



Ricerca di Sistema elettrico

Comparazione numerica del
comportamento cinetico di particelle di
sorbente/catalizzatore diversamente
strutturate - individuazione della
distribuzione ottimale dei siti attivi
catalitici e sorbenti, rispettivamente

N. Jand, I. Aloisi, P. U. Foscolo



COMPARAZIONE NUMERICA DEL COMPORTAMENTO CINETICO DI PARTICELLE DI
SORBENTE/CATALIZZATORE DIVERSAMENTE STRUTTURATE - INDIVIDUAZIONE DELLA DISTRIBUZIONE
OTTIMALE DEI SITI ATTIVI CATALITICI E SORBENTI, RISPETTIVAMENTE

N. Jand, I. Aloisi, P. U. Foscolo (Università degli Studi dell'Aquila)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto B.2: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo dei combustibili fossili

Parte A

Obiettivo a.1: Sorbenti solidi avanzati per cattura della CO₂ ad alta temperatura

Responsabile del Progetto: Ing Stefano Giammartini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studi e sperimentazioni sulle tecnologie per la produzione di elettricità e idrogeno da syngas da carbone, alimentazione di ossigeno al gassificatore mediante membrane a trasporto ionico, previsione del comportamento di catalizzatori/sorbenti diversamente strutturati, supporto alla messa in linea dei reattori di gassificazione e de-carbonatazione della piattaforma ZECOMIX "

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Stefano Stendardo

Responsabile scientifico UNIVAQ: Prof. Pier Ugo Foscolo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
1.1 STESURA DEL MODELLO	5
1.2 SOLUZIONE GENERALIZZATA DEI MODELLI: STESURA DEI CODICI IN MATLAB	9
1.3 DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI DEL MODELLO UTILIZZANDO I DATI SPERIMENTALI DI ADSORBIMENTO: PARTICELLA SOLO SORBENTE	9
1.4 CAPACITÀ PREDITTIVE DEL MODELLO: PARTICELLA BIFUNZIONALE SORBENTE/CATALIZZATORE.....	13
2 CONCLUSIONI.....	15
3 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	15
4 LISTA SIMBOLI	15
5 APPENDICE	16

Sommario

Il presente lavoro rientra nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA ed il Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia dell'Università dell'Aquila, riguardante lo studio della fattibilità di tecnologie di separazione della CO₂ con metodi innovativi ad alta temperatura in pre-combustione, dove il combustibile fossile tradizionale (metano, carbone, ecc.) ricco in carbonio viene convertito, catturandone il carbonio sotto forma di CO₂, ad un nuovo combustibile con un minore tenore di carbonio (in generale idrogeno più o meno puro). Con una successiva combustione si ottiene energia con bassissime emissioni di anidride carbonica.

L'obiettivo è quindi quello di studiare il comportamento di particelle bifunzionali diversamente strutturate e costituite da sorbente per la cattura di CO₂ e catalizzatore per il reforming degli idrocarburi nell'ambito dei processi SER (Sorption-Enhanced Reforming) per la produzione di idrogeno.

L'idea alla base di questa opzione è di trarre vantaggio dall'accoppiamento in situ di più reazioni catalitiche (WGS e SR) con la reazione non catalitica di adsorbimento della CO₂ attraverso la carbonatazione di sorbenti a base di ossidi. Il vantaggio principale dovrebbe derivare dalla riduzione delle resistenze al trasferimento di materia.

Per la cattura della CO₂ a caldo vengono utilizzati sorbenti particellari solidi porosi (sintetici o naturali) in reattori a letto fisso o più vantaggiosamente in quelli a letto fluidizzato.

Trattandosi di reattori a letto fluidizzato, la resa complessiva dipende fortemente dal comportamento di ogni singola particella. Date le ridotte dimensioni della particella necessarie alla facile fluidizzazione a gas, risulta difficile se non impossibile determinare il suo comportamento per via sperimentale. Di qui la necessità di sviluppare un adeguato modello matematico che descriva il più fedelmente possibile il comportamento di una singola particella multi-funzionale all'interno del letto fluidizzato.

Il modello implementato di una singola particella porosa rappresenta una nuova versione di quello originalmente proposto in letteratura [1]. L'estensione e le modifiche riportate sono mirate a permettere di studiare l'influenza della distribuzione dei componenti sorbenti e catalitici presenti al suo interno. Nell'implementazione del modello è stato tenuto conto della tecnica di preparazione basata sull'impregnazione di una matrice porosa sorbente con una soluzione catalitica, la quale permette di far depositare il catalizzatore all'interno della struttura porosa in diverse quantità. Indubbiamente sia la quantità relativa che la distribuzione dei siti sorbenti e catalitici incideranno significativamente sulla resistenza ai trasferimenti di materia all'interno della particella determinandone in definitiva la resa e i tempi di saturazione.

Il modello risulta complessivamente costituito da un sistema di cinque equazioni differenziali alle derivate parziali monodimensionali che rappresentano la conservazione temporale di tutte le specie gassose presenti (CO₂, CH₄, H₂ e per congruenza H₂O) e della fase solida reagente (CaO). Per la sua risoluzione numerica, il sistema è stato tradotto in linguaggio Matlab in forma matriciale, utilizzabile dal codice generale a differenze finite *Pdepe* disponibile nel suo database.

La convalidazione del modello per quanto riguarda la determinazione dei parametri cinetici/diffusivi di adsorbimento di CO₂ è stata eseguita utilizzando dati disponibili di prove di adsorbimento per una serie di particelle sorbenti di diverso diametro non impregnate dal catalizzatore, condotte precedentemente presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia dell'Università dell'Aquila [2].

Utilizzando i parametri cinetici/diffusivi determinati dalle prove di adsorbimento con quelli catalitici ottenuti dalla recente letteratura [3] si è ottenuto un modello predittivo, il quale permette di variare la quantità relativa del sorbente e del catalizzatore, la loro distribuzione preferenziale ed il grado di vuoto all'interno della particella. In questo modo è stato ottenuto un modello affidabile che permetterà di prevedere il comportamento delle particelle sorbente/catalizzatore diversamente strutturate all'interno di un reattore a letto fluidizzato.

Una volta resi disponibili dati sperimentali delle particelle bifunzionali si potrà procedere alla convalidazione dei parametri e alla ricerca di distribuzioni ottimali dei costituenti, ovvero sorbente e catalizzatore, all'interno della particella attraverso comparazione numerica di diverse configurazioni.

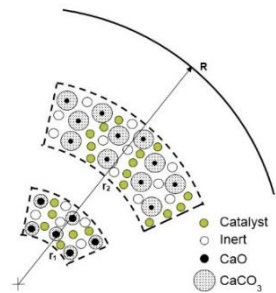
L'ulteriore applicazione del modello prevede il suo possibile inserimento all'interno del modello fluidodinamico del reattore a letto fluidizzato che contribuirà ad un migliore dimensionamento nella fase di progettazione ed alla determinazione delle condizioni operative ottimali in fase di esercizio e di controllo del reattore.

Questo lavoro è stato illustrato in un poster presentato al 21esimo congresso internazionale dell'Ingegneria Chimica e di Processo CHISA svoltosi a Praga ad Agosto 2014. Sono inoltre in fase di preparazione due articoli che trattano separatamente il modello della particella sorbente e quello della particella bifunzionale.

1 Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1 Stesura del modello

Il modello sviluppato considera che all'interno della particella siano inizialmente presenti due fasi solide pure, granulari ed arbitrariamente disperse: una fase solida pura reagente detta Sorbente ed una seconda fase solida pura detta Inerte. Ciascuna delle due specie solide è considerata costituita rispettivamente dai grani compatti e sferici di opportuno diametro, che sono disposti lungo il raggio della particella secondo una prescelta distribuzione della frazione volumetrica, rispettando i vincoli delle frazioni ponderali medie delle specie presenti e del grado di vuoto medio nella particella, dati che sono ritenuti noti o comunque ottenibili dall'analisi chimico-fisica e porosimetrica della particella. Il catalizzatore a base di nichel viene successivamente depositato nei vuoti della particella attraverso tecniche di impregnazione. Durante il funzionamento, una terza fase solida pura ma micro-porosa di CaCO_3 è generata all'interno della particella sulla superficie di ogni singolo grano reagente, in accordo alla reazione eterogena CO_2 -sorbente. Questa reazione superficiale, mentre consuma il cuore di ogni singolo grano del sorbente, lo converte progressivamente in un nuovo grano mantenendo la sua forma sferica ma aumentandone il volume.



Nell'implementazione del modello, sono state distinte due scale geometrico-temporali: particella e grano.

La scala macroscopica o particellare è quella osservabile e serve a valutare le proprietà medie temporali della particella, mentre la scala microscopica o quella di un singolo grano (l'elemento costituente più piccolo e rappresentante della specie chimica omogenea inizialmente presente) serve a caratterizzare e valutare le proprietà intensive locali o puntuali importanti come la reazione chimica superficiale eterogenea all'interno della particella e la riduzione del grado di vuoto locale.

In prima fase il modello considera la particella solo sorbente ed assimila il volume della particella ad una sfera di diametro costante d_p dove inizialmente sono distribuiti a scelta, mantenendo la simmetria sferica, il grano della specie reagente e quello dell'inerte, originando una macroporosità distribuita internamente alla particella o viceversa. I diametri ammissibili dei due grani sono almeno da sette a dieci ordini di grandezza inferiori al diametro della particella. Inoltre si considera che localmente, ovvero nel volume elementare della particella, i grani sono mescolati in maniera uniforme ed in accordo con la loro concentrazione locale nella particella. Pertanto i concetti del "continuo", come la conversione locale funzione del raggio della particella, sono estesi anche ad ogni singolo grano.

