<sub>2</sub> una certa quantità di ossigeno in modo da realizzare una parziale combustione del char/carbone alimentato a questo reattore.

In questo anno di attività è stato ulteriormente approfondito il lavoro di analisi del ciclo decarbonazione del syngas – calcinazione del sorbente, già oggetto delle attività della precedente annualità, senza raggiungere, peraltro, l'obiettivo della quantificazione (in termini di bilanci di materia e di energia) dello schema di impianto proposto nella Figura 2.

Recentemente sono stati proposti in letteratura alcuni lavori che assumono sistemi con tre letti fluidizzati, del tipo ipotizzato in questo rapporto, per la gassificazione di biomasse/carbone [6,7], con separazione tra de volatizzazione/pirolisi del combustibile e gassificazione vera e propria del char; il terzo letto è usato invece per la combustione (nel nostro caso, caratterizzato dall'aggiunta di un sorbente per la CO<sub>2</sub>, combustione/calcinazione).

I bilanci di materia e energia, con l'utilizzo di software di processo CHEMCAD, ASPEN PLUS, etc.), consentono di approfondire la fattibilità di un processo di gassificazione del carbone con simultanea cattura dell'anidride carbonica, e riutilizzo in loco della CO<sub>2</sub> prodotta come agente gassificante, in un impianto che comprenda i tre letti fluidi schematizzati in Figura 2. Nel periodo della convenzione non è stato possibile concludere questa fase del lavoro, principalmente a causa del termine anticipato dell'assegno di ricerca con il ricercatore inizialmente impegnato in questa indagine (L. Di Felice) e l'entrata in vigore di normative di più complessa applicazione per la stipula di questo tipo di contratti. Il lavoro è in corso e l'interesse del gruppo di ricerca per il suo avanzamento rimane tuttavia immutato.

Nel seguito si riporta quanto già acclarato nel precedente anno della convenzione in merito a questa linea di ricerca.

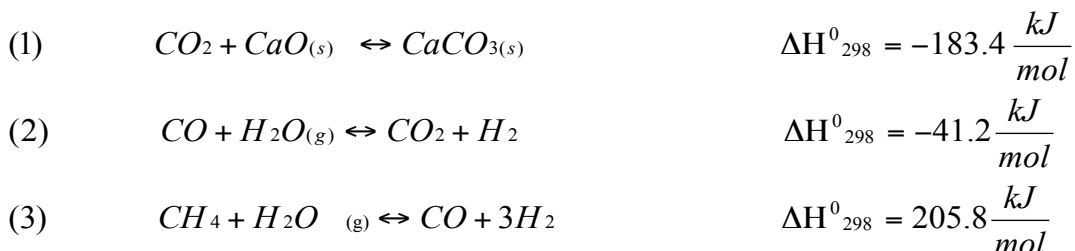
## **Riferimenti bibliografici**

[1] Johnsen K., Grace J.R., Elnashaie S., Kolbeinsen L., Eriksen D., 2006. Modeling of sorption-enhanced steam reforming in a dual fluidized bubbling bed reactor, Ind. Eng. Chem. Res. 45, 4133-4144.

- [2] Di Felice L., Corson C., Jand N., Gallucci K., Foscolo P.U., Kiennemann A., 2009. Catalytic biomass gasification: Simultaneous hydrocarbons steam reforming and CO<sub>2</sub> capture in a fluidized bed reactor, Chem. Eng. J. 154, 375-383.
- [3] Pfeifer C., Puchner B., Hofbauer H., 2009. Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO<sub>2</sub>, Chemical Engineering Science 64, 5073-5083.
- [4] Pfeifer C., Puchner B., Hofbauer H., 2007. In-Situ CO<sub>2</sub>-Absorption in a Dual Fluidized Bed Biomass Steam Gasifier to Produce a Hydrogen Rich Syngas, Int. J. Of Chemical Reactor Engineering 5, Article A9.
- [5] Marquard-Moellenstedt T., Specht M., Zuberbuehler U., Koppatz S., Pfeifer C., Rauch R., Soukup G., Hofbauer H., Koch M., (2008), Transfer Of The Absorption Enhanced Reforming (AER)-Process from the Pilot Scale to an 8 MWth Gasification Plant In Guessing, Austria, Proceedings of the 14th European Conference on Biomass for Energy Industry and Climate Protection, Valencia, Spain, 02-06 June 2008.
- [6] Takahiro Murakami, Tao Yang, Minoru Asai, Yoshizo Suzuki, (2011) Development of fluidized bed gasifier with triple-beds and dual circulation, Advanced Powder Technology, 22, 433-438.
- [7] Takahiro Murakami, Tao Yang, Minoru Asai, Yoshizo Suzuki, (2011) Heat balance of fluidized bed gasifier with triple-beds and dual circulation Advanced Powder Technology, 22, 449-452.

### Studio termodinamico delle reazioni di decarbonatazione e reforming

Il set di reazioni che avvengono nella sezione di decarbonatazione e reforming hanno lo scopo di produrre H<sub>2</sub> e di sequestrare dalla corrente gassosa la CO<sub>2</sub> su sorbente solido a base di ossido di calcio (dolomite calcinata). Le più importanti sono:



L'ossido di magnesio contenuto nella dolomite calcinata non contribuisce direttamente a catturare la CO<sub>2</sub> in quanto il carbonato di magnesio si decompone a temperature più basse rispetto a quelle di esercizio del reattore di decarbonatazione, contribuendo tuttavia a stabilizzare la struttura del sorbente solido in un processo multi ciclico carbonatazione-calcinazione.

Poiché le prime due reazioni sono esotermiche, per realizzare condizioni autotermiche di funzionamento, si combina la reazione endotermica di steam reforming del metano (3) bilanciando così la produzione di energia termica legata al sequestro dell'anidride carbonica e, in misura minore, alla reazione di WGS, con il fabbisogno di energia richiesto dal processo di steam reforming del metano, anch'esso tendente a produrre idrogeno. Tale reazione necessita di catalizzatori al nichel per poter avvenire a valori di temperatura non troppo elevati e con cinetiche industrialmente interessanti.

Il sorbente solido e il catalizzatore a base di nichel rimangono miscelati insieme durante tutto il processo, che si svolge nei due reattori di carbonatazione e calcinazione, operanti a diversi livelli di

temperatura e pressione. Per quanto riguarda il calcinatore, si è supposto che esso operi sempre alla temperatura di circa 850-900°C e a pressione ambiente.

Per diminuire il salto di temperatura tra decarbonatore e calcinatore, è possibile agire sulla pressione del primo reattore. Le principali motivazioni alla base di questa scelta sono:

1. Il gas combustibile ricco in idrogeno deve essere alimentato ad una turbina a gas che opera con pressioni in ingresso maggiori o uguali a 6-10 atm;
2. la riduzione del salto di temperatura porta ad una diminuzione dei tempi morti del processo;
3. un regime tendenzialmente isoterma dei due reattori conduce ad una maggiore efficienza dell'intero processo.

### Composizione syngas alimentato

Sulla base del report "Specifiche Impianto Zecomix" (redatto ed inviato a Maggio 2006), la composizione utilizzata per il syngas è quella riportata di seguito (Tabella 1):

SYNGAS	kmol/kmol <sub>CO2</sub>	frazioni molari
Hydrogen	2.71	0.397
Methane	0.17	0.025
Carbon Monoxide	1.81	0.265
Carbon Dioxide	1	0.147
Water	1.13	0.166
somma	6.82	1.000

Tabella 1

Nella corrente metano + vapore, il metano ha una frazione molare pari a 0.25. Il rapporto vapore/metano in tale corrente è pertanto pari a 3. Per quanto riguarda la potenzialità dell'impianto, è posta una specifica sulle correnti entranti di syngas, metano e vapore: le portate devono essere tali che l'energia chimica entrante (considerando i calori standard di combustione) sia di 5 MW termici.

### Pianificazione dell'impianto per la cattura di CO<sub>2</sub>-rigenerazione del sorbente

La rappresentazione schematica del processo continuo di produzione di idrogeno e separazione dell'anidride carbonica dal syngas grezzo ottenuto mediante gassificazione del carbone è riportata di seguito (Figura 3).Le correnti in ingresso e in uscita sono così definite:

- Correnti di gas e vapori:

1. syngas;
2. CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O
3. gas prodotto;
4. vapore;
5. CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>;
6. gas esausto;

- Correnti di solidi:

7. dolomite carbonata + catalizzatore + char;
8. dolomite calcinata + catalizzatore;
9. dolomite e catalizzatori fresco;
10. spurgo solidi.

Come evidenziato in Figura 3, è previsto uno spurgo solidi. Inoltre, poiché i solidi sono costituiti sia dal catalizzatore a base di nichel sia dalla dolomite, dovrà essere previsto un rimbocco di catalizzatore e di dolomite fresca.

