



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Modello short cut del reattore di decarbonatazione e simultaneo steam reforming del metano dell'impianto ZECOMIX: approccio chimico-fisico e sviluppo delle equazioni del modello matematico applicando l'ipotesi del perfetto mescolamento

Pier Ugo Foscolo, Stefano Stendardo



MODELLO SHORT CUT DEL REATTORE DI DECARBONATAZIONE E SIMULTANEO STEAM REFORMING DEL METANO DELL'IMPIANTO ZECOMIX: APPROCCIO CHIMICO-FISICO E SVILUPPO DELLE EQUAZIONI DEL MODELLO MATEMATICO APPLICANDO L'IPOTESI DEL PERFETTO MESCOLAMENTO

P.U. Foscolo (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

Modello *short cut* del reattore di decarbonatazione e simultaneo steam reforming del metano dell'impianto ZECOMIX: approccio chimico-fisico e sviluppo delle equazioni del modello matematico applicando l'ipotesi del perfetto mescolamento

Pier Ugo Foscolo[#] 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

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 *short cut* per lo studio del reattore di decarbonizzazione previsto nell'impianto ZECOMIX. Tale reattore concepito come un letto fluidizzato completamente miscelato 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 l'ipotesi del perfetto mescolamento, che rappresenta la descrizione più semplice che può essere utilizzata per una apparecchiatura a letto fluidizzato, in considerazione delle caratteristiche fluidodinamiche citate in precedenza

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

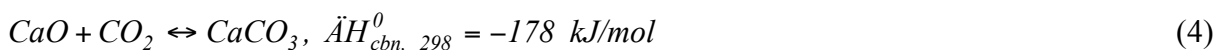
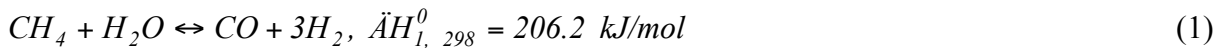
carbonatatore verrà impiegato anche per la decarbonizzazione di gas di combustione riducendo in tal modo le emissioni di CO₂ da impianti di potenza esistenti.

Il carbonatatore 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 l'ipotesi del perfetto mescolamento 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. Si assume pertanto omogeneità di concentrazioni e temperatura in ogni istante nel gas presente nel reattore, per cui le particelle di sorbente e di catalizzatore sono tutte esposte alle medesime condizioni.

Verrà mostrata la concentrazione dell'idrogeno nel gas in uscita dal carbonatatore in funzione del tempo. Le simulazioni verranno confrontate con risultati sperimentali raccolti in letteratura per la validazione del modello proposto.

Modello cinetico

La cattura della CO₂ 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, mentre per valutare il tasso di separazione della CO₂ dal gas viene utilizzato il modello a grani precedentemente sviluppato. 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 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 dimostrandone la convenienza rispetto ad altri sorbenti sia naturali che chimicamente modificati. L'ossido di magnesio contenuto nella dolomite dopo il processo di calcinazione non contribuisce alla cattura della CO₂ ma alla stabilizzazione della struttura del sorbente [8]. Per comodità riportiamo le equazioni che governano il modello cinetico di Xu-Froment:

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

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 e riportate in funzione della temperatura. Le costanti $\alpha_{i,j}$ 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:

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

Allo scopo di definire i vari parametri che influenzano la cinetica della carbonatazione, è stato usato un modello a grani sferici sviluppato in precedenza. 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} :

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

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:

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

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

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

La funzione $f(X)$ è:

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

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 (per ulteriori approfondimenti su questi aspetti si rimanda anche al Report relativo all'Attività A della presente Convenzione).