Successivamente viene introdotto nei pori della matrice sorbente il catalizzatore attraverso la tecnica dell'impregnazione adottata nella preparazione delle particelle bifunzionali.

Il modello particella sorbente considera che a seguito del contatto con una corrente gassosa contenente sufficiente anidride carbonica, inizierà il trasporto e la cattura della CO_2 attraverso due stadi distinti e concomitanti: un primo stadio, sulla macro-scala, prevede il trasporto dalla corrente gassosa verso la superficie esterna della particella attraversando un film stagnante e successivamente dalla superficie verso l'interno passando nei macro-pori della particella. Il secondo stadio, sulla micro-scala, prevede, messi in serie, il trasporto della CO_2 dai macro-pori nei micro-pori dello strato di carbonato già formato sul grano del sorbente, per raggiungere la superficie del cuore del grano non ancora reagito, e quindi un suo consumo in

accordo alla stechiometrica della reazione di carbonatazione. È considerata trascurabile eventuale diffusione nel cuore di grano solido e compatto:



I due stadi fondamentali sono concomitanti dappertutto all'interno della particella sorbente. Sulla macro-scala il trasporto e la reazione appaiono chiaramente in parallelo, invece sulla micro-scala il trasporto e la reazione sono assunti in serie e procedono in modalità quasi-stazionaria. Pertanto nasce nella micro-scala, sulla superficie di ogni singolo grano reagente, una cinetica apparente di cattura e di consumo della CO₂, dipendente in forma complessa dalla conversione del grano stesso, che tiene conto della riduzione dell'area specifica di reazione e della crescente resistenza al trasporto nello strato esterno del prodotto carbonato. Sulla superficie del cuore di grano la legge cinetica per la reazione reversibile (1) è definita per unità di superficie ed in accordo con una proposta in letteratura è del primo ordine nella concentrazione in eccesso rispetto a quella di equilibrio e con una costante cinetica indipendente dalla temperatura, ovvero con un'energia di attivazione considerata trascurabile nell'intervallo di temperatura di nostro interesse [4].

La legge cinetica considerata, anche se utilizza la concentrazione di equilibrio, è più propriamente da definire una cinetica irreversibile, in quanto, qualora come all'inizio del processo, la concentrazione superficiale risulti inferiore a quella di equilibrio, essa si annulla artificialmente e quindi non prevede né l'adsorbimento né il desorbimento della CO₂; ciò concorda con i dettati dell'equilibrio termodinamico perturbato, dove l'adsorbimento della CO₂ non avviene per concentrazioni inferiori a quella di equilibrio in quanto la CaO risulterà la forma più stabile. Per il desorbimento della CO₂, invece, è richiesta chiaramente la presenza del reagente solido cioè della nuova fase solida prodotta ovvero della forma carbonatata; partendo da una particella completamente calcinata questa evenienza non si verifica finché la concentrazione locale nei macro-pori non supera quella di equilibrio per almeno un certo periodo di tempo. Il modello della particella bifunzionale prevede inoltre sulla micro-scala l'introduzione della reazione di reforming sulla superficie catalitica con generazione ulteriore di CO₂ all'interno della particella e formazione di altre specie gassose, in accordo alla seguente reazione complessiva:



La micro-scala è chiaramente determinante ai fini del comportamento della particella laddove, come nel nostro caso, il trasporto macroscopico non risulti limitante, o venga supposto tale almeno nel caso della particella più piccola di diametro di circa 100 micron. Visto in altro modo, la grandezza macroscopica della particella interviene solo attraverso il trasporto molecolare al suo interno, se la resistenza relativa del film esterno, ovvero il numero di Sherwood, rimane invariata. Si deve tener presente che con il procedere della reazione di carbonatazione su ogni singolo grano di sorbente si ha un aumento complessivo del suo volume e del suo diametro e conseguentemente una riduzione della macro-porosità locale nella particella che fa aumentare la resistenza al trasporto macroscopico; avendo però una porosità residua non trascurabile al termine della saturazione, è da escludere i casi della completa otturazione locale nella particella.

A livello macroscopico, le ipotesi più restrittive del modello riguardano la costanza della temperatura e della pressione all'interno della particella. Inoltre si assume che la particella, nonostante vari la propria struttura interna, mantenga invariato il proprio volume.

L'innovazione e la caratteristica saliente del presente modello è la possibilità di studiare l'influenza della distribuzione volumetrica delle due specie solide, reagente e catalizzatore, all'interno della particella. Per omogeneità della trattazione e facilitare implementazione numerica, in questa sede è stata introdotta la funzione universale $F0(r^*)$, dipendente dal raggio adimensionale e da due parametri, che permette di uniformare la scelta di una qualsiasi distribuzione volumetrica monotona (uniforme, crescente o decrescente), per le frazioni volumetriche di vuoto, di sorbente o di catalizzatore, conoscendone il valore medio in accordo con le frazioni ponderali ed il grado di vuoto medie iniziali della particella.

$$F0(r^*) = \frac{(F0med - F00) \cdot b^3 \cdot (1 - e^{(-br^*)})}{-6 + b^3 + (6 + 3b^2 + 6b) \cdot e^{-b}} + F00 \quad (3)$$

Il parametro b, assumendo valori piccoli o grandi in valore assoluto, consente di segregare oppure rendere uniforme la distribuzione cercata lungo la particella. Il parametro F00 rappresenta il valore della proprietà

in esame al centro della particella e permette di produrre distribuzioni crescenti o decrescenti lungo il raggio adimensionale, a seconda che gli venga assegnato un valore inferiore o superiore al valore medio.

All'interno della particella, la concentrazione locale media dei diversi grani è quindi espressa attraverso la loro distribuzione volumetrica iniziale, che è funzione del raggio della particella. La concentrazione istantanea locale del solido reagente e di tutte le specie gassose presenti viene ottenuta dalle espressioni dei rispettivi bilanci molari che costituiscono un sistema di cinque equazioni differenziali alle derivate parziali.

Le equazioni costituenti il modello e le relative condizioni iniziali e al contorno sono rese adimensionali utilizzando come scala delle lunghezze il raggio della particella, come scala delle concentrazioni quella del gas ideale alla temperatura e pressione di esercizio e come scala dei tempi l'inverso del prodotto tra la costante cinetica di reforming e la densità del catalizzatore. Si ottengono pertanto le seguenti grandezze e variabili adimensionali, indicate da un asterisco:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{k_{CH_4} \rho_{cat}} & t^* &= \frac{t}{\tau} & C_i^* &= C_i \frac{\mathcal{R}T}{P} \\ \beta &= \frac{\delta 0_{CaO} k}{2 D_{knu}} & r^* &= \frac{r}{R} & C_{i,bulk}^* &= C_{i,bulk} \frac{\mathcal{R}T}{P} \\ k^* &= \frac{6k}{k_{CH_4} \rho_{cat} \delta 0_{CaO}} & D_i^* &= \frac{D_i \cdot \tau}{R^2} & v_{cao}^* &= v_{cao} \frac{P}{\mathcal{R}T} \end{aligned} \quad (4)$$

Il modello viene quindi riportato nella sua forma adimensionale, utilizzato in questo modo nella stesura del codice Matlab per la sua risoluzione numerica.

Il bilancio della fase solida, dipendente dai parametri k^* , β e dalla microporosità, è il seguente:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \chi(r^*, t^*)}{\partial t^*} &= \frac{k^* v_{cao}^* (1 - \chi)^{2/3} (C_{CO_2}^*(r^*, t^*) - C_{CO_2}^{eq*})}{\left[1 + \frac{\beta}{\varepsilon_{mic}} \sqrt[3]{(1 - \chi)} \left(1 - \sqrt[3]{\frac{1 - \chi}{1 - \chi + \chi z + \chi z \varepsilon_{mic}}} \right) \right]} \quad \text{con } C_{CO_2}^*(r^*, t^*) > C_{CO_2}^{eq*} \\ I.C.: \quad \chi(r^*, t^* = 0) &= 0 \quad \text{con } \beta = \frac{\delta 0_{CaO} k}{2 D_{knu}} \end{aligned} \right. \quad (5)$$