Le temperature delle correnti entranti nel reattore di decarbonatazione del syngas sono le seguenti:

- SYNGAS: 600-700 °C;
- METANO + VAPORE: 500°C;
- SOLIDO: 650-800 °C (temperatura del reattore);
- RIMBOCCO CATALIZZATORE: 25 °C;

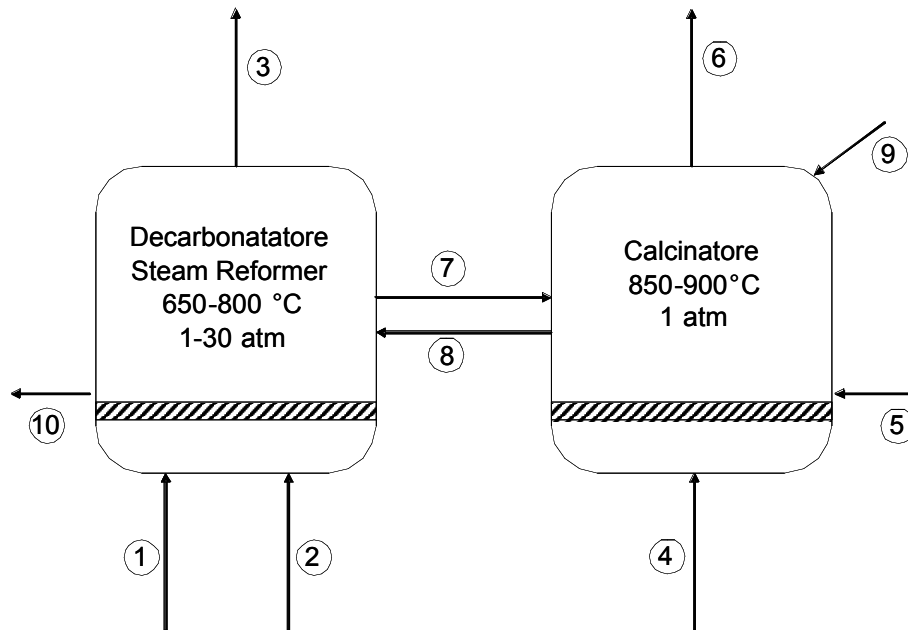
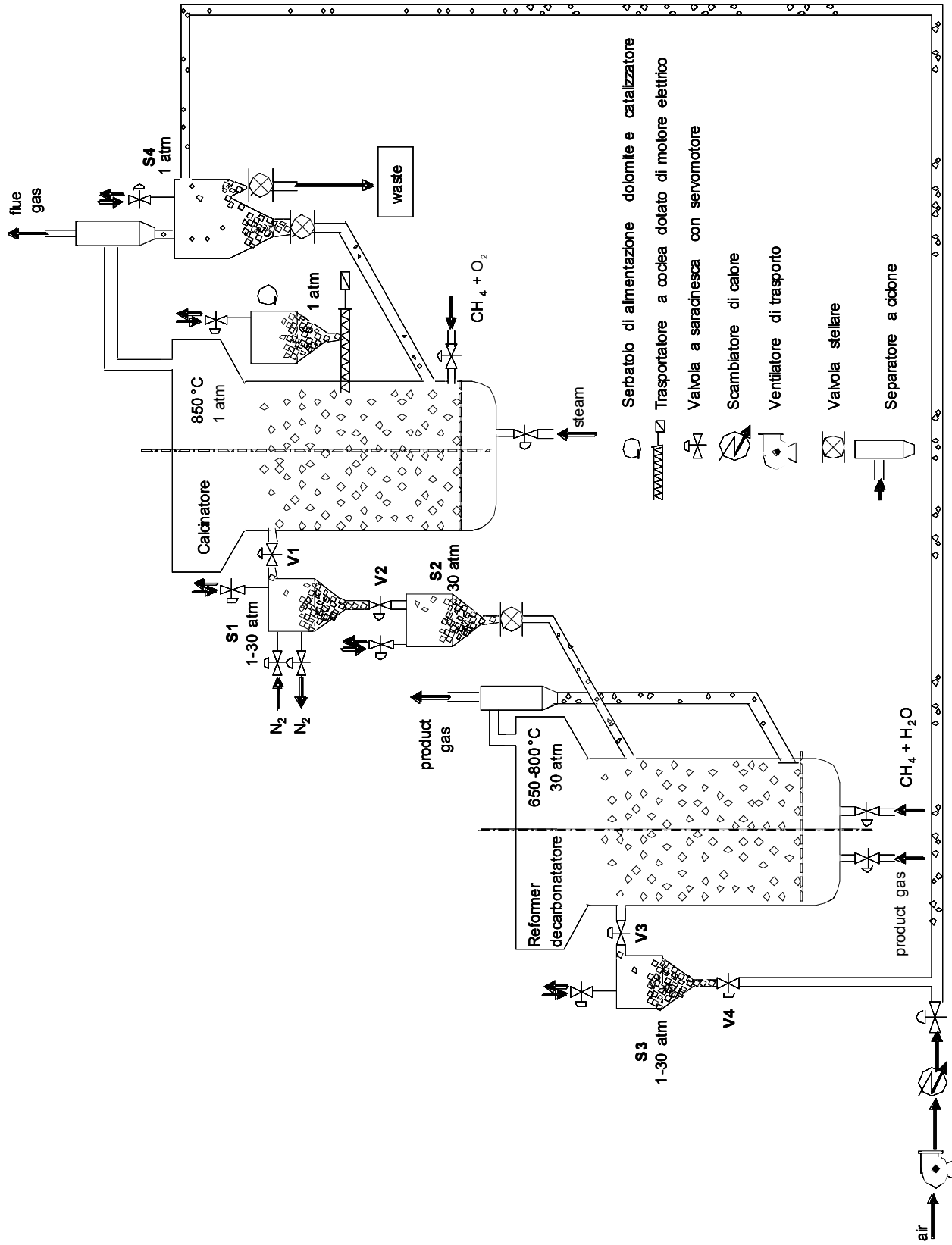


Figura 3

Un particolare dell'impianto può essere subito evidenziato: il reattore di reforming e decarbonatazione deve essere concepito per poter operare anche in pressione (fino a 30 atm), mentre il calcinatore a pressione atmosferica, dato che la rigenerazione della dolomite è sfavorita a pressioni elevate. La connessione tra i due reattori deve quindi permettere di trasferire i solidi, per il loro ricircolo, ma le pressioni nei due reattori devono essere indipendenti ed autonome. Una soluzione impiantistica atta a realizzare tale scenario è offerta in Figura 4. Descriviamo il percorso di una particella di dolomite o catalizzatore circolante nell'impianto dual bed partendo dal serbatoio di alimentazione indicato nello schema. Si è scelto di alimentare entrambi i materiali al calcinatore, poiché questo reattore opera a pressione ambiente. Nel calcinatore entra una corrente di metano ed aria, al di sopra del distributore del gas di fluidizzazione (aria), in modo che la combustione avvenga direttamente nel letto fluidizzato, evitando che il sistema di distribuzione del gas debba sopportare le elevate temperature di fiamma di questa miscela. L'aria utilizzata per la fluidizzazione consente di modulare le condizioni termiche nel reattore in modo da evitare temperature troppo elevate che provocano sintering delle particelle e degrado delle pareti del reattore. Una volta calcinata, la dolomite viene captata a livello della superficie del letto nel reattore, e avviata ad un primo serbatoio di raccolta (S1).

Figura 4





Questo serbatoio, che è situato tra le due valvole a ghigliottina V1 e V2, in questa fase si trova alla stessa pressione del calcinatore (V1 aperta, V2 chiusa). Chiudendo la valvola V1, viene pressurizzato (alla pressione alla quale opera il reformer-decarbonatore) e contemporaneamente la sua atmosfera viene inertizzata con azoto, in modo da evitare l'invio di aria al decarbonatore. Una volta effettuate queste operazioni, si apre la valvola V2 e il materiale solido viene trasferito ad un secondo serbatoio (S2) che si trova sempre alla stessa pressione del decarbonatore (indicata come 30 atm in Figura 4). Richiusa la valvola V2, il serbatoio S1 viene quindi riportato a pressione atmosferica attraverso uno sfiato, e riaprendo la valvola V1 si torna alle condizioni di partenza. Il serbatoio S2 comunica con il reformer attraverso una valvola stellare, tramite la quale il materiale viene inviato in continuo nel reformer. In questo reattore entrano già pressurizzate le correnti di syngas nonché di metano e vapore, e avviene la cattura di CO<sub>2</sub> simultaneamente alle reazioni di steam reforming e water-gas shift. È previsto un ciclone per la separazione del gas prodotto dai fini elutriati che ricircolano nel reattore tramite uno "stand pipe" alla cui estremità è montato un dispositivo che consente lo scarico delle particelle nel reattore, ma non l'ingresso del gas in direzione opposta. In questa sezione la dolomite viene ricarbonata, ed il catalizzatore si attiva riducendosi nell'atmosfera di reazione. Anche in questo caso, le particelle di solido circolante vengono captate alla superficie del letto fluidizzato e avviate al serbatoio S3, il cui funzionamento è concettualmente identico al serbatoio S1. Esso si trova però ad una pressione iniziale pari a quella del reformer (V3 aperta, V4 chiusa). Chiudendo la valvola V3, si può depressurizzare S3 e quindi aprire la valvola V4, realizzando così la comunicazione con un sistema di ricircolo pneumatico dotato di scambiatore di calore per preriscaldare l'aria di trasporto, onde evitare il raffreddamento delle particelle circolanti. Tali particelle giungono quindi nel serbatoio R4, che raccoglie anche i fini separati dal ciclone posto in uscita dal calcinatore. Tale serbatoio, che lavora sempre a pressione atmosferica, prevede due collettori dotati di rotocella, uno collegato al calcinatore per chiudere il ciclo di trasporto dei solidi, ed un altro che raccoglie e separa il materiale solido da spurgare.

