



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Validazione modello a grani per l'assorbimento di CO₂ in una
particella di dolomite calcinata: verifica della affidabilità del modello
mediante dati sperimentali ottenuti su un ampio campo di
variazione delle dimensioni delle particelle del sorbente

P. U. Foscolo, L. Di Felice, K. Gallucci, S. Stendardo



VALIDAZIONE MODELLO A GRANI PER L'ASSORBIMENTO DI CO₂ IN UNA PARTICELLA DI DOLOMITE CALCINATA: VERIFICA DELLA AFFIDABILITÀ DEL MODELLO MEDIANTE DATI SPERIMENTALI OTTENUTI SU UN AMPIO CAMPO DI VARIAZIONE DELLE DIMENSIONI DELLE PARTICELLE DEL SORBENTE

P.U. Foscolo (UNIVAQ), L. Di Felice (UNIVAQ), K. Gallucci (UNIVAQ), S. Stendardo (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 CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

Validazione modello a grani per l'assorbimento di CO₂ in una particella di dolomite calcinata: verifica della affidabilità del modello mediante dati sperimentali ottenuti su un ampio campo di variazione delle dimensioni delle particelle del sorbente

Pier Ugo Foscolo[#], Luca Di Felice[#], Katia Gallucci[#] e Stefano Stendardo[§]

[#] Università dell'Aquila. Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e dei Materiali
Via Campo di Pile 67100 L'Aquila

pierugo.foscolo@univaq.it

[§] ENEA, UTTEI-COMSO

stefano.stendardo@enea.it

Sommario

Questa attività costituisce un approfondimento dello studio modellistico sulla cinetica della cattura dell'anidride carbonica da parte di particelle di dolomite calcinata in un letto fluido. Lo scopo è stato quello di indagare l'effetto delle dimensioni delle particelle di dolomite – per diametri medi compresi tra 0.1 e 1.5 mm – attraverso il modello a grani precedentemente sviluppato, per correlare l'effetto della dimensione delle particelle al complesso meccanismo della cattura di CO₂ con sorbenti solidi.

Diversi modelli cinetici sono stati proposti nella letteratura scientifica per descrivere il processo di reazione e diffusione simultanea (SRD) che avviene in una particella di sorbente solida. A causa della grande porosità che caratterizza le particelle di dolomite calcinata ($\varepsilon = 0.5$ circa), un modello del “cuore che si restringe” (shrinking core) applicato all'intera particella non è stato considerato adeguato per descrivere tale processo, mentre l'assunzione di un gas che reagisce percolando attraverso la matrice porosa e reagisce sulla superficie di ogni grano è sembrato essere più appropriato.

Il modello a grani sferici è stato precedentemente sviluppato per descrivere il comportamento di una singola particella di sorbente nel reattore [1], e la sua capacità predittiva è stata verificata utilizzando dati sperimentali ottenuti con particelle fini (diametro medio minore di 200 micron). In tale modello, si assume una struttura porosa della particella, che consiste in una matrice a grani risultante dalla preventiva calcinazione; la dimensione media dei grani influenza notevolmente la quantità di superficie attiva disponibile per la reazione. L'anidride carbonica diffonde attraverso i vuoti, tra i grani degli ossidi, reagendo simultaneamente sulla superficie dei grani e formando il carbonato di calcio. A causa dell'aumento in volume molare associato con questa reazione, la frazione dei vuoti e il diametro dei pori diminuiscono progressivamente, cosicché la diffusione e la reazione diventano sempre più limitate al procedere della conversione della particella. Il modello è risultato idoneo a descrivere le caratteristiche essenziali del comportamento del sorbente nel processo di cattura della CO₂, come il brusco cambiamento da un'alta velocità di conversione a una molto più lenta, come osservato da diversi autori [2-5]; il modello spiega anche il perché la capacità di assorbimento raggiunta in pratica può risultare inferiore al valore teorico.

Per validare il modello a grani brevemente descritto sopra, si sono utilizzati ulteriori dati sperimentali, ottenuti con particelle di dolomite di differente diametro, in un letto fluidizzato [6] (vedi attività svolte nel precedente periodo, nell'ambito dell'accordo di programma). I dati di conversione della dolomite calcinata sono stati ottenuti a partire da test sperimentali in cui si è

analizzata la risposta ad un impulso a gradino di CO₂, da parte di un letto contenente il sorbente (dolomite calcinata), per determinare la velocità di conversione del CaO, in funzione del tempo, al variare del diametro delle particelle (nell'intervallo 0.1 – 1.55 mm). Si è scelto di utilizzare una quantità totale di dolomite corrispondente solo ad una piccola frazione del letto, in modo che il comportamento osservato possa essere correlato a quello di una singola particella esposta a una portata di gas contenente CO₂, e per mantenere costante la temperatura rispetto alla natura esotermica del processo di assorbimento. L'analisi on-line della concentrazione di CO₂ nel gas in uscita ha fornito le curve di risposta dalle quali è stata calcolata la velocità di cattura di CO₂ in funzione del tempo. Un modello flow mixing è stato correlato ai test di assorbimento dell'anidride carbonica, permettendo di definire la dinamica della cattura di CO₂ da parte della dolomite.