I bilanci per le fasi gassose dipendono ulteriormente dalla diffusività molecolare adimensionale secondo le seguenti equazioni:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(D_{CO_2}^* \varepsilon^\alpha r^{*2} \frac{\partial C_{CO_2}^*(r^*, t^*)}{\partial r^*} \right) - \frac{f 0_{CaO}(r^*)}{v_{cao}^*} \frac{\partial \chi}{\partial t^*} + C_{CH_4}^*(r^*, t^*) f 0_{cat}(r^*) &= \frac{\partial (\varepsilon(r^*, t^*) C_{CO_2}^*(r^*, t^*))}{\partial t^*} \\ \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(D_{CH_4}^* \varepsilon^\alpha r^{*2} \frac{\partial C_{CH_4}^*(r^*, t^*)}{\partial r^*} \right) - C_{CH_4}^*(r^*, t^*) f 0_{cat}(r^*) &= \frac{\partial (\varepsilon(r^*, t^*) C_{CH_4}^*(r^*, t^*))}{\partial t^*} \\ \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(D_{H_2}^* \varepsilon^\alpha r^{*2} \frac{\partial C_{H_2}^*(r^*, t^*)}{\partial r^*} \right) + 4 \cdot C_{CH_4}^*(r^*, t^*) f 0_{cat}(r^*) &= \frac{\partial (\varepsilon(r^*, t^*) C_{H_2}^*(r^*, t^*))}{\partial t^*} \\ C_{H_2O}^*(r^*, t^*) &= 1 - C_{CO_2}^*(r^*, t^*) - C_{CH_4}^*(r^*, t^*) - C_{H_2}^*(r^*, t^*) \end{aligned} \right. \quad (6)$$

con condizioni iniziali: $C_i^*(r^*, t^* = 0) = 0$, dove $i = CO_2, CH_4, H_2$

Considerando la simmetria sferica al centro della particella e la presenza di un film stagnante sulla sua superficie esterna, le condizioni al contorno sono definite come segue:

$$\left\{ \begin{aligned} D_i^* \varepsilon^\alpha \frac{\partial C_i^*(r^*, t^*)}{\partial r^*} \Big|_{r^*=0} &= 0 \\ D_i^* \varepsilon^\alpha \frac{\partial C_i^*(r^*, t^*)}{\partial r^*} \Big|_{r^*=1} &= \frac{1}{2} D_i^* Sh_i (C_{i,bulk}^* - C_i^*(r^* = 1, t^*)) \quad \text{dove } Sh_i = \frac{2 h_i R}{D_i} \end{aligned} \right. \quad (7)$$

Modelli di trasporto di materia interno alla particella sulla micro e macro-scala

Il trasporto all'interno della particella è descritto esclusivamente in termini diffusivi e precisamente in termine del gradiente della concentrazione della specie gassosa considerata, in quanto eventuale presenza

di un trasporto convettivo sulla macro-scala è ben incluso in termini della diffusione molecolare a pressione totale costante, mentre sulla micro-scala il trasporto è assunto esclusivamente di natura diffusiva di Knudsen.

La modifica alla legge di Fick

Per quanto riguarda la diffusione nei macro-pori, il meccanismo scelto è di tipo Fick molecolare binario che descrive fedelmente il processo di trasporto nel caso dell'avanzamento della reazione mentre in assenza di reazione produrrebbe valori superiori rispetto a quelli previsti dalla diffusione equimolare contraria che non produce alcun flusso convettivo.

La diffusione molecolare della *i*-esima specie gassosa è pertanto descritta univocamente utilizzando la legge di Fick per la diffusione binaria nel mezzo stagnante (vapor d'acqua).

$$N_{mol,i} = - \frac{D_{i,H_2O}}{1 - y_i} \frac{dC_i}{dr} \quad (8)$$

Il coefficiente di diffusione binaria D_{i,H_2O} viene stimato, in prima approssimazione, con la relazione di Fuller all'elevata temperatura di esercizio:

$$D_{i,H_2O} = \frac{10^{-7} \left(\frac{1}{PM_i} + \frac{1}{PM_{H_2O}} \right)^{\frac{1}{2}} T^{1.75}}{\left(v_i^{\frac{1}{3}} + v_{H_2O}^{\frac{1}{3}} \right)^2 P} \quad \left[\frac{cm^2}{s} \right] \quad (9)$$

Per descrivere la diffusione molecolare nella struttura macro-porosa è stato utilizzato il concetto della diffusione effettiva, frequentemente riportato dalla letteratura scientifica. La diffusività effettiva è definita in base alla seguente espressione:

$$D^{eff} = \frac{D \cdot \varepsilon \cdot \sigma}{\tau} \quad (10)$$

dove σ tiene conto della variazione di sezione del macro-poro, mentre τ tiene conto della sua tortuosità. In assenza dei dati specifici si può considerare che il rapporto σ / τ sia funzione del grado di vuoto ε secondo una legge di potenza, ottenendo pertanto una diffusività effettiva dipendente da ε^α . Alcuni autori suggeriscono di assumere un valore di α pari a 2 nel caso della presenza dei pori omogenei e distribuiti uniformemente.

$$D_{i,H_2O}^{eff} = D_{i,H_2O} \cdot \varepsilon^\alpha \quad (11)$$

La modifica alla legge di Knudsen

Per descrivere la resistenza al trasporto nei micro-pori è stato scelto il modello diffusivo di Knudsen in quanto il diametro medio presumibile dei micro-pori, dell'ordine dei nanometri, produce un numero di Knudsen dell'ordine di 20 alla temperatura di esercizio. Il meccanismo diffusivo di Knudsen, al contrario di quello di Fick, è applicabile anche alle miscela multicomponente, in quanto trascura gli urti e le interferenze reciproche tra i vari componenti gassosi rispetto agli urti con la parete dei micro-pori.

$$N_{knu,CO_2} = - D_{knu} \frac{dC_{CO_2}}{dr} \quad (12)$$

Il coefficiente di diffusione di Knudsen è stato stimato in funzione della temperatura e del diametro medio dei micro-pori d_{pori} dalla nota espressione:

$$D_{knu} = 48.5 \cdot d_{pori} \cdot \sqrt{\frac{T}{PM_{CO_2}}} \quad \left[\frac{m^2}{s} \right] \quad (13)$$

Per descrivere la diffusività nella struttura microporosa è necessario introdurre una diffusività di Knudsen effettiva che tenga conto della riduzione della sezione di passaggio e della non uniformità dei micro-pori. È stato assunto, in prima approssimazione, un fattore di tortuosità unitario.

$$D_{knu}^{eff} = D_{knu} \cdot \frac{\varepsilon_{mic}}{\gamma} \quad \text{con } \gamma = \text{fattore di tortuosità} \quad (14)$$

Si intravede, quindi, la possibilità di includere eventuali variazioni della forma media e della quantità dei micro-pori in termini della micro-porosità istantanea locale, al variare della conversione del singolo grano. Questo meccanismo permetterebbe di descrivere anche la perdita di capacità nel raggiungere la conversione completa del singolo grano nei tempi operativamente utili alla particella.

1.2 Soluzione generalizzata dei modelli: stesura dei codici in Matlab

Sono stati sviluppati e scritti due diversi codici risolutivi in Matlab, relativi rispettivamente al modello della particella solo sorbente e a quello della particella bifunzionale sorbente/catalizzatore. I programmi di calcolo sono stati messi a punto e consentono di valutare le prestazioni della particella in ambedue i casi (sorbente e sorbente/catalizzatore) e i relativi listati vengono allegati in appendice alla presente relazione. Entrambi presentano la stessa struttura: un file principale con le equazioni scritte in forma matriciale che, leggendo un file input esterno dove sono riportati i valori di tutti i parametri del modello, risolve il sistema fornendo una serie di risposte, come ad esempio i valori istantanei, puntuali e/o mediati nel tempo o nello spazio delle incognite ricercate, ovvero la conversione e le concentrazioni dei singoli componenti gassosi. I programmi così scritti permettono facilmente di valutare la risposta del sistema al variare dei singoli parametri, oltre ad essere facilmente implementabili.

1.3 Determinazione dei parametri del modello utilizzando i dati sperimentali di adsorbimento: particella solo sorbente

Nel caso di una particella esclusivamente sorbente il modello risulta costituito non più da cinque bensì da due equazioni, ovvero i bilanci molari dell'ossido di calcio e dell'anidride carbonica, con le relative condizioni iniziali e al contorno. Il sistema così ottenuto è stato utilizzato per determinare i parametri cinetici/diffusivi di adsorbimento attraverso il fitting degli unici dati sperimentali a disposizione relativi alla cattura della CO₂ per quattro diverse dimensioni di una particella sorbente di dolomite calcinata [2]; ciò ha quindi permesso di analizzare e valutare l'abilità descrittiva del modello, considerando come specie inerte l'ossido di magnesio. Il diametro dei micro-pori, la microporosità, la costante cinetica intrinseca ed il diametro del grano costituiscono i parametri del modello sulla micro-scala mentre sulla macro-scala i parametri disponibili sono chiaramente il raggio della particella, il coefficiente di diffusione molecolare binaria della CO₂, le distribuzioni volumetriche dei grani e del grado di vuoto, fermo restando i loro valori medi, la concentrazione di CO₂ esterna alla particella ed il corrispondente coefficiente di trasporto di materia nel film: scelte, determinate o calcolate secondo delle correlazioni disponibili.

Sono stati presi in considerazione i dati sperimentali relativi a tre diversi diametri della particella (98, 780 e 1090 μm), escludendo il diametro più grande (1550 μm) perché di scarso interesse per il progetto di ricerca in corso. I parametri cinetici apparenti sono state determinati utilizzando il profilo sperimentale della particella più piccola e successivamente i profili delle particelle più grandi sono state utilizzati per stimare l'entità della resistenza al trasporto intraparticellare e valutare i parametri diffusivi.

Non disponendo dei dati della costante cinetica superficiale di adsorbimento, è stata utilizzata quella dedotta da Bathia and Perlmutter, moltiplicando la loro costante volumetrica per la loro concentrazione media apparente di CaO della fase solida. Il valore così ottenuto è pari a $9.52 \cdot 10^{-6}$ m/s, con un'energia di attivazione nulla nel range di temperatura 823-998 K. Tale valore comunque è considerato indicativo ed è stato utilizzato come valore di primo tentativo.