Si noti come, sebbene i serbatoi di accumulo S1 ed S3 siano intermittenti, il materiale del letto circoli in continuo attraverso l'utilizzo delle rotocelle in uscita di S2 e S4.

### **Pianificazione delle simulazioni termodinamiche**

Lo schema termodinamico è stato preliminarmente impostato con il CHEMCAD e prevede due sezioni, quella di decarbonazione e quella di calcinazione. Poiché tuttavia è nota l'esistenza di una discrepanza nei valori di concentrazione all'equilibrio tra il dato termodinamico, utilizzato dal CHEMCAD, ed il dato termochimico, anch'esso reperibile in letteratura, per la reazione di cattura di CO<sub>2</sub> (1) si è scelto di operare lo studio del processo di decarbonazione del syngas utilizzando un secondo metodo, ovvero il metodo dei reattori in serie. Lo schema Chemcad utilizzato (reattore di Gibbs) non consente infatti di introdurre il dato termochimico, ottenuto sperimentalmente e maggiormente rappresentativo della realtà.

### **Risoluzione con CHEMCAD.**

Tra le correnti entranti è stato incluso anche il solido, per adeguarsi alle modalità operative del software Chemcad: in realtà esso è già presente all'interno del reattore (che è semibatch rispetto al solido): la simulazione di un reattore semibatch con un reattore che lavora in continuo è possibile in ambiente CHEMCAD qualora la temperatura del solido all'interno resti costante e pari alla temperatura di alimentazione in continuo del solido stesso. Per tale motivo, ad ogni prova effettuata, la temperatura della corrente solida viene adeguata alla temperatura a cui sono condotte le reazioni.

E' stato utilizzato il modello di Gibbs: le reazioni (1-3) sono condotte in un unico reattore. Per una maggiore chiarezza, è stato svincolato il contributo entalpico legato al riscaldamento dei reagenti da quello dei calori sviluppati durante la reazione ponendo uno scambiatore di calore a monte dei due reattori (di de-carbonatazione e di calcinazione) e riscaldando i reagenti alla temperatura di reazione.

Si riporta in Figura 5 il flowsheet del processo.

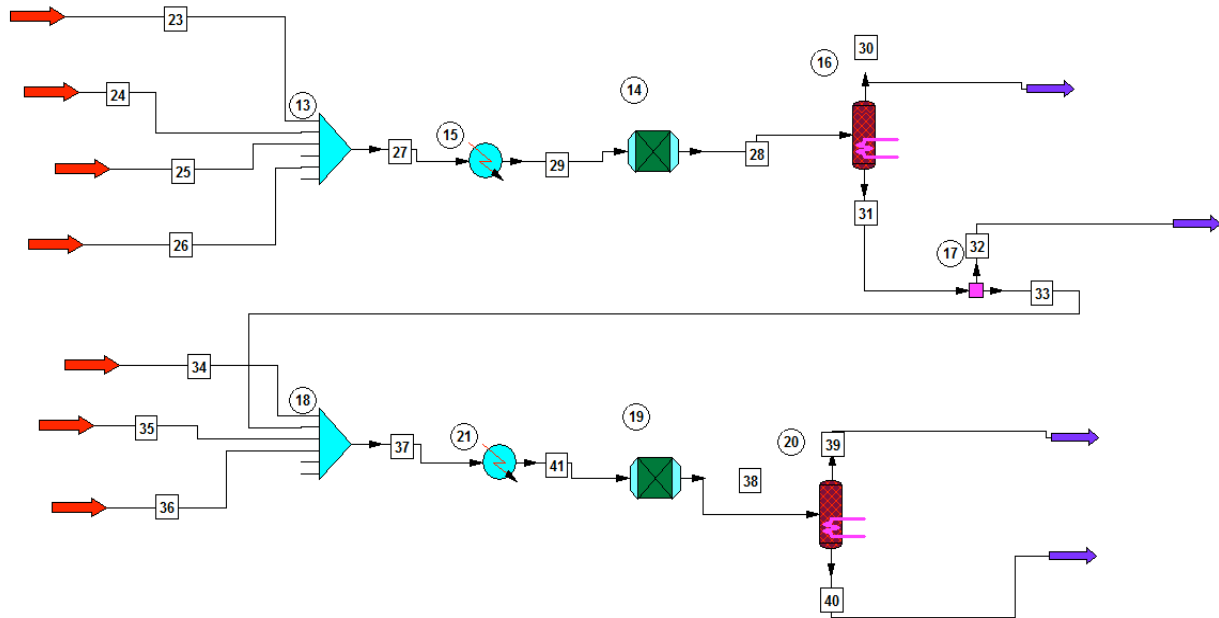


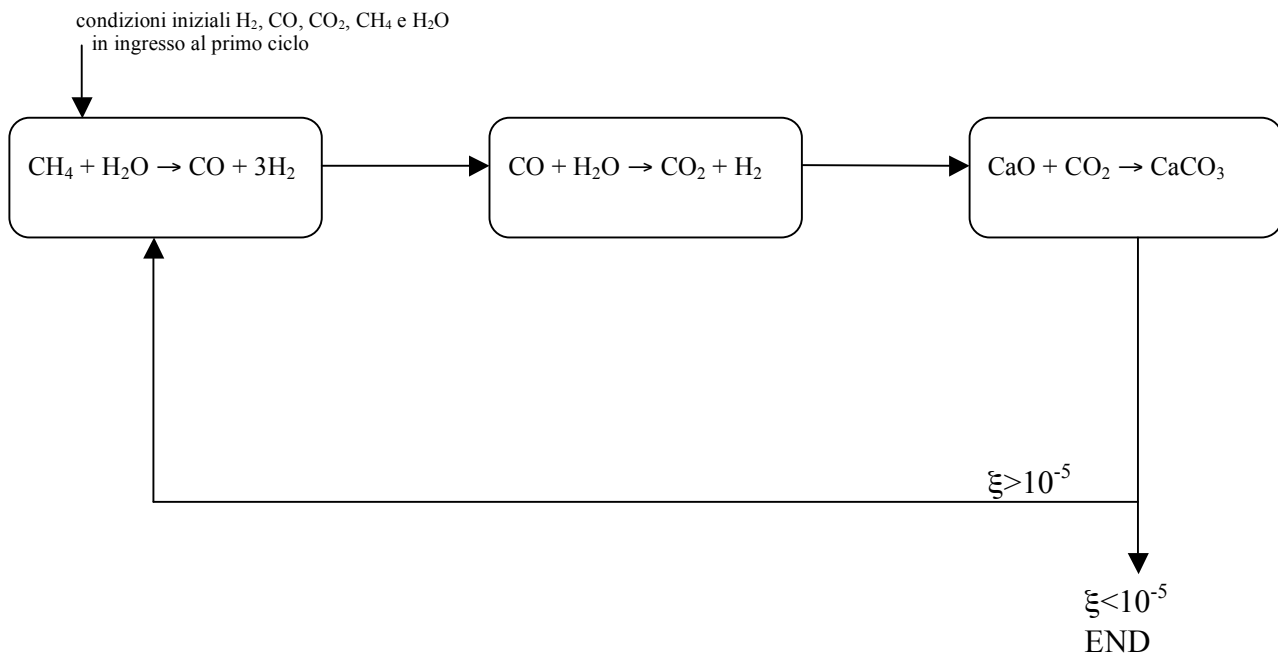
Figura 5

Sono state utilizzate per le simulazioni due differenti temperature, 650°C e 800°C, quattro diverse pressioni per la temperatura di 650°C (1, 10, 20 e 30 atmosfere), tre pressioni a 800°C (10, 20 e 30 atm). Ad 800°C ed 1 atmosfera non viene assorbita CO<sub>2</sub> dalla dolomite per un syngas di composizione come in Tabella 1, e dunque non può essere raggiunto un bilancio energetico nullo.