EQUAZIONI DI BILANCIO MOLARE E DI ENERGIA

Come già indicato, in questo modello short cut è stato utilizzato il paradigma del perfetto mescolamento (CSTR) per descrivere il reattore a letto fluidizzato di interesse. E' stata ricavata l'equazione di bilancio molare per ciascuna specie chimica, con riferimento al volume occupato dal letto fluidizzato. Sono state definite le seguenti variabili adimensionali: $x_T = T/T_f$, $x_Q = Q/Q_f$, $\tau = Q_f t / \varepsilon V_L$ (dove T_f e Q_f sono rispettivamente la temperatura e la portata volumetrica del syngas alimentato, e ε rappresenta il grado di vuoto del letto), cosicchè le relazioni di bilancio assumono la forma seguente:

$$\begin{aligned} \frac{dy_i}{d\hat{o}} &= y_i \frac{1}{x_T} \frac{dx_T}{d\hat{o}} + y_{i,in} x_T - y_i x_Q + \frac{1}{\dot{n}_{tot,in}} r_i \tilde{n}_{cat} V_L \quad i = CH_4, H_2O, CO, H_2 \\ \frac{dy_{N_2}}{d\hat{o}} &= y_i \frac{1}{x_T} \frac{dx_T}{d\hat{o}} + y_{i,in} x_T - y_i x_Q \\ \frac{dy_{CO_2}}{d\hat{o}} &= y_i \frac{1}{x_T} \frac{dx_T}{d\hat{o}} + y_{CO_2,in} x_T - y_i x_Q + \frac{1}{\dot{n}_{tot,in}} r_{CO_2} \tilde{n}_{cat} V_L - \frac{1-\hat{a}}{\hat{a}} \frac{N_{Ca}}{C_f} \frac{dX}{d\hat{o}} \\ x_Q &= \frac{1}{x_T} \frac{dx_T}{d\hat{o}} + x_T + \frac{1}{\dot{n}_{tot,in}} r_{CO_2} \tilde{n}_{cat} V_L - \frac{1-\hat{a}}{\hat{a}} \frac{N_{Ca}}{C_f} \frac{dX}{d\hat{o}} \end{aligned} \quad (12)$$

dove $y_i = n_i/n_{tot}$ rappresenta la frazione molare della i -esima specie chimica. Assumendo che il letto sia costituito inizialmente da particelle di dolomite calcinata e catalizzatore, è possibile imporre le condizioni iniziali per il set di equazioni di bilancio molare: $y_i|_{\tau=0} = 0, i = CH_4, H_2O, CO, H_2, CO_2, N_2$. In maniera analoga può essere ottenuta la relazione per il bilancio di energia, descritto dalla seguente equazione differenziale ordinaria:

$$\begin{aligned} \frac{dx_T}{d\hat{o}} &= \frac{1 - \left(\frac{1}{\bar{c}_{pg,in}} \sum_{i=1}^{specie} y_{if} c_{pgi} \right) x_T - \left(\sum_{j=1}^3 R_j \bar{A} H_{Rj} \right) \cdot M_{cat}}{\dot{n}_{tot,in} \bar{c}_{pg,in} T_f} - \frac{1-\hat{a}}{\hat{a}} \frac{N_{Ca}}{C_f} \frac{\bar{A} H_{cbn}}{\bar{c}_{pg,in}} \frac{dX}{d\hat{o}} \\ &\quad \frac{1}{\hat{a}} \frac{\tilde{n}_{bed}}{C_f} \frac{c_{ps}}{\bar{c}_{pg,in}} + \frac{1}{x_T} \frac{\bar{c}_{pg}}{\bar{c}_{pg,in}} \end{aligned} \quad (13)$$

$i = CH_4, H_2O, CO, CO_2, H_2, N_2 \quad j = 1, 2, 3$

dove N_{Ca} sono le moli di ossido di calcio inizialmente presenti in un volume unitario di letto fluidizzato e C_f è la concentrazione molare nel gas alimentato. Indicando con T_0 la temperatura iniziale del letto fluidizzato, la condizione iniziale per la relazione (13) è espressa da $x_T|_{\hat{o}=0} = T_0/T_f$.