Validazione del modello al variare del regime cinetico del grano

Al fine di depurare i profili sperimentali dal tratto iniziale a pendenza nulla, indice di un fenomeno transitorio imputabile alla presenza di volumi morti nell'apparato sperimentale, è stata eseguita una procedura che prevede l'estrapolazione alla conversione nulla dell'andamento dei profili sperimentali a partire dai tempi di circa 40 secondi, mantenendo la stessa pendenza e traslando opportunamente l'asse dei tempi al valore trovato con l'estrapolazione. Come si vede dalle figure 1 e 2, la procedura evidentemente elimina l'effetto della presenza delle dinamiche del primo ordine e/o dei tempi morti non ben specificati, senza però apportare grande perdita di informazione contenuta nei profili originali. I profili così depurati sono stati ulteriormente normalizzati per avere la conversione finale unitaria. Difatti superare conversioni unitarie indica che i profili sperimentali calcolati dall'analisi della composizione del gas non sono privi di errori e comunque non sono vincolati a rappresentare rigorosamente la conversione della fase solida. Si riportano a confronto i profili delle tre particelle ottenuti in sede sperimentale e quelli corretti secondo quanto esposto.

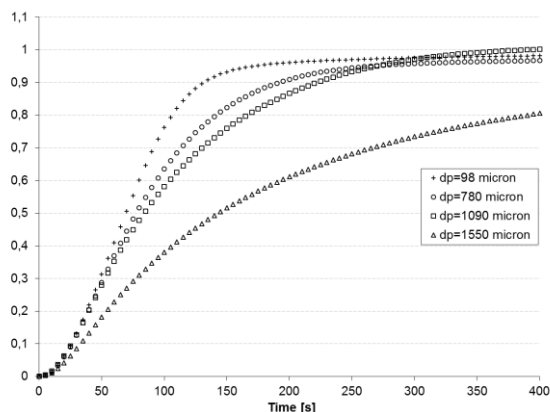


Figura 1: dati sperimentali di conversione relativi a diverse dimensioni delle particelle sorbenti

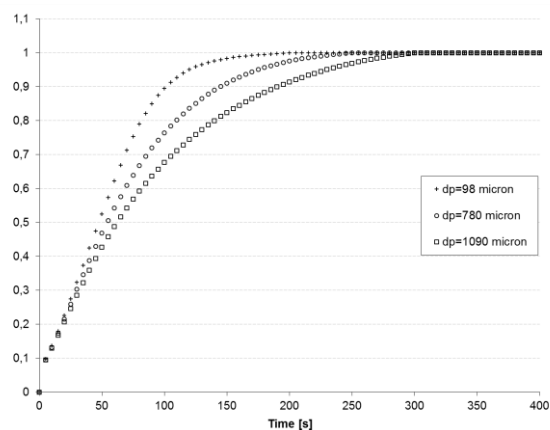


Figura 2: dati sperimentali di conversione relativi a diverse dimensioni delle particelle sorbenti corretti

Dove si voglia o si debba tener in conto della presenza delle dinamiche spurie, sia per migliorare le previsioni del modello sia per la disponibilità delle nuove informazioni, è bene ricordare che l'implementazione del codice Matlab di calcolo è già predisposta ad includere facilmente qualsiasi dipendenza richiesta dal tempo per la concentrazione nella corrente gassosa.

Mantenendo il diametro del grano pari a 0.1 micron, sono state determinate due serie equivalenti di parametri che rispettano il tempo di saturazione sperimentale di 150 secondi. Le due serie vogliono rappresentare i due estremi del regime cinetico sulla scala del grano cioè quello intrinseco con $\beta/\epsilon_{mic} = 0.001$ e quello diffusivo con $\beta/\epsilon_{mic} = 1$, rendendo possibile verificare dal confronto dei profili di conversione a quale dei due regime appartiene il comportamento rilevato sperimentalmente.

Sono stati utilizzati un valore della costante cinetica pari a $1.25 \cdot 10^{-5}$ m/s, un diametro dei micro-pori pari a 2.7 nm rispettando:

1. l'intervallo di appartenenza calcolato per il tempo caratteristico cinetico τ ;
2. un numero minimo di grani contenuti nella particella dell'ordine di 108;
3. un diametro dei micro-pori compreso tra 1 e 10 nm;
4. le distribuzioni iniziali uniformi della frazione volumetrica del sorbente e del grado di vuoto, pari ai rispettivi valori medi.

Con i valori riportati in tabella 1 e i due valori scelti della microporosità, $\epsilon_{mic} = 10^{-3}$ e $\epsilon_{mic} = 10^{-6}$, sono stati calcolati e graficati in figura i due profili della conversione media, rispettivamente per $\beta/\epsilon_{mic} = 0.001$ a linea continua, e $\beta/\epsilon_{mic} = 1$ a linea tratteggiata, messi a confronto con i dati sperimentali. Dal confronto discende che per quanto riguarda la particella più piccola la scelta del regime apparente cinetico-diffusivo sulla micro-scala produce risultati migliori rispetto a quello intrinseco.

Ovviamente il valore della diffusività molecolare non è univocamente deducibile in quanto i tempi caratteristici della diffusione intraparticellare risultano trascurabili rispetto a quelli cinetici.

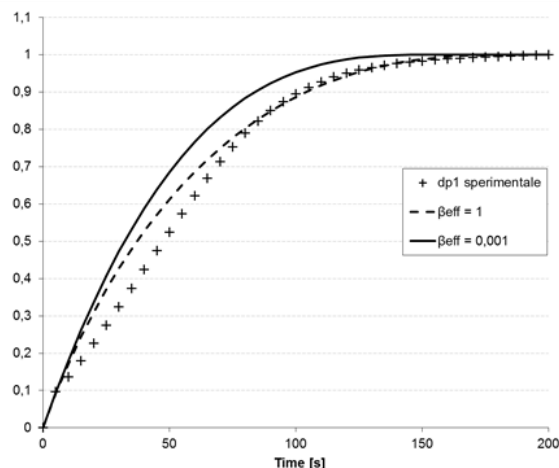


Figura 3: confronto tra i dati sperimentali e i profili teorici di conversione per particelle di diametro pari a 98 µm

Validazione del modello al variare della diffusione intraparticellare

Come illustrato non è possibile valutare le previsioni del modello in regime diffusivo riferendosi ai profili prodotti dalla particella piccola. Utilizzando il profilo sperimentale della conversione delle due particelle da 780 e 1090 micron di diametro è possibile stimare la resistenza intraparticellare mantenendo invariati tutti i parametri chimico-fisici ottenuti sulla micro-scala dallo studio precedente della particella di diametro 98 micron. Sono stati ancora studiati i due casi estremi del regime cinetico, poiché è da escludere che la diffusione molecolare diventi limitante anche in queste particelle, pur rallentando la velocità della cattura di CO₂.

A tal fine è necessario assumere che la distribuzione iniziale del grado di vuoto rimanga invariata tra le due particelle, in quanto questa volta il suo valore incide sulla diffusione molecolare effettiva. Confrontando i profili teorici e sperimentali delle due particelle medie si è cercato per tentativi un valore ottimale della resistenza al trasporto molecolare intraparticellare espressa dal termine della diffusività binaria effettiva adimensionale.

Dapprima è stata ridotta la diffusività binaria molecolare, mantenendo α pari a 2, individuando un valore ottimale minore dell'80% rispetto a quello previsto dalla correlazione di Fuller. Un valore così basso per la così alta temperatura di esercizio potrebbe essere accettabile poiché già a temperature ordinarie l'accuratezza delle previsioni dei coefficienti binari di diffusione molecolare per miscele gassose non supera il 10%.

Considerando di non avere un preciso valore da assumere per α e motivati da voler ridurre allo stesso modo la diffusività effettiva, è stato cercato un valore ottimale per α nell'intervallo da 3.53 a 3.76 che permetta di mantenere la diffusività molecolare stimata dalla correlazione di Fuller. In accordo al valore del grado di vuoto medio iniziale di 0.52, i suddetti estremi dell'intervallo sono stati calcolati assumendo che i due valori 0.4 e 0.35 rappresentino i valori mediati del grado di vuoto nel tempo di conversione totale della particella. È stato trovato che un valore di α pari a 3.6 permette di ottenere gli stessi profili di conversione ottenuti con la riduzione dell'80% della diffusività molecolare.

Dal confronto tra i profili sperimentali e teorici delle particelle di diametro 780 e 1090 micron discende che per quanto riguarda le particelle medie l'accuratezza del modello è alquanto notevole, pur verificando che la scelta del regime apparente cinetico-diffusivo sulla micro scala produce sempre risultati migliori rispetto a quello intrinseco anche per le particelle medie.