In Tabella 2 vengono mostrati i risultati ottenuti a 650°C, mentre la Tabella 3 mostra i risultati ad 800°C, per ogni condizione di pressione. I dati delle portate volumetriche sono riferiti a 25°C. Come accennato precedentemente, per conseguire un funzionamento autotermico del processo di decarbonatazione, si procede variando iterativamente il rapporto (syngas)/(CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) fino all'ottenimento di condizioni di completo bilanciamento termico.

### Risoluzione con il metodo dei reattori in serie

In questo caso, le reazioni (1-3) avvengono separatamente, come mostrato in Figura 6. I componenti che non partecipano alla reazione considerata sono considerati inerti. Se in uscita dall'ultimo reattore i gradi di avanzamento ( $\xi$ ) di tutte le reazioni non hanno raggiunto un valore piccolo fissato a piacere, la corrente viene rinviata in ingresso al primo reattore e il procedimento di calcolo viene reiterato. Sono stati effettuati un massimo di 650 cicli, ottenendo dei valori per il grado di avanzamento dell'ordine di 10<sup>-5</sup> – 10<sup>-6</sup>.



**Figura 6**

Anche in questo caso, sono state utilizzate le temperature di esercizio di 650°C ed 800°C, e pressioni di 1, 5, 10, 20, 30 atmosfere. I dati ottenuti sono riportati nelle Tabelle 4-12: per le temperature di 650°C (Tabelle 4-8) ed 800°C (Tabelle 9-12). Le portate volumetriche sono riferite a 25°C. Il simbolo X è utilizzato per indicare la conversione di metano e vapore acqueo. La terminologia “H<sub>2</sub> dry” è utilizzata per indicare la frazione molare di idrogeno su base secca nel gas in uscita al reformer-decarbonatore. La terminologia “MW H<sub>2</sub>” si riferisce alla potenza termica associata alla portata di idrogeno in uscita dal decarbonatore-reformer, a 25°C (per un bilancio di energia complessivo delle sezioni di de-carbonatazione del gas combustibile e calcinazione del sorbente si rinvia ad una successiva relazione). La resa in idrogeno (Y<sub>H<sub>2</sub></sub>) è calcolata utilizzando la seguente formula:

$$Y_{H_2} = \frac{H_2 \text{ finale}}{4 \cdot CH_{4(in)} + CO_{(in)} + H_{2(in)}} \quad (1)$$

dove H<sub>2</sub> finale rappresenta le moli di idrogeno in uscita dal reformer-decarbonatore, ed il denominatore rappresenta le moli di idrogeno massime ottenibili per il sistema considerato.

Infine, è stata calcolata la resa nella cattura di CO<sub>2</sub>, come rapporto:

$$Y_{CO_2} = \frac{CO_{2(captured)}}{\Sigma C_{in}}$$

per ogni condizione di T e P (Figura 9). Il termine CO<sub>2</sub>(captured) viene calcolato come differenza tra carbonio entrante ed uscente dal decarbonatore.

Le Figure 5-9, e relativi commenti, riassumono i dati ottenuti con i due metodi, CHEMCAD e Reattori in Serie. Le linee ed i punti in blu si riferiscono alle temperature di 650°C, in rosso a 800°C. Le linee continue si riferiscono al metodo dei Reattori in Serie, quelle tratteggiate ai dati ottenuti dal CHEMCAD.

PRESSIONE [bar]	1		10		20		30	
TEMPERATURA [°C]	650		650		650		650	
syngas [kmol/h] (600 °C)	28.185		11.83		11.205		11.114	
metano + acqua [kmol/h] (500 °C)	62.88		78.45		79.043		79.129	
CaO in[kmol/h] (650 °C)	25		24.6		22.9		21.8	
MgO in[kmol/h] (650 °C)	52.6		51.7		48.1		45.9	
rimbocco cat [kmol/h] (25 °C)	0.531		0.522		0.486		0.464	
rimbocco cat [kg/h] (25 °C)	21.41		21.05		19.58		18.69	
spurgo totale solidi [kg/h], di cui:	43.12		42.42		39.47		37.64	
CaO [kg]	4.22		4.15		3.86		3.66	
MgO[kg]	21.41		21.05		19.58		18.69	
CaCO3 [kg]	17.49		17.22		16.03		15.29	
solido presente in totale nel decarbonatore [kg], di cui:	3521.9		3463.2		3222.8		3072.4	
CaO [kg]	1401.9		1379.5		1284.2		1222.5	
MgO [kg]	2120.0		2083.7		1938.6		1850.0	
solido presente in totale nel calcinatore [kg], di cui:	4269.1		4199.2		3907.8		3725.9	
CaO [kg]	417.9		410.4		382.1		362.0	
MgO[kg]	2120.0		2083.7		1938.6		1850.0	
CaCO3 [kg]	1731.2		1705.1		1587.1		1514.0	
rimbocco dolomite calcinatore [kmol/h] (25 *C)	0.175		0.172		0.160		0.153	
rimbocco dolomite calcinatore [kg/h] (25 *C)	17.49		17.22		16.03		15.29	
Q riscald reagenti [kcal/h]	119558		137984		138431		138377	
Q reazione[kcal/h]	-119653		-138008		-138522		-138400	
somma calori	-95		-24		-91		-23	
CH4 in alimentaz al calcinatore [kmol/h] (25 °C)	7.07		6.96		6.48		6.18	
aria in alimentaz al calcinatore [kmol/h] (500 °C)	106.1		104.5		97.2		92.7	
Q riscaldamento [kcal/h] 850 °C	746946		735155		684213		652576	
Q reazione [kcal/h] 850 °C	-747008		-735198		-684314		-652582	
somma calori	-62		-43		-101		-6	
conversione acqua decarbonatore	58.1%		47.2%		42.8%		40.2%	
rapporto globale	3.158		3.055		3.051		3.051	
rapporto parziale	3		3		3		3	
conversione CaO decarbonatore	70%		70%		70%		70%	
PORTATE [kmol/h]	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
Hydrogen	11.19	68.75	4.70	59.18	4.45	53.95	4.41	50.75
Methane	16.42	2.70	19.91	7.00	20.04	8.38	20.06	9.20
Carbon Monoxide	7.47	4.82	3.13	0.27	2.97	0.11	2.95	0.07
Carbon Dioxide	4.14	3.05	1.74	0.30	1.65	0.15	1.63	0.10
Water	51.84	21.74	60.80	32.13	61.14	34.97	61.19	36.58
CALORI DI COMBUSTIONE [MW]	IN		IN		IN		IN	
Hydrogen	-0.75		-0.32		-0.30		-0.30	
Methane	-3.66		-4.44		-4.47		-4.47	
Carbon Monoxide	-0.59		-0.25		-0.23		-0.23	
Carbon Dioxide	-		-		-		-	

Water	-	-	-	-	
SOMMA	-5.00	-5.00	-5.00	-5.00	
PRESSIONI PARZIALI	OUT	OUT	OUT	OUT	
Hydrogen	0.680	0.599	0.553	0.525	
Methane	0.027	0.071	0.086	0.095	
Carbon Monoxide	0.048	0.003	0.001	0.001	
Carbon Dioxide	0.0302	0.003	0.0015	0.001	
Water	0.215	0.325	0.358	0.378	
Keq SR	2.614	2.587	2.554	2.520	2.807
Keq WGS	2.001	1.996	1.991	1.985	2.051
Keq decarbon	33.151	33.238	33.336	33.437	82.793

**Tabella 2**

	DA
	LETTERATURA
	CALCOLATE

PRESSIONE [bar]	10		20		30	
TEMPERATURA [°C]	800		800		800	
syngas [kmol/h] (700 °C)	54.98		35.72		30.03	
metano + acqua [kmol/h] (500 °C)	37.38		55.71		61.13	
CaO in[kmol/h] (800 °C)	16.9		21.8		22.7	
MgO in[kmol/h] (800 °C)	35.6		45.9		47.8	
rimbocco cat [kmol/h] (25 °C)	0.360		0.464		0.483	
rimbocco cat [kg/h] (25 °C)	14.49		18.69		19.46	
spurgo totale solidi [kg/h], di cui:	29.19		37.62		39.18	
CaO [kg]	2.82		3.67		3.82	
MgO[kg]	14.49		18.69		19.46	
CaCO3 [kg]	11.87		15.26		15.90	
solido presente in totale nel decarbonatore [kg], di cui:	2382.5		3072.4		3199.5	
CaO [kg]	947.7		1222.5		1272.9	
MgO [kg]	1434.8		1850.0		1926.5	
solido presente in totale nel calcinatore [kg], di cui:	2889.9		3724.7		3878.8	
CaO [kg]	279.6		363.6		378.4	
MgO[kg]	1434.8		1850.0		1926.5	
CaCO3 [kg]	1175.5		1511.2		1573.8	
rimbocco dolomite calcinatore [kmol/h] (25 *C)	0.119		0.153		0.159	
rimbocco dolomite calcinatore [kg/h] (25 *C)	11.87		15.26		15.90	
Q riscald reagenti [kcal/h]	179973		226041		239561	
Q reazione[kcal/h]	-180009		-226054		-239622	
somma calori	-36		-13		-61	
CH4 in alimentaz al calcinatore [kmol/h] (25 °C)	3.52		4.53		4.71	
aria in alimentaz al calcinatore [kmol/h] (400 °C)	52.8		67.9		70.7	
Q riscaldamento [kcal/h] 850 °C	261667		336631		350575	
Q reazione [kcal/h] 850 °C	-261723		-336712		-350647	
somma calori	-56		-81		-72	
conversione acqua decarbonatore	41.0%		43.2%		41.9%	
rapporto globale	3.472		3.222		3.172	
rapporto parziale	3		3		3	
conversione CaO decarbonatore	70%		70%		70%	
PORTATE [kmol/h]	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
Hydrogen	21.83	49.24	14.18	50.67	11.92	49.38
Methane	10.72	4.64	14.82	6.88	16.03	7.96
Carbon Monoxide	14.57	11.48	9.47	4.74	7.96	2.80
Carbon Dioxide	8.08	5.39	5.25	2.67	4.41	1.76
Water	37.16	21.91	47.71	27.10	50.83	29.53
CALORI DI COMBUSTIONE [MW]	IN		IN		IN	
Hydrogen	-1.47		-0.95		-0.80	
Methane	-2.39		-3.30		-3.57	
Carbon Monoxide	-1.15		-0.74		-0.63	
Carbon Dioxide	-		-		-	
Water	-		-		-	