ANALISI DELL'INFLUENZA DI PRESSIONE E TEMPERATURA SULLE PRESTAZIONI DEL REATTORE DI DECARBONATAZIONE E REFORMING

Il modello formulato è stato applicato per lo studio di carbonatore utilizzato per la cattura della CO_2 nella piattaforma sperimentale Zecomix. Lo scopo di tale progetto è la

dimostrazione della fattibilità tecnica della decarbonizzazione di un gas combustibile raggiungendo alte prestazioni se accoppiato con la reazione del reforming del metano. È stato portato avanti uno studio di sensibilità del reattore per poter determinare le migliori condizioni operative, in termini di temperatura e pressione, per la produzione di idrogeno.

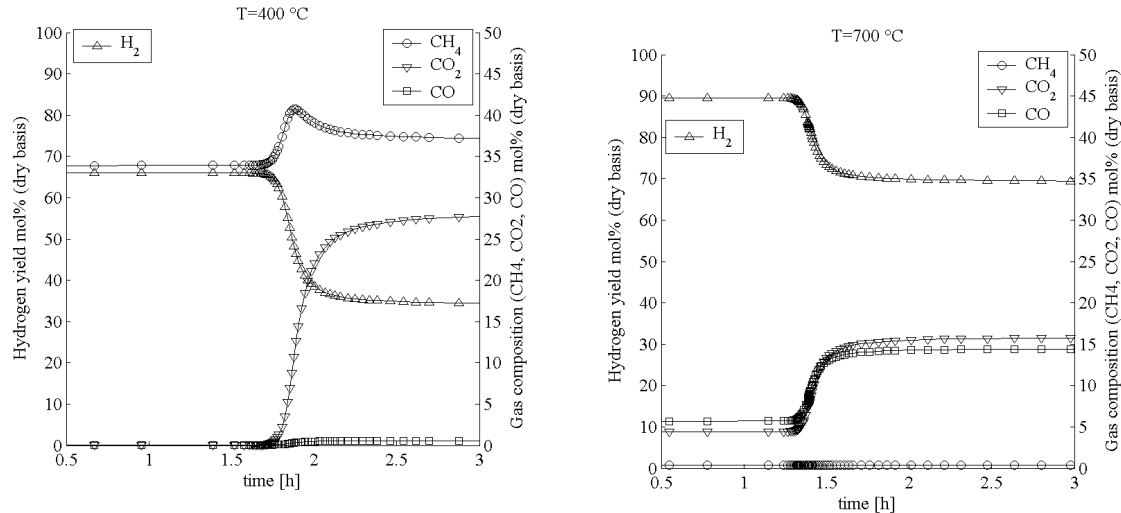


Figura 1: Curve di breakthrough a 400 e 700 °C per il carbonatore della piattaforma Zecomix.

In Fig. 1 vengono riportate le curve di breakthrough del reattore di carbonatazione. Si vede come tali curve sono caratterizzate da una diminuzione dell'idrogeno prodotto a causa della perdita di reattività del sorbente solido a base di ossido di calcio che si converte in carbonato di calcio. In Fig. 2 sono presentati i profili di breakthrough del contenuto di H₂ (su base secca) del gas decarbonizzato all'uscita del reattore al variare della temperatura operativa. Si vede come già a 600 °C si ha un'elevata produzione di H₂.