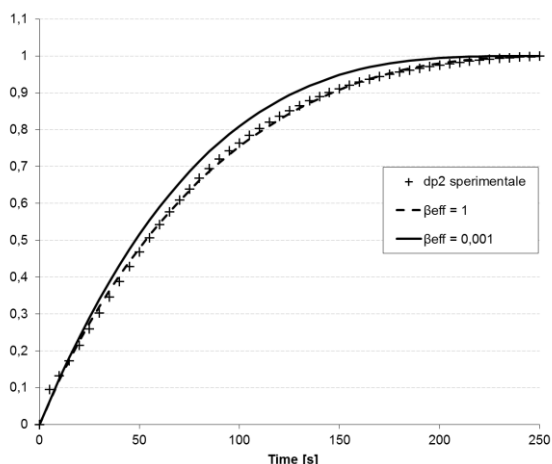


Figura 4: confronto tra i dati sperimentali e i profili teorici di conversione per particelle di diametro pari a 780 μm

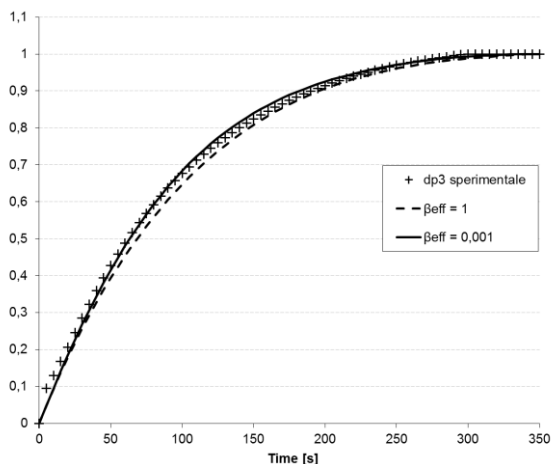


Figura 5: confronto tra i dati sperimentali e i profili teorici di conversione per particelle di diametro pari a 1090 μm
 Nella tabella seguente si riassumono i valori numerici con le relative unità di misura assegnati ai parametri chimico-fisici del modello nelle simulazioni della particella sorbente.

Tabella 1: valori utilizzati per simulare le particelle sorbenti

Parametro	Valore	Unità di misura
T	700+273.15	K
P	1	atm
ϵ_{0med}	0.525	---
w_{0cao}	0.6	---
w_{0mgo}	0.4	---
k	$1.25 \cdot 10^{-5}$	m/s
δ_{0CaO}	$0.1 \cdot 10^{-6}$	m
d_{pori}	$2.73 \cdot 10^{-9}$	m
α	2	---
z	2.1834	---
$f_{0med_{CaO}}$	0.2952	---
$f_{0med_{MgO}}$	0.1798	---
P_{eq}	0.0301	atm
C_{bulk}	0.0019	kmol/m ³
Sh	2.2	---
D_{knu}	$6.24 \cdot 10^{-7}$	m ² /s

D	$1.67 \cdot 10^{-4}$	m^2/s
b	10	---
ϵ_{00}	0.5	---

1.4 Capacità predittive del modello: particella bifunzionale sorbente/catalizzatore

Una volta convalidato il modello del solo sorbente con i dati sperimentali a disposizione, avendo considerato i risultati sufficientemente soddisfacenti, si è proceduto alla sua estensione a particelle bifunzionali sorbente/catalizzatore, ottenendo un sistema di cinque equazioni differenziali alle derivate parziali, precedentemente descritto, in cui è stata introdotta la cinetica di reforming disponibile in letteratura [3].

Non avendo dati sperimentali a disposizione relativi al reforming del metano con simultanea cattura dell'anidride carbonica, con il modello completo che descrive il comportamento di particelle bifunzionali sono state condotte alcune simulazioni per valutare l'influenza della dimensione della particella e della composizione del bulk gassoso a contatto con essa sui tempi di diffusione delle specie gassose e di saturazione del solido sorbente. Per la soluzione numerica sono stati ripresi i valori dei parametri utilizzati per la simulazione delle particelle solo sorbenti, riportati in tabella 1, insieme agli ulteriori parametri riassunti in tabella 2. Va sottolineato che il tenore di catalizzatore considerato è stato arbitrariamente fissato al 5% della macro porosità della matrice sorbente iniziale.

I grafici che seguono mostrano i risultati di queste simulazioni:

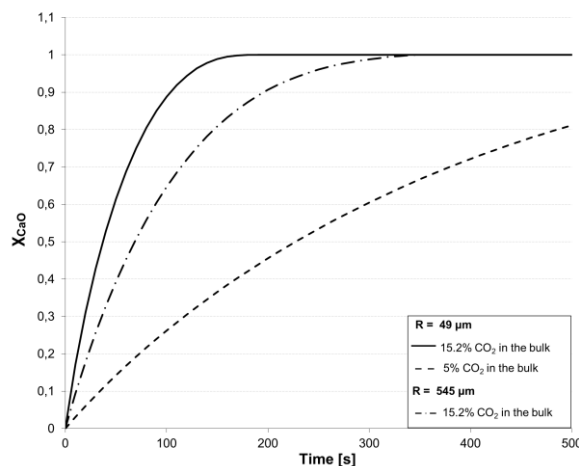


Figura 6: profili di conversione nel tempo al variare della dimensione delle particelle e/o della concentrazione di bulk

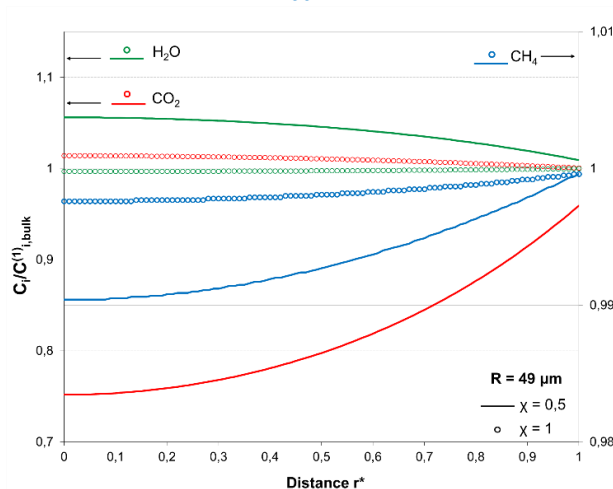


Figura 7: profili di concentrazione delle specie gassose normalizzate rispetto al relativo valore di bulk per particelle di raggio pari a $49 \mu m$

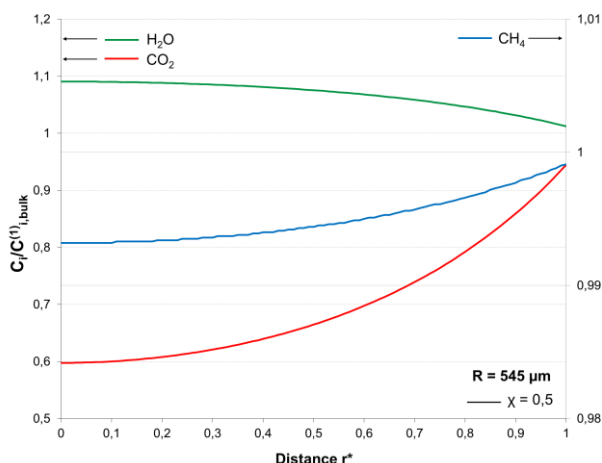


Figura 7: profili di concentrazione delle specie gassose normalizzate rispetto al relativo valore di bulk per particelle di diametro pari a 545 μm

Nella figura 5, che mostra i profili di conversione nel tempo al variare della dimensione delle particelle e/o della concentrazione del bulk, si evidenzia come all’aumentare del diametro della particella o al diminuire della concentrazione di CO_2 nel bulk gassoso si hanno incrementi più o meno significativi dei tempi di saturazione, in accordo a quanto logicamente intuibile. Più la particella è piccola, infatti, minore sarà il contenuto di sorbente in essa e quindi più velocemente si giungerà alla sua saturazione, mentre quanto minore è la quantità di CO_2 presente, tanto maggiori saranno i tempi di completa carbonatazione dell’ossido di calcio. Le figure 6 e 7, che riportano i profili di concentrazione delle specie gassose normalizzate rispetto al relativo valore di bulk per due particelle di diverso diametro (98 e 1090 micron), mostrano come la dimensione della particella incide sulla diffusione molecolare e quindi sui tempi per raggiungere all’interno della particella concentrazioni via via prossime a quelle di bulk.

Tabella 2: valori utilizzati per simulare le particelle bifunzionali

Simbolo	Valore	Unità di misura
C^*_{bulk}	CO_2 : 0.152 (1) 0.05 (2)	Kmol/m^3
	CH_4 : 0.174 0.19	
	H_2O : 0.674 0.76	
D	CO_2 : $1.67 \cdot 10^{-4}$	m^2/s
	CH_4 : $2.13 \cdot 10^{-4}$	
	H_2 : $8.24 \cdot 10^{-4}$	
$D_{knudsen}$	$6.23 \cdot 10^{-7}$	m^2/s
d_{pori}	$2.73 \cdot 10^{-9}$	m
f_{0med}	CaO : 0.2952	[-]
	MgO : 0.1798	
	Catalizzatore: 0.0263	
k	$1.25 \cdot 10^{-5}$	m/s
k_{CH4}	0.0141	$\text{m}^3/\text{kg}_{cat}/\text{s}$
P	1	atm
P_{eq}	0.0302	atm
R	$49 \cdot 10^{-6}$	m
	$545 \cdot 10^{-6}$	
Sh	2.2	[-]
T	$700+273.15$	K

w	CaO: 0.6 MgO: 0.4	[-]
z	2.1834	[-]
α	2	[-]
δO_{CaO}	$0.1 \cdot 10^{-6}$	m
ε_{0med}	0.525	[-]
ε_{mic}	10^{-6}	[-]
ρ_{cat}	2830	kg/m ³

2 Conclusioni

Il modello sviluppato è in grado di descrivere fedelmente il comportamento di particelle sorbenti, come confermato dal confronto tra i risultati numerici ottenuti e quelli sperimentali a disposizione relativi a particelle di dolomite calcinata. Quando alla matrice di sorbente viene aggiunto il catalizzatore, ottenendo in questo modo la particella bifunzionale, il miglioramento dovuto all'accoppiamento della reazione di adsorbimento con quella catalitica di reforming è difficile da valutare.