SOMMA	-5.00	-5.00	-5.00	
PRESSIONI PARZIALI	OUT	OUT	OUT	
Hydrogen	0.531	0.550	0.540	
Methane	0.050	0.075	0.087	
Carbon Monoxide	0.124	0.051	0.031	
Carbon Dioxide	0.058	0.029	0.019	
Water	0.236	0.294	0.323	
Keq SR	157.218	155.920	154.577	168.836
Keq WGS	1.054	1.053	1.051	1.087
Keq decarbon	1.720	1.726	1.731	4.564

**Tabella 3**

	DA
	LETTERATURA
	CALCOLATE



T (°C)		650					
P (atm)		1					
	IN		OUT		Energy balance (Ein-Eout)/(Ein)		
SYNGAS (650°C)	kmol/h	MW in	kmol/h	fraz. mol.	X (CH4) %	-2.33E-04	
H2	6.230	0.419	78.849	0.75458	X (H2O) %	92.275	
CO	4.158	0.327	1.937	0.01854	H2 dry	63.806	
CO2	2.307	0.000	1.009	0.00965	Y (H2) %	0.947	
CH4	0.392	0.088	1.473	0.01410	MW H2 (25°C)	90.966	
H2O	2.605	0.000	21.226	0.20313		5.300	
F (tot) (kmol/h)	15.692		104.495	1.00000			
CH4 (500°C)	18.681	4.167					
H2O (500°C)	56.042						
F (tot) (kmol/h)	74.723						
H2O tot	58.647						
CH4 tot	19.073						
TOT		5.000					
SYNGAS/(CH4+H2O)	0.210						

Tabella 4

T (°C)		650					
P (atm)		5					
	IN		OUT		Energy balance (Ein-Eout)/(Ein)		
SYNGAS (650°C)	kmol/h	MW in	kmol/h	fraz. mol.	X (CH4) %	9.87E-04	
H2	4.119	0.277	72.858	0.70765	X (H2O) %	81.990	
CO	2.749	0.216	0.288	0.00280	H2 dry	57.818	
CO2	1.525	0.000	0.199	0.00193	Y (H2) %	0.946	
CH4	0.259	0.058	3.640	0.03535	MW H2 (25°C)	83.071	
H2O	1.722	0.000	25.972	0.25226		4.898	
F (tot) (kmol/h)	10.374		102.957	1.00000			
CH4 (500°C)	19.950	4.450					
H2O (500°C)	59.851						
F (tot) (kmol/h)	79.801						
H2O tot	61.573						
CH4 tot	20.210						
TOT		5.000					
SYNGAS/(CH4+H2O)	0.130						

Tabella 5

T (°C)		650					
P (atm)		10					
	IN		OUT		Energy balance (Ein-Eout)/(Ein)	1.05E-03	
SYNGAS (650°C)	kmol/h	MW in	kmol/h	fraz. mol.	X (CH4) %	76.402	
H2	3.834	0.258	68.488	0.67196	X (H2O) %	54.145	
CO	2.559	0.201	0.123	0.00120	H2 dry	0.932	
CO2	1.419	0.000	0.098	0.00097	Y (H2) %	77.980	
CH4	0.241	0.054	4.804	0.04714	MW H2 (25°C)	4.604	
H2O	1.603	0.000	28.410	0.27874			
F (tot) (kmol/h)	9.656		101.923	1.00000			
CH4 (500°C)	20.117	4.487					
H2O (500°C)	60.352						
F (tot) (kmol/h)	80.469						
H2O tot	61.955						
CH4 tot	20.359						
TOT		5.000					
SYNGAS/(CH4+H2O)	0.120						

Tabella 6

T (°C)		650					
P (atm)		20					
	IN		OUT		Energy balance (Ein-Eout)/(Ein)	2.02E-05	
SYNGAS (650°C)	kmol/h	MW in	kmol/h	fraz. mol.	X (CH4) %	70.500	
H2	3.544	0.238	63.708	0.63093	X (H2O) %	50.099	
CO	2.366	0.186	0.052	0.00051	H2 dry	0.912	
CO2	1.312	0.000	0.049	0.00048	Y (H2) %	72.424	
CH4	0.223	0.050	6.052	0.05993	MW H2 (25°C)	4.283	
H2O	1.482	0.000	31.115	0.30815			
F (tot) (kmol/h)	8.928		100.975	1.00000			
CH4 (500°C)	20.291	4.526					
H2O (500°C)	60.872						
F (tot) (kmol/h)	81.163						
H2O tot	62.354						
CH4 tot	20.514						
TOT		5.000					
SYNGAS/(CH4+H2O)	0.110						

Tabella 7

<b>T (°C)</b>		650					
<b>P (atm)</b>		30					
	<b>IN</b>		<b>OUT</b>				
<b>SYNGAS (650°C)</b>	<b>kmol/h</b>	<b>MW in</b>	<b>kmol/h</b>	<b>fraz. mol.</b>	<b>Energy balance (Ein-Eout)/(Ein)</b>	6.57E-04	
<b>H2</b>	3.544	0.238	60.577	0.60486	<b>X (CH4) %</b>	66.659	
<b>CO</b>	2.366	0.186	0.031	0.00031	<b>X (H2O) %</b>	47.605	
<b>CO2</b>	1.312	0.000	0.032	0.00032	<b>H2 dry</b>	0.898	
<b>CH4</b>	0.223	0.050	6.840	0.06829	<b>Y (H2) %</b>	68.864	
<b>H2O</b>	1.482	0.000	32.671	0.32622	<b>MW H2 (25°C)</b>	4.072	
<b>F (tot) (kmol/h)</b>	8.928		100.150	1.00000			
<b>CH4 (500°C)</b>	20.291	4.526					
<b>H2O (500°C)</b>	60.872						
<b>F (tot) (kmol/h)</b>	81.163						
<b>H2O tot</b>	62.354						
<b>CH4 tot</b>	20.514						
<b>TOT</b>		5.000					
<b>SYNGAS/(CH4+H2O)</b>	0.110						

Tabella 8

<b>T (°C)</b>		800					
<b>P (atm)</b>		5					
	<b>IN</b>		<b>OUT</b>				
<b>SYNGAS (650°C)</b>	<b>kmol/h</b>	<b>MW in</b>	<b>kmol/h</b>	<b>fraz. mol.</b>	<b>Energy balance (Ein-Eout)/(Ein)</b>	1.83E-03	
<b>H2</b>	21.989	1.478	104.262	0.61058	<b>X (CH4) %</b>	79.341	
<b>CO</b>	14.678	1.154	22.766	0.13332	<b>X (H2O) %</b>	51.274	
<b>CO2</b>	8.142	0.000	7.320	0.04287	<b>H2 dry</b>	0.754	
<b>CH4</b>	1.385	0.309	3.960	0.02319	<b>Y (H2) %</b>	72.979	
<b>H2O</b>	9.194	0.000	32.452	0.19004	<b>MW H2 (25°C)</b>	3.882	
<b>F (tot) (kmol/h)</b>	55.388		170.759	1.00000			
<b>CH4 (500°C)</b>	9.231	2.059					
<b>H2O (500°C)</b>	27.694						
<b>F (tot) (kmol/h)</b>	36.926						
<b>H2O tot</b>	36.889						
<b>CH4 tot</b>	10.616						
<b>TOT</b>		5.000					
<b>SYNGAS/(CH4+H2O)</b>	1.500						