Il modello a grani ha consentito di identificare il ruolo delle limitazioni al trasferimento di materia in funzione della dimensione delle particelle e, in combinazione con la cinetica chimica della reazione, descrivere la progressiva riduzione della conversione di CaO nel tempo e la riduzione della capacità di assorbimento relativa a quella virtualmente ottenibile dall'analisi elementare delle particelle di sorbente.

In particolare, i test sperimentali sono stati effettuati su un campo di variazione delle dimensioni delle particelle di sorbente di oltre quindici volte (da 98 a 1550 µm). I dati così raccolti sono stati confrontati con i risultati numerici generate mediante il modello a grani, confermando la capacità di quest'ultimo di descrivere correttamente l'interazione tra i fenomeni della cinetica chimica e della diffusione all'interno dei pori del sorbente. Le caratteristiche chimiche e morfologiche del sorbente sono state misurate per essere utilizzate nel modello; I restanti input necessari per le elaborazioni numeriche sono stati tutti ricavati dalla letteratura scientifica, o definiti all'atto dello sviluppo del modello stesso.

Nel caso delle particelle di sorbente di minore dimensione, è stato trovato un ottimo accordo tra i risultati sperimentali e quelli numerici utilizzando la costante cinetica proposta in letteratura [7]; è stato verificato cioè che per dimensioni delle particelle del sorbente dell'ordine di 100 µm le resistenze diffusive al trasporto di materia giocano un ruolo insignificante. Per dimensioni maggiori delle particelle, l'effetto della diffusione nei pori diventa invece evidente, con il progressive aumento, al crescere del diametro delle particelle, del tempo necessario a raggiungere la complete saturazione del sorbente. Nel caso delle particelle di maggiori dimensioni, è stata osservata sperimentalmente una riduzione della capacità sorbente finale: questo comportamento è molto ben riprodotto dalle simulazioni numeriche con il modello, in particolare quando si fa riferimento all'aggregazione dei grani secondo lo schema geometrico *cluster-cluster aggregate* per calcolare la tortuosità dei pori in funzione del grado di vuoto della particella.

Inoltre, sempre nel caso delle particelle di maggiori dimensioni, il profilo della conversione e del grado di vuoto all'interno della particella, calcolato dal modello in funzione del raggio e del tempo, indica chiaramente la presenza di un guscio esterno completamente saturato dalla CO₂, mentre il cuore interno della particella rimane largamente al di sotto delle condizioni di saturazione: un chiaro indizio del verificarsi del fenomeno del *pore mouth blockage* che limita il livello della conversione finale raggiungibile, come indicato chiaramente dai dati sperimentali raccolti con le particelle di questa dimensione.

Il lavoro svolto è stato oggetto della seguente pubblicazione:

CO₂ capture with calcined dolomite: the effect of sorbent particle size

by *Stefano Stendardo, Luca Di Felice, Katia Gallucci, Pier Ugo Foscolo*

Biomass Conversion and Biorefinery. (2011) 1:149–161

DOI 10.1007/s13399-011-0018-y

Received: 10 March 2011 / Revised: 1 July 2011 / Accepted: 1 July 2011 / Published online: 15

July 2011 Springer-Verlag 2011

che si allega come parte integrante del presente Rapporto.

Referenze bibliografiche:

- [1] Stendardo, S., Foscolo, P.U., 2010. Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas–solid reaction within the grains of a particulate sorbent, *Chemical Engineering Science* 64, 2343–2352.
- [2] Bhatia, S. K. and D. D. Perlmutter, 1983. “Effect of the Product Layer on the Kinetics of the CO₂–Lime Reaction,” *AIChE J.* 29, 79–86.
- [3] Gallucci, K., Stendardo, S., Foscolo, P.U., 2008. CO₂ capture by means of dolomite in hydrogen production from syn gas. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 33, pp 3049–3055.
- [4] Abanades, J. C., E. J. Anthony, D. Y. Lu, C. Salvador and D. Alvarez, 2004. “Capture of CO₂ from Combustion Gases in a fluidised Bed of CaO,” *AIChE J.* 50, 1614–1622.
- [5] Sun, P., J. R. Grace, C. J. Lim and E. J. Anthony, 2007. “The Effect of CaO Sintering on Cyclic CO₂ Capture in Energy Systems,” *AIChE J.* 53, 2432–2442.
- [6] Di Felice, L., 2010. CO₂ capture and catalytic steam reforming of tar produced in the fluidized bed gasification process, Ph.D. Thesis.
- [7] Bhatia SK, Perlmutter DD, 1983. “Effect of the Product Layer on the Kinetics of the CO₂–Lime Reaction”. *AIChE J* 29:79–86.