Per far partire la reazione di adsorbimento è necessario che la concentrazione di CO₂ nella particella superi il suo valore di equilibrio alla temperatura e pressione di esercizio. In assenza di un iniziale contenuto di CO₂ nel bulk gassoso con cui si pone a contatto la particella, non si verifica la cattura di CO₂ in quanto questa, proveniente esclusivamente dalla reazione di reforming, diffonde rapidamente verso l'esterno non consentendo il raggiungimento del suo valore limite di equilibrio all'interno della particella. Si rende quindi necessaria una certa concentrazione di CO₂ iniziale nel bulk gassoso per far partire la reazione di carbonatazione, che in questo modo sarà legata sia alla cattura della CO₂ già presente che di quella prodotta dal reforming del metano. L'obiettivo è quindi quello di individuare un set di parametri del modello che permetta di ottimizzare la costruzione della particella bifunzionale e le condizioni di esercizio, tali da massimizzare la resa dell'intero processo combinato. Una strategia possibile è quella di ridurre la temperatura di esercizio della particella, in modo da favorire l'adsorbimento della CO₂ anche alle basse concentrazioni e/o incrementare il contenuto di catalizzatore nella particella in modo da aumentare la velocità di produzione della CO₂ da parte della reazione di reforming.

A questo proposito si suggerisce di dare seguito al lavoro svolto mediante un esaustivo studio di sensitività parametrica del modello qui proposto.

3 Riferimenti bibliografici

1. S. Stendardo, P.U. Foscolo, "Carbon dioxide capture with dolomite: a model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent", *Chemical Engineering Science*, 64 (2009), 2343-2352.
2. S. Stendardo, L. Di Felice, K. Gallucci, P.U. Foscolo, "CO₂ capture with calcined dolomite: the effect of sorbent particle size", *Biomass Conv. Bioref.*, 1 (2011), 149-161.
3. H. Depner, A. Jess, "Kinetics of nickel-catalyzed purification of tarry fuel gases from gasification and pyrolysis of solid fuels", *Fuel*, 78 (1999), 1369-1377.
4. S.K. Bathia, D.D. Perlmutter, "Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction", *AIChE Journal*, Vol. 29, No. 1 (1983), 79-86.

4 Lista simboli

- b parametro che definisce la segregazione della particella [-]
- C concentrazione [kmol/m³]
- D coefficiente di diffusione [m²/s]
- d_{pori} diametro dei pori [m]
- f frazione volumetrica [-]
- h coefficiente di trasferimento di materia [m/s]
- k costante cinetica di adsorbimento [m/s]

k_{CH_4}	costante cinetica di reforming [mol/kg _{cat} *s]
P	pressione [atm]
PM	peso molecolare [kg/kmol]
R	costante universale dei gas [m ³ atm/mol*K]
R_p	raggio della particella [m]
Sh	numero di Sherwood [-]
T	temperatura [K]
t	tempo [s]
v	volume molare [m ³ /kmol]
w	frazione ponderale [-]
z	rapporto tra il volume molare di CaCO ₃ e quello di CaO [-]

Lettere greche

α	parametro definito nell'equazione 11 [-]
β	parametro definito nell'equazione 4 [-]
δ	diametro del grano [m]
ϵ	grado di vuoto [-]
ϵ_{cat}	frazione di vuoto occupata dal catalizzatore [-]
ρ	densità [kg/m ³]
χ	conversione del sorbente CaO [-]

Indici

0	valore iniziale
*	adimensionale
i	CO ₂ , CH ₄ e H ₂
app	apparente
cat	catalizzatore
eff	effettivo
eq	equilibrio
Knu	Knudsen
med	valore medio
mic	microporosità
sp	sperimentale
T	totale

5 Appendice

Si riportano i listati dei due programmi risolutivi scritti in Matlab, relativi rispettivamente al modello della particella solo sorbente (Modello 1) e a quello della particella bifunzionale sorbente/catalizzatore (Modello 2).

Modello 1: particella solo sorbente

```

P          = 1;                                % [atm]
T          = 700 + 273.15;                      % [K]
RT         = T * 82.06 * 10^-3;                 % [lit atm/mol]
% Concentrazione molare del gas ideale
CT         = P / RT;                            % [mol/lit]
% Calcolo Pressione parziale e concentrazione equilibrio adimensionale CO2
Peq        = (4.137e7) * exp(-20474/T);        % [atm]
Ceqa       = Peq / P;
% Pesi molecolari
PmCO2      = 44;                                % [kg/kmol]
PmH2O      = 18;                                % [kg/kmol]
PmCaO      = 56.08;                             % [kg/kmol]
PmMgO      = 40.30;                             % [kg/kmol]
    
```



```

% Volumi molari
vmcao = 16.9*10^-3; % [m3/kmol]
vmmgo = 11.1*10^-3; % [m3/kmol]
vmcaco3 = 36.9*10^-3; % [m3/kmol]
vmmgco3 = 27.5*10^-3; % [m3/kmol]
z = vmcaco3/vmcao; % [-]
% Calcolo volumi specifici e densità
vscao = vmcao / PmCaO; % [m3/kg]
vsmgo = vmmgo / PmMgO; % [m3/kg]
rocao = 1 / vscao; % [kg/m3]
romgo = 1 / vsmgo; % [kg/m3]
%***** Particella del Sorbente senza catalizzatore *****
% Proprietà geometriche della Particella Sferica
Rp = 49; % [micron]
%Rp = 390; % [micron]
%Rp = 545; % [micron]
%Rp = 775; % [micron]
Rp = Rp * 10^-6; % [m]
Vp = 4/3*pi*Rp^3; % [m3]
dp = 2 * Rp; % [m]
% Grado di vuoto medio del sorbente senza catalizzatore
eps0med = 0.525; % [-]
% Diametro iniziale del grano
delta0CaO = 0.1; % [micron]
delta0CaO = delta0CaO * 10^-6 ; % [m]
% Frazioni ponderali iniziali nella dolomite vergine, ovviamente non chiudono ad
1, conviene riferirsi alla calcinata, pertanto, vengono normalizzate
wCaOi = 0.3 ; % [-]
wMgOi = 0.2 ; % [-]
somma = wCaOi + wMgOi;
% concentrazioni normalizzate
wCaO = wCaOi / somma;
wMgO = wMgOi / somma;
% Calcolo della densità apparente del sorbente
roapp = (1 - eps0med) / (wCaO * vscao + wMgO * vsmgo); % [kg/m3]
% Calcolo frazioni Volumetriche medie ed assunzione Grado vuoto medio iniziale
f0mgomed = vsmgo * wMgO * roapp; % [-]
f0caomed = vscao * wCaO * roapp; % [-]
% Scelta dei Profili uniformi delle frazioni volumetriche per il sorbente e
catalizzatore
gzepsmic = 1. - z * (1. + epsmic);
f0caox = f0caomed; % [-]
%***** CALCOLO DIFFUSIVITA *****
% Grado vuoto dei micro-pori e diametro dei micro-pori per il calcolo della
diffusività Knudsen
epsmic = 0.01; % [-]
dpori = 2.7*10^-9 % [m]
Dknu = 48.5 * dpori * (T/PmCO2)^0.5; % [m2/s]
Dknueff = Dknu * epsmic;
% Stima della diffusività molecolare binaria solvente vapore d'acqua
vdCO2 = 26.9; % [m3/kmol]
vdH2O = 12.7; % [m3/kmol]
DCO2H2O = (T ^ 1.75 * sqrt((PmCO2 + PmH2O) / PmCO2 / PmH2O) / ...
P/ (vdCO2 ^ (1/3) + vdH2O ^ (1/3)) ^ 2 ) * 10^-7*0.2; % [m2/s]
DCO2H2Oeff=DCO2H2O*0.4^2;
% Diffusività effettiva dipendenza dal grado di vuoto
alfa = 2; % [-]
% Calcolo della Costante Cinetica del Sorbente
k = 5.95*10^-7; % [m4/(kmol*s)]
Nca = 16; % [kmol/m3]
ks = k*Nca*100000; % [m/s]