Tabella 9

<b>T (°C)</b>		800					
<b>P (atm)</b>		10					
	<b>IN</b>		<b>OUT</b>		<b>Energy balance (Ein-Eout)/(Ein)</b>		-2.72E-03
<b>SYNGAS (650°C)</b>	<b>kmol/h</b>	<b>MW in</b>	<b>kmol/h</b>	<b>fraz. mol.</b>	<b>X (CH4) %</b>		74.633
<b>H2</b>	13.736	0.923	62.247	0.64894	<b>X (H2O) %</b>		53.960
<b>CO</b>	9.169	0.721	5.572	0.05809	<b>H2 dry</b>		0.845
<b>CO2</b>	5.086	0.000	2.056	0.02143	<b>Y (H2) %</b>		74.919
<b>CH4</b>	0.865	0.193	3.816	0.03979	<b>MW H2 (25°C)</b>		4.184
<b>H2O</b>	5.743	0.000	22.230	0.23175			
<b>F (tot) (kmol/h)</b>	34.599		95.921	1.00000			
<b>CH4 (500°C)</b>	14.180	3.163					
<b>H2O (500°C)</b>	42.540						
<b>F (tot) (kmol/h)</b>	56.720						
<b>H2O tot</b>	48.284						
<b>CH4 tot</b>	15.045						
<b>TOT</b>		5.000					
<b>SYNGAS/(CH4+H2O)</b>	0.610						

Tabella 10

<b>T (°C)</b>		800					
<b>P (atm)</b>		20					
	<b>IN</b>		<b>OUT</b>		<b>Energy balance (Ein-Eout)/(Ein)</b>		2.26E-04
<b>SYNGAS (650°C)</b>	<b>kmol/h</b>	<b>MW in</b>	<b>kmol/h</b>	<b>fraz. mol.</b>	<b>X (CH4) %</b>		68.188
<b>H2</b>	10.311	0.693	60.884	0.64024	<b>X (H2O) %</b>		51.967
<b>CO</b>	6.883	0.541	2.359	0.02480	<b>H2 dry</b>		0.874
<b>CO2</b>	3.818	0.000	1.019	0.01071	<b>Y (H2) %</b>		71.860
<b>CH4</b>	0.649	0.145	5.371	0.05648	<b>MW H2 (25°C)</b>		4.093
<b>H2O</b>	4.312	0.000	25.463	0.26777			
<b>F (tot) (kmol/h)</b>	25.973		95.095	1.00000			
<b>CH4 (500°C)</b>	16.233	3.621					
<b>H2O (500°C)</b>	48.700						
<b>F (tot) (kmol/h)</b>	64.933						
<b>H2O tot</b>	53.012						
<b>CH4 tot</b>	16.883						
<b>TOT</b>		5.000					
<b>SYNGAS/(CH4+H2O)</b>	0.400						

Tabella 11

T (°C)	800					
P (atm)	30					
	<b>IN</b>		<b>OUT</b>		<b>Energy balance (Ein-Eout)/(Ein)</b>	2.09E-03
<b>SYNGAS (650°C)</b>	<b>kmol/h</b>	<b>MW in</b>	<b>kmol/h</b>	<b>fraz. mol.</b>	<b>X (CH4) %</b>	64.209
H2	9.345	0.628	58.862	0.62385	<b>X (H2O) %</b>	49.996
CO	6.238	0.490	1.413	0.01498	<b>H2 dry</b>	0.876
CO2	3.460	0.000	0.674	0.00714	<b>Y (H2) %</b>	69.096
CH4	0.588	0.131	6.228	0.06601	<b>MW H2 (25°C)</b>	3.957
H2O	3.907	0.000	27.176	0.28802		
<b>F (tot) (kmol/h)</b>	<b>23.538</b>		<b>94.353</b>	<b>1.00000</b>		
<b>CH4 (500°C)</b>	16.813	3.750				
<b>H2O (500°C)</b>	50.439					
<b>F (tot) (kmol/h)</b>	<b>67.252</b>					
<b>H2O tot</b>	54.346					
<b>CH4 tot</b>	17.401					
<b>TOT</b>		5.000				
<b>SYNGAS/(CH4+H2O)</b>	0.350					

Tabella 12

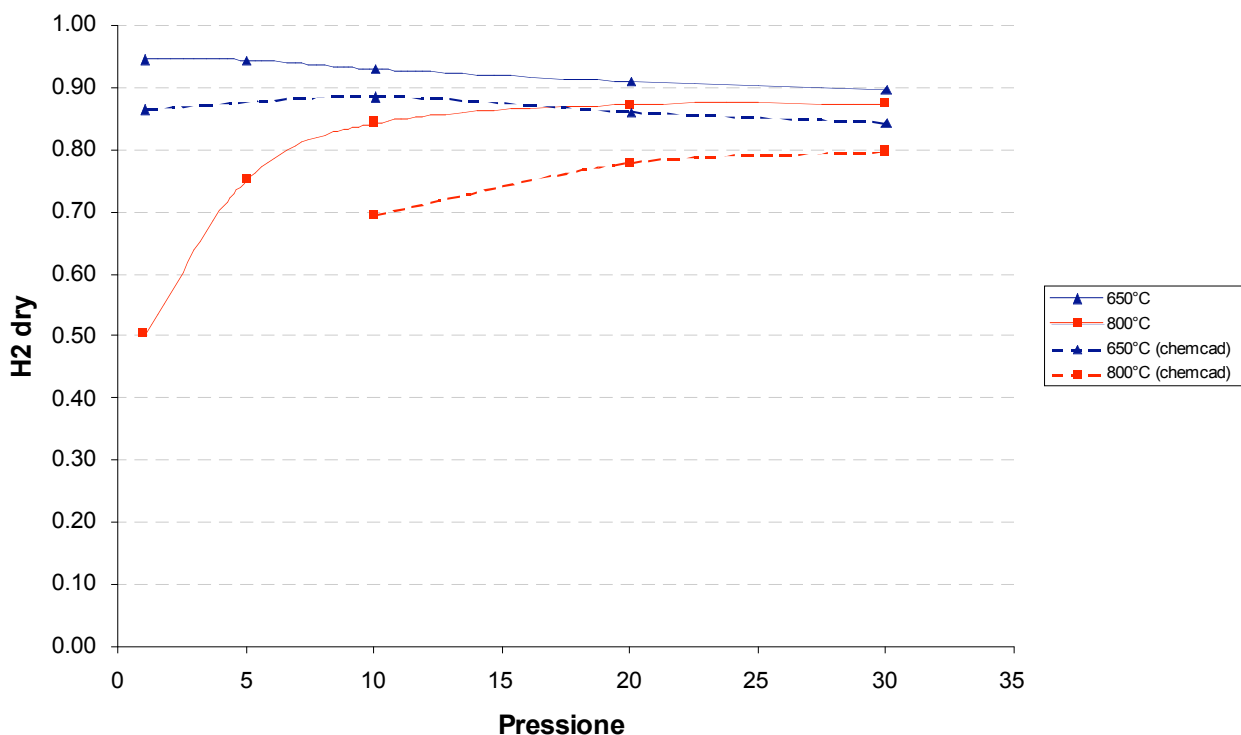


Figura 7

**Commento:** La frazione molare di idrogeno su base secca in uscita dal decarbonatore-reformer diminuisce all'aumentare della pressione per la temperatura di esercizio di 650°C, poichè la reazione di reforming del metano viene sfavorita all'aumentare della pressione. Per la temperatura di 800°C, invece, si osserva un trend opposto: a pressioni basse la cattura della CO2 è praticamente

nulla (a 1 atm) o sfavorita termodinamicamente (fino a 5-10 atm). Al'augmentare della pressione, si favorisce la cattura della CO<sub>2</sub> e quindi aumenta la frazione molare di H<sub>2</sub> su base secca. Di conseguenza, i valori di H<sub>2</sub> dry alle due diverse temperature tendono ad avvicinarsi all'augmentare della pressione. I dati forniti dal CHEMCAD, utilizzando costanti di equilibrio meno favorevoli alla cattura della CO<sub>2</sub> (valori termodinamici e non termochimici), evidenziano in generale una minore concentrazione di H<sub>2</sub> su base secca, ma lo stesso trend.