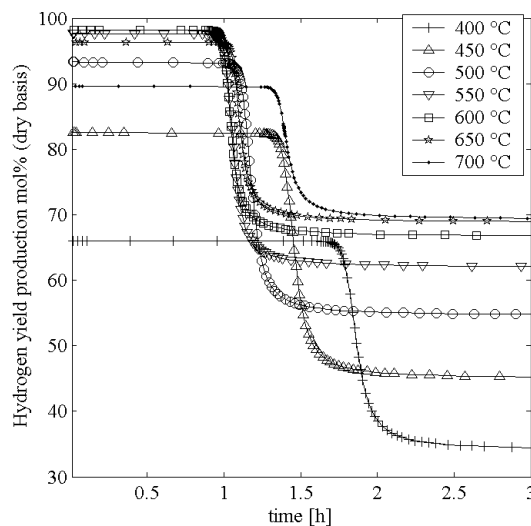


Figura 2: Temperature-based hydrogen content sensitivity analysis

In particolare, la Fig. 3 (sinistra) mostra che come un flusso molare di 5.2 kmol/h di H₂ viene fornito dal carbonatore. Tale corrente risulta sufficiente per alimentare la micro-turbina da 100 kW della piattaforma Zecomix. Sempre in Fig. 3, si vede che all'aumentare

della pressione operativa la separazione della CO₂ è favorita con un aumento della produzione di idrogeno sia in fase di pre- che di post-breakthrough.

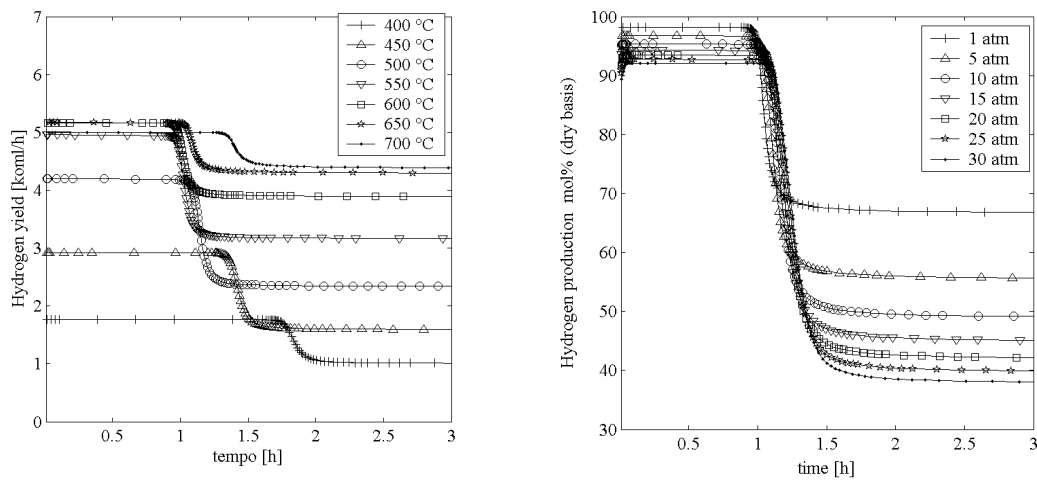


Figura 3: Sensitivita della produzione di idrogeno all'aumentare della pressione operative del carbonatore.

Conclusioni

Nel modello presentato in questa relazione è stata considerata l'interazione tra l'idrodinamica del letto e la cinetica delle reazioni nella maniera più semplice consentita per ottenere comunque risultati significativi. Il modello a mescolamento perfetto è stato utilizzato per descrivere la dinamica del letto fluidizzato dove avviene la produzione di H₂ tramite reforming SMR e contemporanea cattura della CO₂. L'intero letto viene supposto isoterma. Le reazioni catalitiche e la separazione della CO₂ avvengono in corrispondenza della fase solida. Il modello cinetico implementato nella soluzione del sistema reattivo è basato essenzialmente sul modello a grani per quanto riguarda la reazione gas-solido e la cinetica di Xu-Froment 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 sistema di ODE che si viene in questo modo a generare è stato risolto tramite la tecnica Runge-Kutta. Come è possibile constatare, il modello implementato consente di prevedere la produzione dell'idrogeno e le curve di breakthrough associate con l'esaurimento della capacità sorbente della dolomite calcinata caricata nel letto.

I principali riferimenti teorici relativi allo sviluppo di questo modello sono descritti nel Capitolo quinto della Tesi di Dottorato del Dott. Ing. Stefano Stendardo, svolta presso l'Università dell'Aquila.