```

```

% Impostazione delle Condizioni Iniziali e nel Bulk
CabulkCO2 = 0.152; % [-]
CO2a0 = 0.0; % [-]
conv0 = 0.0; % [-]
IC = [conv0 CO2a0];
% Calcolo numeri adimensionali e proprietà ausiliarie
m0cao = roapp * wCaO * Vp; % [kg]
n0cao = m0cao/PmCaO * 10^3; % [mol]
taucin = delta0CaO / (6. * vmcao * ks * CT); % [s]
taudiff = Rp^2 / DCO2H2O; % [s]
taudiffeps = taudiff / 0.4^alfa; % [s]
beta = delta0CaO * ks / (2. * Dknu); % [-]
betaeff = beta/epsmic; % [-]
DadCO2 = (DCO2H2O * taucin / Rp^2); % [-]
vadcao = vmcao * CT; % [-]
Sh = 2.2; % [-]
global z epsmic gzepsmic f0caox betaeff alfa DadCO2 Sh Ceqa vadcao...
CabulkCO2 taucin taudiff taudiffeps dp eps0med IC

function modello1
nx = 100;
x = linspace(0,1,nx+1);
time = [0:10:300];
t = time/taucin;
nt = length(t);

m = 2;
sol = pdepe(m,@zakpde,@zakic,@zakbc,x,t);
u1 = sol(:,:,1);
u2 = sol(:,:,2);
global b eps0med eps0in0 f0caox gzepsmic

for j=1:nt
for i=1:nx+1
feps(j,i) = gdv(u1(j,i),x(i),b,eps0med,eps0in0,f0caox,gzepsmic);
end
fepsm(j) = vmsimpson(feps(j,:));
Xm(j) = vmsimpson(u1(j,:));

nCO2assorbite = Xm(end) * n0cao; % [mol]
CCO2gasm(j) = vmsimpson(u2(j,:).*feps(j,:)); % [-]
nCO2accumulate = CCO2gasm(end) * CT * Vp * 10^3; % [mol]
nCO2ingresso = nCO2assorbite + nCO2accumulate; % [mol]
nCO2assnCO2in = nCO2assorbite/nCO2ingresso; % [-]

for i=1:nx+1
fepsmv(j,i) = fepsm(j);
end
end
% -----
function [C,F,S] = zakpde(x,t,u,DuDx)
global gzepsmic epsmic f0caox eps0 betaeff z DadCO2 alfa Ceqa vadcao eps0med b
eps0in0 eps00
b = 10;
eps0in0 = 0.15; %valore all'origine deve essere diverso da zero altrimenti
problemi nelle BC
eps00 = - gzepsmic*f0caox + eps0in0;
eps0 = eps00 + ((eps0med-eps00)*b^3*(1-exp(-b*x)))/((-6+b^3+(6+3*b^2+6*b)...
*exp(-b)));
eps = gzepsmic * f0caox * u(1) + eps0;

```

```

Fun      = (1 - u(1)) ^ (2 / 3) / (1 + betaeff* (1 - u(1)) ^ (1 / 3)...
          * (1 - ((1 - u(1)) / (1 - u(1) + u(1) * z + u(1) * z * epsmic)) ^ (1 / 3));

F        = [0 ; (DadCO2* eps^ alfa)/(1 - u(2))*DuDx(2)];

check = (u(2) >= Ceqa); % annulla la cinetica al di sotto di equilibrio

S        = [Fun * (u(2) - Ceqa)* check ; (-f0caox/vadcao - gzepsmic * ...
          f0caox * u(2))* Fun *(u(2) - Ceqa)* check] ;

C        = [1 ; eps];
% -----
function u0 = zakic(x)
global IC
u0 = IC;
% -----
function [pl,ql,pr,qr] = zakbc(xl,ul,xr,ur,t)
global Sh DadCO2 CabulkCO2
pl = [0; 0];
ql = [1; 1];
pr = [0; - 0.5 * Sh * DadCO2 * (CabulkCO2 - ur(2))];
qr = [1; 1];

```

Modello 2: particella bifunzionale sorbente/catalizzatore

```

P        = 1; % [atm]
T        = 700 + 273.15; % [K]
RT       = T * 82.06 * 10^-3; % [lit atm/mol]
% Concentrazione molare del gas ideale
CT       = P / RT; % [mol/lit]
% Calcolo Pressione parziale e concentrazione equilibrio adimensionale CO2
Peq      = (4.137e7) * exp(-20474/T); % [atm]
Ceqa     = Peq / P;
% Pesì molecolari
PmCO2    = 44; % [kg/kmol]
PmH2O    = 18; % [kg/kmol]
PmCH4    = 16; % [kg/kmol]
PmH2     = 2; % [kg/kmol]
PmCaO    = 56.08; % [kg/kmol]
PmMgO    = 40.30; % [kg/kmol]
% Volumi molari
vmcao    = 16.9*10^-3; % [m3/kmol]
vmmgo    = 11.1*10^-3; % [m3/kmol]
vmcaco3  = 36.9*10^-3; % [m3/kmol]
vmmgco3  = 27.5*10^-3; % [m3/kmol]
z        = vmcaco3/vmcao; % [-]
% Calcolo volumi specifici e densità
vscao    = vmcao / PmCaO; % [m3/kg]
vsmgo    = vmmgo / PmMgO; % [m3/kg]
rocao    = 1 / vscao; % [kg/ m3]
romgo    = 1 / vsmgo; % [kg/m3]
%***** Particella del Sorbente senza catalizzatore *****
% Proprietà geometriche della Particella Sferica
Rp       = 49; % [micron]
%Rp      = 390; % [micron]
%Rp      = 545; % [micron]
%Rp      = 775; % [micron]
Rp       = Rp * 10^-6; % [m]
Vp       = 4/3*pi*Rp^3; % [m3]
dp       = 2 * Rp; % [m]

```

```

% Grado di vuoto medio del sorbente senza catalizzatore
eps0med = 0.525; % [-]
% Diametro iniziale del grano
delta0CaO = 0.1; % [micron]
delta0CaO = delta0CaO * 10^-6 ; % [m]
% Frazioni ponderali iniziali nella dolomite vergine, ovviamente non chiudono ad
1, conviene riferirsi alla calcinata, pertanto, vengono normalizzate
wCaOi = 0.3 ; % [-]
wMgOi = 0.2 ; % [-]
somma = wCaOi + wMgOi; % [-]
% Concentrazioni normalizzate
wCaO = wCaOi / somma; % [-]
wMgO = wMgOi / somma; % [-]
% Calcolo della densità apparente del sorbente
roapp = (1 - eps0med) / (wCaO * vscao + wMgO * vsmgo); % [kg/m3]
% Quantità iniziali sorbente ed inerte
m0cao = roapp * wCaO * Vp; % [kg]
m0mgo = roapp * wMgO * Vp; % [kg]
n0cao = m0cao/PmCaO * 10^3; % [mol]
C0CaOmedio = n0cao*10^-3/Vp; % [kmol/m3]
% Calcolo frazioni Volumetriche medie ed assunzione Grado vuoto medio iniziale
f0mgomed = vsmgo * wMgO * roapp; % [-]
f0caomed = vscao * wCaO * roapp; % [-]
% Scelta dei Profili uniformi delle frazioni volumetriche per il sorbente e
catalizzatore
f0caox = f0caomed; % [-]
%*****CATALIZZATORE*****
epscat = 0.05; %valori compresi tra 0 e 1 % [-]
f0catmed = eps0med * epscat;
vcatmed = f0catmed * Vp; % [m3]
rhocat = 2830; % [kg/m3]
m0cat = rhocat * vcatmed; % [kg]
%Grado di vuoto e frazioni ponderali finali
eps0medf = eps0med * (1-epscat); % [-]
wcaof = m0cao/(m0cao + m0mgo + m0cat); % [-]
wmgof = m0mgo/(m0cao + m0mgo + m0cat); % [-]
wcatf = 1 - wcaof - wmgof; % [-]
%***** CALCOLO DIFFUSIVITA *****
% Grado vuoto dei micro-pori e diametro dei micro-pori per il calcolo della
diffusività Knudsen
epsmic = 0.01; % [-]
dpori = 0.1*10^-9; % [m]
Dknu = 48.5 * dpori * (T/PmCO2)^0.5; % [m2/s]
Dknueff = Dknu * epsmic; % [m2/s]
gzepsmic = 1. - z * (1. + epsmic);
% Stima della diffusività molecolare binaria solvente vapore d'acqua
vdCO2 = 26.9; % [m3/kmol]
vdH2O = 12.7; % [m3/kmol]
vdCH4 = 16.5 + 7.92; % [m3/kmol]
vdH2 = 3.96; % [m3/kmol]

DCO2H2O = (T ^ 1.75 * sqrt((PmCO2 + PmH2O) / PmCO2 / PmH2O) / ...
P/ (vdCO2 ^ (1/3) + vdH2O ^ (1/3)) ^ 2 ) * 10^-7; % [m2/s]
DCH4H2O = (T ^ 1.75 * sqrt((PmCH4 + PmH2O) / PmCH4 / PmH2O) / ...
P/ (vdCH4 ^ (1/3) + vdH2O ^ (1/3)) ^ 2 ) * 10^-7; % [m2/s]
DH2H2O = (T ^ 1.75 * sqrt((PmH2 + PmH2O) / PmH2 / PmH2O) / ...
P/ (vdH2 ^ (1/3) + vdH2O ^ (1/3)) ^ 2 ) * 10^-7; % [m2/s]
% Diffusività effettiva: dipendenza dal grado di vuoto
alfaCH4 = 2;
alfaCO2 = 2;
alfaH2O = 2;