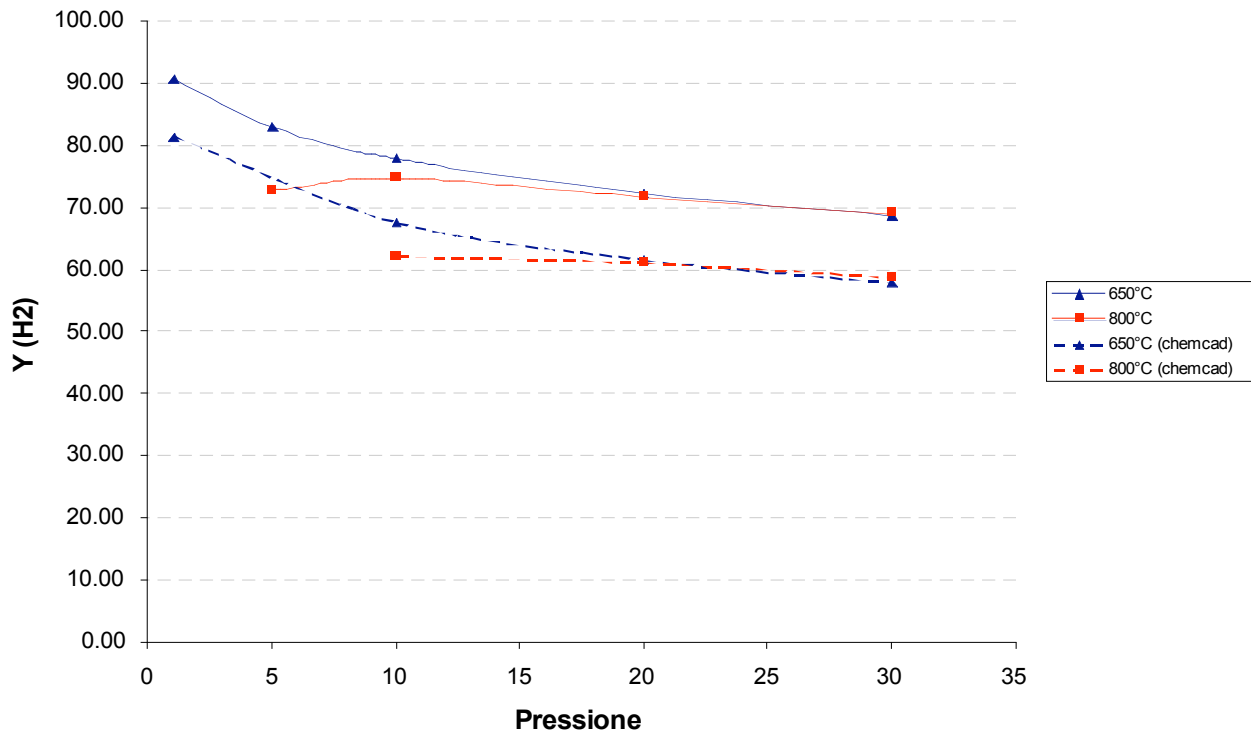


Figura 8

**Commento:** Fino ad una pressione di circa 10 atmosfere, la temperatura di 650°C rende sensibilmente più efficiente il processo in termini di resa in H<sub>2</sub>. Tra 10 e 30 atmosfere, le due temperature di esercizio forniscono, come nel caso di Figura 9, dei valori che tendono ad avvicinarsi. Mentre per la temperatura di 650°C un aumento della pressione causa un decremento monotono in resa di H<sub>2</sub>, la più alta temperatura di 800°C evidenzia un massimo a 10 atm, come risultato dall'equilibrio tra le reazioni considerate: steam reforming (sfavorita all'augmentare della pressione), e cattura della CO<sub>2</sub> (favorita con l'augmentare della pressione). Anche in questo caso, i dati forniti dal CHEMCAD mostrano lo stesso trend ma una resa in H<sub>2</sub> minore.

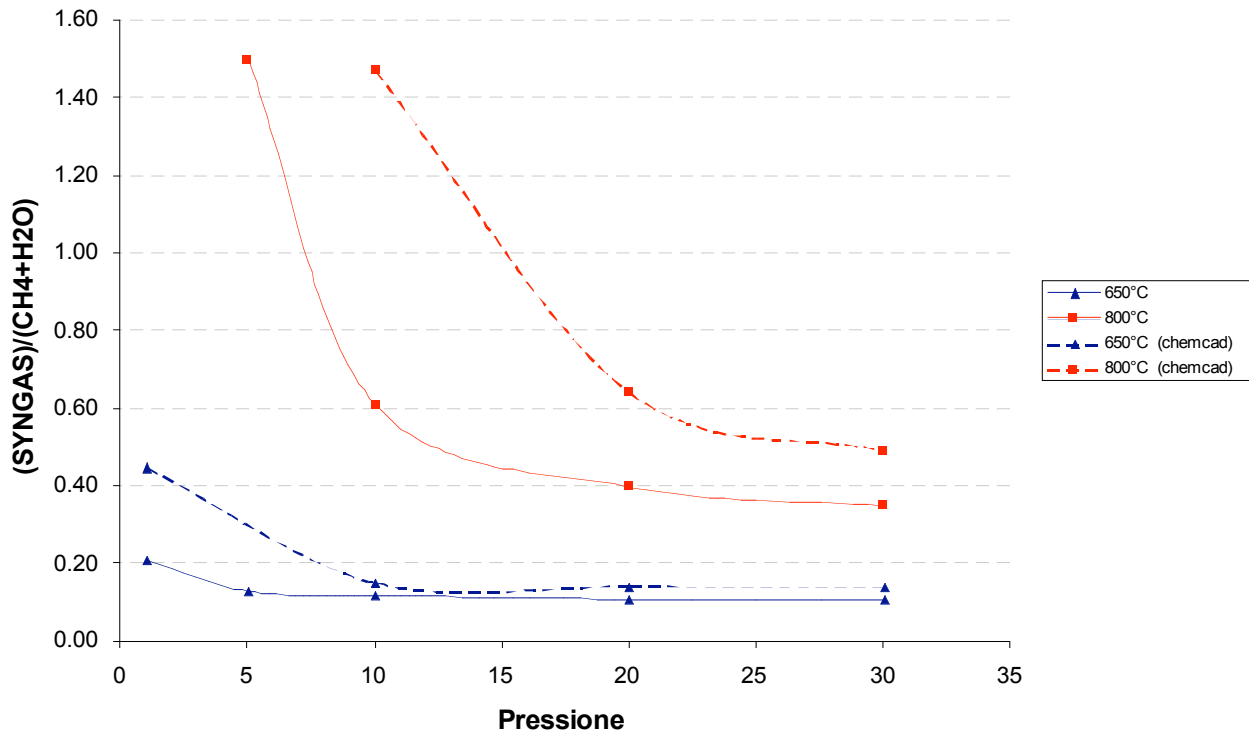
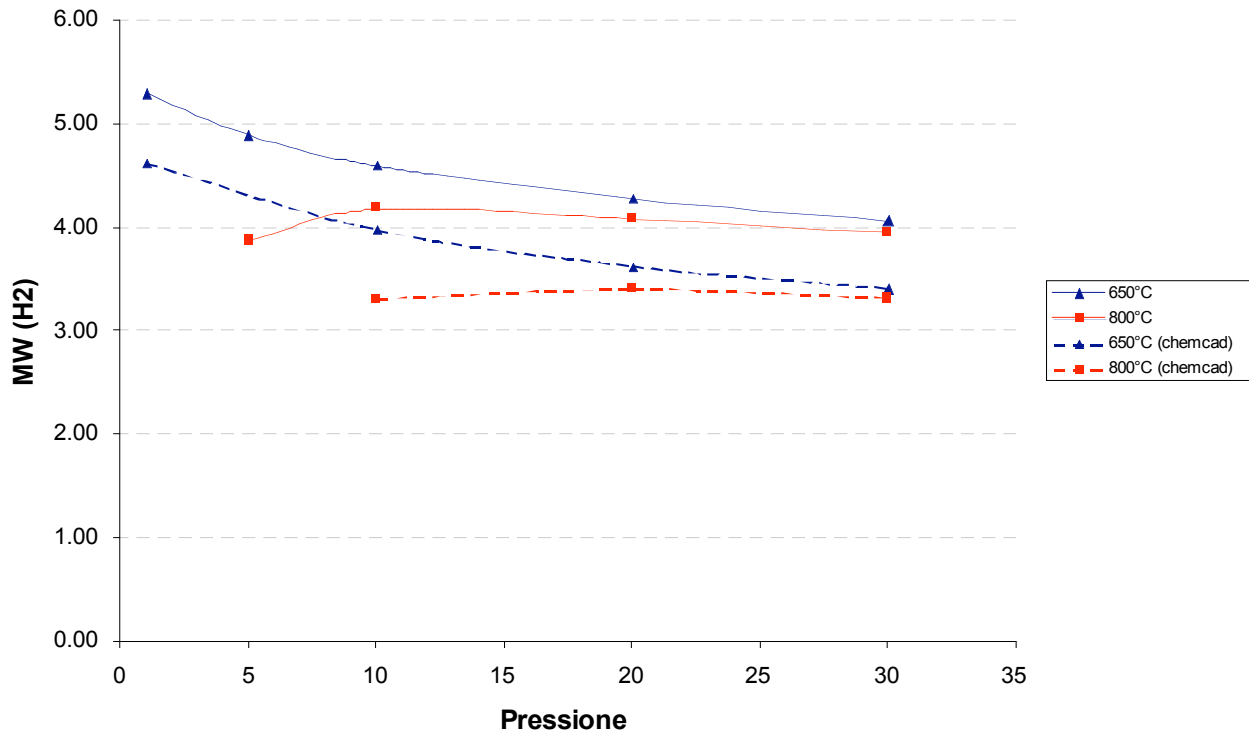