```

```

alfaH2      = 2;
% Calcolo della Costante Cinetica del Sorbente
k           = 5.95*10^-7;           % [m4/(kmol*s)]
NCa        = 16;                   % [kmol/m3]
ks         = k*NCa;                % [m/s]
% Calcolo costante cinetica di reforming
k0CH4      = 6.7e+05;              % [m3/kg*s]
Eatt       = 143e+03;              % [J/mol]
R          = 8.314;                 % [J/mol*K]
kCH4       = k0CH4*exp(-Eatt/(R*T)); % [m3/kg*s]
% Impostazione delle Condizioni Iniziali e nel Bulk
CabulkCO2  = 0.152;                % [-]
CabulkCH4  = 0.174;                % [-]
CabulkH2O  = 1 - CabulkCO2 - CabulkCH4; % [-]
CabulkH2   = 0;                    % [-]
CO2a0     = CabulkCO2;             % [-]
CH4a0     = 0;                     % [-]
H2Oa0     = 1 - CO2a0;             % [-]
H2a0      = 0;                     % [-]
conv0     = 0;                     % [-]
Cx0a      = 0;                     % [-]
IC        = [conv0 CO2a0 CH4a0 Cx0a H2a0];
% Calcolo numeri adimensionali e proprietà ausiliarie
taucinref  = 1/(kCH4*rhocat);      % [s]
taucinads  = delta0CaO/(6*vmcao*ks*CT); % [s]
taudiffCH4 = Rp^2/DCH4H2O;        % [s]
taudiffCO2 = Rp^2/DCO2H2O;        % [s]
taudiffH2O = Rp^2/DCH4H2O;        % [s]
taudiffH2  = Rp^2/DH2H2O;        % [s]
taudiffCH4eps = taudiffCH4/0.23^alfaCH4; %0.23=epsmedio % [s]
taudiffCO2eps = taudiffCO2/0.23^alfaCO2; % [s]
taudiffH2Oeps = taudiffH2O/0.23^alfaH2O; % [s]
taudiffH2eps  = taudiffH2/0.23^alfaH2; % [s]
taucinrefeff  = taucinref/f0catmed; % [s]
taucinadseff  = taucinads / (CabulkCO2 - Ceqa); % [s]
beta          = delta0CaO * ks/(2*Dknu); % [-]
betaeff      = beta/epsmic;        % [-]
DadCO2       = (DCO2H2O * taucinref / Rp^2); % [-]
DadCH4       = (DCH4H2O * taucinref / Rp^2); % [-]
DadH2O       = (DCH4H2O * taucinref / Rp^2); % [-]
DadH2        = (DH2H2O * taucinref / Rp^2); % [-]
kad          = 6*ks/(kCH4 *rhocat*delta0CaO); % [-]
vadcao       = vmcao * CT;         % [-]
Sh           = 2.2;                 % [-]
hCO2         = Sh * DCO2H2O /Rp;    % [m/s]
hCH4         = Sh * DCH4H2O /Rp;    % [m/s]
hH2O         = Sh * DCH4H2O /Rp;    % [m/s]
hH2          = Sh * DH2H2O /Rp;     % [m/s]

global f0caox betaeff Ceqa vadcao Sh taucinads taucinref taudiffCH4...
      taudiffCO2 taudiffCH4eps taudiffCO2eps z epsmic gzepsmic ...
      kad eps0med CT Vp epscat n0cao...
      CabulkH2O CabulkCO2 CabulkCH4 CabulkH2...
      Rp alfaCO2 alfaCH4 alfaH2O alfaH2...
      DadH2O DadCO2 DadCH4 DadH2 hH2O hCO2 hCH4 hH2...
      IC C0CaOmedio

function modellobif
nx      = 100;
x       = linspace(0,1,nx+1);

```

```

time = [0:10:300];
t     = time/taucinref;
nt    = length(t);

global taucinref CabulkCO2 CabulkH2O CabulkCH4 b eps0med eps0in0 f0caox gzeptic
CT Vp C0CaOmedio n0cao

m     = 2;
sol = pdepe(m,@zakpde,@zakic,@zakbc,x,t);
u1   = sol(:,:,1); %Conversione
u2   = sol(:,:,2); %CadCO2
u3   = sol(:,:,3); %CadCH4
u4   = sol(:,:,4); %Cadx (per quantificare CH4 reagito)
u5   = sol(:,:,5); %CadH2

for j=1:nt
for i=1:nx+1
    feps(j,i) = gdv(u1(j,i),x(i),b,eps0med,eps0in0,f0caox,gzeptic);
end
fepsm(j) = vmsimpson(feps(j,:));
Xm(j)    = vmsimpson(u1(j,:));
Cxm(j)   = vmsimpson(u4(j,:));
CH2m(j)  = vmsimpson(u5(j,:));

nCH4reagite    = Cxm(end) * CT * Vp * 10^3;           % [mol]
nCO2prodotte   = nCH4reagite;                       % [mol]
nCO2adsorbite  = Xm(end) * C0CaOmedio * Vp * 10^3;  % [mol]
CCO2gasm(j)    = vmsimpson(u2(j,:).*feps(j,:));     % [-]
nCO2accumulate = CCO2gasm(end) * CT * Vp * 10^3;   % [mol]
nCO2scambiate  = nCO2adsorbite + nCO2accumulate - nCO2prodotte; % [mol]
CCH4gasm(j)    = vmsimpson(u4(j,:).*feps(j,:));     % [-]
nCH4accumulate = CCH4gasm(end) * CT * Vp * 10^3;   % [mol]
nCH4ingresso   = nCH4reagite + nCH4accumulate;     % [mol]
nH2accumulate  = CH2m(end) * CT * Vp * 10^3;       % [mol]
nH2prodotte    = 4*nCH4reagite;                    % [mol]
nH2uscita      = nH2prodotte - nH2accumulate;       % [mol]

CH20ad         = 1 - u2 - u3 - u5;                  % [kmol/m3]
nH2Oaccumulate = CH20ad(end) * CT * Vp * 10^3;     % [mol]

nCO2adsnCO2prod = nCO2adsorbite/nCO2prodotte;
nCO2adsn0cao    = nCO2adsorbite/n0cao;
nCH4reagnCaOin  = nCH4reagite/n0cao;

for i=1:nx+1
fepsmv(j,i) = fepsm(j);
end
end
% -----
function [C,F,S] = zakpde(x,t,u,DuDx)
global gzeptic epsmic f0caox f0catx eps0 betaeff z Ceqa vadcao eps0med b...
    eps0in0 eps00 kad DadCO2 DadCH4 DadH2 epscat...
    alfaCO2 alfaCH4 alfaH2
b         = 10;
eps0in0   = 0.15; %valore all'origine di eps deve essere diverso da zero
altrimenti problemi nelle BC
eps00     = - gzeptic * f0caox + eps0in0;
eps0      = (eps0med-eps00)*b^3*(1-exp(-b*x))/(-6+b^3+(6+3*b^2+6*b) ...
    *exp(-b))+eps00;
eps0f     = eps0 * (1 - epscat);

```

```

eps      = gzepsmic * f0caox* u(1) + eps0f;
f0catx   = eps0 * epscat;
f0mgox   = 1 - f0caox - eps0;

Fun      = kad * vadcao * (1 - u(1))^(2/3) / (1 + betaeff * (1 - u(1))^(1/3)...
          * (1 - ((1 - u(1)) / (1 - u(1) + u(1) * z + u(1) * z * epsmic))^(1/3)));

F        = [ 0 ;
            DadCO2* eps ^ alfaCO2 * DuDx(2);
            DadCH4* eps ^ alfaCH4 * DuDx(3);
            0;
            DadH2 * eps ^ alfaH2 * DuDx(5)];

check    = u(2) >= Ceqa ; % annulla la cinetica al di sotto di equilibrio

S1       = Fun * (u(2) - Ceqa)* check ;

S        = [ S1 ;
            (-f0caox/vadcao - gzepsmic * f0caox * u(2))* S1 + u(3)* f0catx ;
            -1 * f0catx * u(3) - f0caox * u(3)* gzepsmic * S1 ;
            u(3)*f0catx ;
            + 4 * f0catx * u(3) - f0caox * u(5)* gzepsmic * S1];
C        = [ 1 ; eps; eps; 1; eps];
% -----
function u0 = zakic(x)
global IC
u0 = IC;
% -----
function [p1,q1,pr,qr] = zakbc(xl,ul,xr,ur,t)
global Sh DadCO2 DadCH4 DadH2 CabulkCH4 CabulkCO2 CabulkH2
p1 = [0; 0; 0; 0; 0];
q1 = [1; 1; 1; 1; 1];
pr = [ 0 ;
      - 0.5* Sh * DadCO2 * (CabulkCO2 - ur(2)) ;
      - 0.5 * Sh * DadCH4 * (CabulkCH4 - ur(3)) ;
      0 ;
      - 0.5 * Sh * DadH2 * (CabulkH2 - ur(5))];
qr = [ 1; 1; 1; 1; 1 ];

```

Funzioni ausiliarie

```

function simpson = vmsimpson(y)
Calcola il Valore Medio Volumetrico in Coordinate Sferiche.
Matrice di input y porta i profili temporali lungo le proprie righe.
Utilizza il metodo Simpson normale.
La sua applicazione è limitata poiché y deve avere un numero dispari di elementi
e la griglia spaziale deve essere uniforme lungo il Raggio adimensionale (da 0 a
1).
Utilizzare almeno 20 punti per produrre un risultato numerico accurato.
Il passo spaziale viene calcolata dalla lunghezza della matrice y e vengono
forniti i valori medi per ciascuna profilo.
[m n]=size(y);
if ((-1)^n > 0)
    simpson = -1;
    disp('Errore è richiesto un numero di elementi dispari nel profilo da
integrare')
    return
else
passo = 1/(n-1);

```

```
x = 0:passo:1;
X = ones(m,1) * x;
Y = (y .* X .* X)';
v = ones(1,n);
for i=2:n-1,v(i)=(-1)^i + 3; end;
simpson = v * Y * passo ;
end
```

```
function returngdv=gdv(u1,x,b,eps0med,eps0in0,f0caox,gzepsmic)
Calcola il grado di vuoto.
eps00 = - gzepsmic*f0caox + eps0in0;
eps0 = (eps0med-eps00)*b^3*(1-exp(-b*x)) / (-6+b^3+(6+3*b^2+6*b) ...
*exp(-b)) + eps00;
returngdv = gzepsmic * f0caox* u1 + eps0;
end
```