Figura 9

**Commento:** Il rapporto  $(\text{Syngas})/(\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O})$  necessario per il mantenimento autotermico del processo è un parametro indicativo dell'efficienza di cattura della  $\text{CO}_2$ , poiché questa reazione fornisce il contributo esotermico al processo, che deve essere neutralizzato dalla corrente di metano che si riforma. Si nota come, a  $650^\circ\text{C}$ , la corrente di  $(\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O})$  richiesta sia maggiore che a  $800^\circ\text{C}$ , visto che a basse temperature la cattura di  $\text{CO}_2$  è favorita e quindi è necessario un maggiore contributo endotermico (cioè più metano e vapore) per bilanciare l'esotermicità della cattura della  $\text{CO}_2$ . Ad una temperatura fissata, ma muovendoci lungo l'ascissa verso un aumento di pressione, la quantità di  $(\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O})$  richiesta aumenta a causa della maggiore efficienza di cattura della  $\text{CO}_2$  all'aumentare delle pressioni. La discrepanza tra i dati forniti dal CHEMCAD ed i calcoli con il metodo dei reattori in serie sono giustificabili considerando che la cattura della  $\text{CO}_2$  è meno efficiente nell'analisi con il CHEMCAD, e quindi è necessario meno  $(\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O})$  per bilanciarla termicamente. Una minore efficienza nella cattura della  $\text{CO}_2$  si manifesta anche con una minore reattività del metano verso lo steam reforming, e quindi è necessaria una portata di  $(\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O})$  ancora maggiore in ingresso per ottenere l'autotermicità.



**Figura 10**

**Commento:** L'indicatore MW (H<sub>2</sub>) segue fedelmente il grafico della resa in idrogeno (Figura 8). Ancora una volta nel range 10-30 atm non si osservano variazioni sostanziali, con una curva decrescente per la temperatura di 650°C, ed un massimo intorno a 10-20 atmosfere per la temperatura di 800°C. I valori per le due diverse temperature tendono nuovamente ad avvicinarsi all'aumentare della pressione. Per un bilancio di energia complessivo delle due operazioni di decarbonatazione del gas combustibile e di calcinazione del sorbente si rimanda ad una successiva relazione.



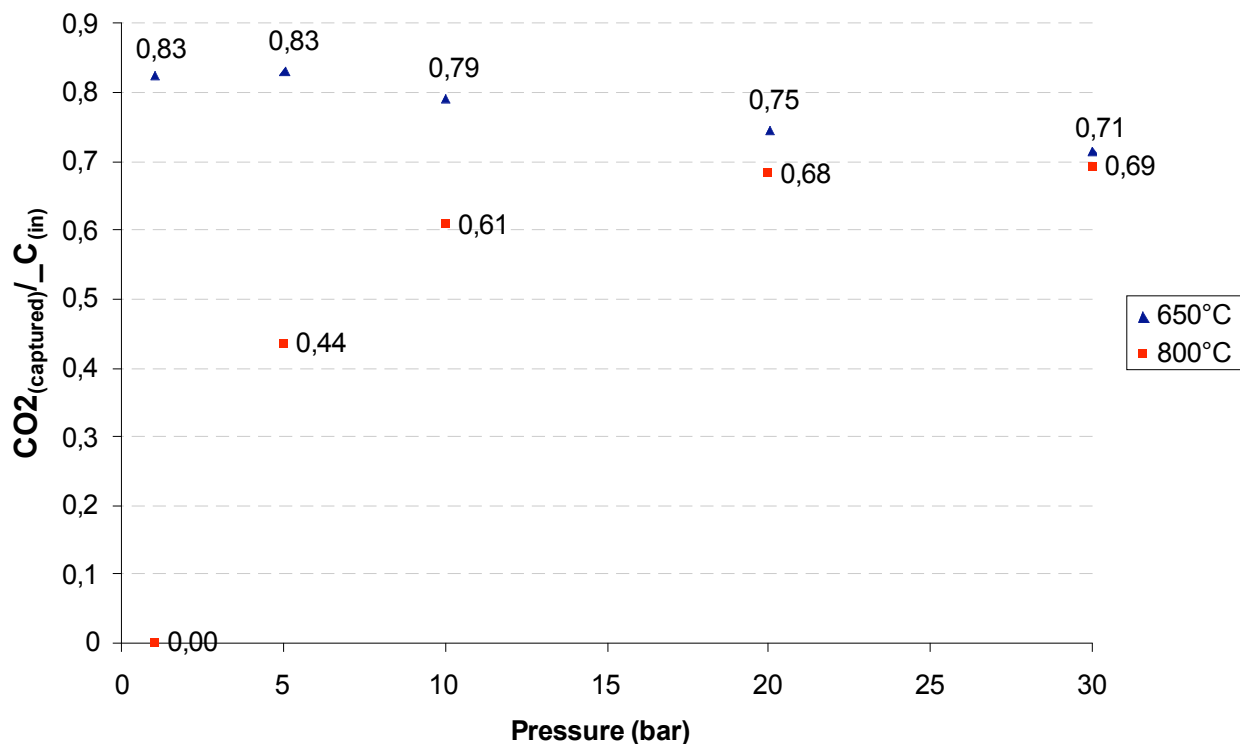


Figura 11

**Commento:** la reazione di cattura della CO<sub>2</sub> è termodinamicamente favorita all'aumentare della pressione, mentre il reforming degli idrocarburi viene limitato da queste condizioni. Tuttavia, a 650°C, il reforming è sfavorito anche dalle basse temperature. Ne segue che il trend di efficienza di cattura della CO<sub>2</sub> a 650°C, all'aumentare della pressione, è in leggera diminuzione a causa della sensibile diminuzione in conversione di metano (da 0.92 a 0.66), più importante che alle alte temperature di 800°C. Alle due diverse temperature dunque, all'aumentare della pressione, si arriva a un valore convergente di efficienza di cattura della CO<sub>2</sub> pari a circa 0.7

### Discussione complessiva dei risultati ottenuti nel precedente anno di attività

Si nota come, attraverso il calcolo dei reattori in serie, che tiene in considerazione i parametri termochimici della reazione di cattura della CO<sub>2</sub>, il gas che si ottiene risulta più ricco di H<sub>2</sub> e con una maggiore conversione di CH<sub>4</sub> ed H<sub>2</sub>O. Come esempio, si riporta che la costante di equilibrio a 650°C calcolata per la reazione di cattura della CO<sub>2</sub> risulta essere di circa 33 per il software CHEMCAD (Energia di Gibbs), mentre sale a valori molto più elevati (104) nel caso si adottino i valori sperimentali termochimici (reattori in serie). La diminuzione di pressione consente di alimentare una minore portata di metano + vapore tale da realizzare l'autotermicità, perché favorisce lo steam reforming (che è una reazione che avviene con aumento del numero di moli). I risultati quindi mostrano una conversione maggiore per vapore e metano a basse pressioni, conversione che diminuisce all'aumentare della pressione. Questo giustifica anche il dato sulla maggiore portata di metano + vapore: poiché la reazione è sfavorita a pressioni maggiori, occorre alimentarne più moli per raggiungere le condizioni autotermiche. Inoltre a pressioni maggiori è favorita la reazione di cattura della CO<sub>2</sub>, e quindi è richiesto un maggiore contributo endotermico (e quindi più metano) per neutralizzare il bilancio energetico del processo. Ad 800°C ed 1 atmosfera non viene assorbita CO<sub>2</sub> dalla dolomite per un syngas di composizione come in Tabella 1, e dunque non può essere raggiunto un regime auto termico per il reattore.

## **Conclusioni sui risultati ottenuti nel precedente anno di attività**

Lo studio effettuato ha messo in evidenza l'influenza della pressione e della temperatura sul sistema reagente considerato. La combinazione tra i dati termochimici e quelli termodinamici ci ha permesso di ottenere una forbice di risultati utili per la previsione di dati sperimentali in un impianto da 5 MW come illustrato in Figura 4. La scelta di operare a 30 bar, pur favorendo il sequestro della CO<sub>2</sub> da parte della dolomite (si nota un diminuzione della CO<sub>2</sub> che resta in fase gassosa all'aumentare della pressione), sfavorisce la reazione di steam reforming che avviene con aumento del numero di moli: pertanto è necessario alimentare una maggiore quantità di metano + vapore per garantire condizioni autotermiche di funzionamento. Dai dati riportati in questa relazione, pressioni molto elevate non sono consigliate per ottimizzare il processo proposto; tuttavia si possono ottenere buone prestazioni fino a pressioni di 5-10 atmosfere per entrambe le temperature di esercizio, condizioni compatibili con l'utilizzo di una turbina a gas a valle del decarbonatore-reformer.