



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio del processo di desolforazione e decarbonatazione del gas di
sintesi in sorbenti solidi a base di CaO

S. Scaccia, A. Calabrò, R. Mecozzi, R. Scipioni

STUDIO DEL PROCESSO DI DESOLFORAZIONE E DECARBONATAZIONE DEL GAS DI SINTESI
IN SORBENTI SOLIDI A BASE DI CaO

S. Scaccia, A. Calabrò, R. Mecozzi

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Centrali elettriche per la coproduzione di energia elettrica e idrogeno

Responsabile Tema: Antonio Calabrò, ENEA

PREFAZIONE

Scopo del presente lavoro è lo studio dell'effetto della presenza di H₂S nel gas di sintesi sulla capacità di cattura della CO₂ in sorbenti solidi a base di ossido di calcio (CaO). Il sorbente solido a base di CaO è la dolomite *bianca di Zandobbio*. La dolomite è stata fornita dalla ditta Bianchi Srl. e verrà impiegata nella piattaforma ZECOMIX, un innovativo impianto di potenza, per la produzione di idrogeno ed energia elettrica con emissione zero di CO₂. Tale impianto è in fase di costruzione presso il centro ricerche ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile) della Casaccia (Roma).

Campioni di dolomite con diametro medio delle particelle +0.4-0.6 mm e +0.6-1.6 mm e pretrattati termicamente (precalcinazione) a 900°C in atmosfera di azoto per diversi tempi di calcinazione (15 e 30 min) sono stati impiegati per studiare l'effetto della granulometria e del trattamento termico sulle prestazioni del sorbente durante la cattura di CO₂. Successivamente la dolomite pretrattata termicamente è stata sottoposta a reazione con H₂S (sulfidazione) a due diverse temperature (500 e 600°C). L'efficienza di conversione è stata calcolata per tre cicli calcinazione/carbonatazione. Durante il ciclo di carbonatazione la temperatura è stata fissata 600°C e la pressione di CO₂ a 0.7 atm.

La reattività di CaO vs CO₂ dipende sia dalla granulometria della dolomite che dal tempo di calcinazione. In particolare, il decadimento dell'attività di CaO è più rapido per la dolomite a granulometria piccola a causa della sinterizzazione del sorbente, mentre il pretrattamento termico risulta essere benefica. Inoltre, la perdita di efficienza tra cicli successivi risulta essere minore per campioni pretrattati termicamente. La conversione di CaO a CaS a 500°C influenza la capacità di cattura della CO₂ della dolomite SS rispetto alla dolomite HS (entrambe pretrattate con stesso tempo di calcinazione a t=15 min), mentre quando la reazione di sulfidazione avviene a 600°C non si riscontrano differenze tra le due granulometrie.

INDICE

		Pag.
I.	INTRODUZIONE	4
I.1.	SORBENTI SOLIDI PER LA DESOLFORAZIONE E LA CATTURA DI CO ₂	5
I.1.1.	<i>IL SISTEMA CAO/CACO₃ SORBENTE SOLIDO PER LA CATTURA DI CO₂</i>	6
I.1.2.	<i>IL SISTEMA CAO/CACO₃ SORBENTE SOLIDO PER LA CATTURA DI H₂S</i>	7
II.	PARTE SPERIMENTALE	8
II.1.	CAMPIONI	8
II.2.	APPARECCHIATURE E STRUMENTAZIONE	8
II.3.	PROCEDURA SPERIMENTALE	8
II.3.1.	<i>CICLI DI CALCINAZIONE E CARBONATAZIONE</i>	8
III.	RISULTATI E DISCUSSIONE	9
III.1	AREA SUPERFICIALE SPECIFICA (BET) DELLA DOLOMITE IN FUNZIONE DEL TEMPO DI CALCINAZIONE	9
III.2.	CONVERSIONE DELLA DOLOMITE PRETRATTA TERMICAMENTE	10
III.3.	CONVERSIONE DELLA DOLOMITE PRETRATTA TERMICAMENTE E PRESOLFIDIZZATA	14
III.4.	CINETICA DELLA REAZIONE DI CARBONATAZIONE DELLA DOLOMITE PRETRATTA TERMICAMENTE E PRESOLFIDIZZATA	16
IV.	CONCLUSIONI	19
V.	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	19

I. INTRODUZIONE

Nei generatori di potenza avanzati come i sistemi a gassificazione IGCC (acronimo di ciclo combinato di gassificazione integrata) il combustibile (liquido o solido) viene trasformato in un gas pulito utilizzabile in motori a combustione interna. L'innovazione tecnologica degli impianti IGCC risiede nella capacità di ridurre notevolmente le emissioni di inquinanti (composti chimici, metalli pesanti, particolato) presenti nel gas di sintesi, attraverso un complesso processo di depurazione del gas combustibile prima che venga ossidato nella turbina. Inoltre, gli impianti IGCC possono essere dotati di tecniche di cattura del gas CO₂, le così dette tecnologie CCS (*carbon capture and storage*) per rispondere ai sempre più stringenti vincoli di emissioni di CO₂ nell'aria e quindi raggiungere una elevata efficienza in termine di abbattimento dell'inquinamento ambientale da gas serra. Un impianto IGCC rappresenta quindi una tecnologia CCS, denominata di *pre-combustione*, in quanto il combustibile viene de-carbonizzato prima di bruciare.

L'ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile) in collaborazione con diverse università e industrie italiane ha progettato un impianto sperimentale pilota IGCC con gassificazione del carbone, denominato ZECOMIX (acronimo di Zero Emission COal, ZECO), e combinato con cicli avanzati alimentati da un gas di sintesi arricchito in idrogeno (MIXed technology) [1,2]. Tale impianto è in costruzione e in fase di collaudo presso il centro ricerche ENEA della Casaccia (Roma)

Nella configurazione ZECOMIX il carbone viene trasformato in metano attraverso un processo di idrogassificazione ed il gas grezzo prodotto viene riformato con vapor acqueo in un secondo reattore, denominato carbonatore, per dare una corrente gassosa ricca di idrogeno (gas di sintesi) che si arricchisce ulteriormente in idrogeno mediante la reazione di spostamento del gas d'acqua (*water gas shift*). Un sorbente solido (CaO) presente nel reattore permette l'assorbimento selettivo di CO₂ per dare carbonato di calcio solido (CaCO₃). In Tabella 1 sono descritte le reazioni chimiche che avvengono nel reattore di carbonatazione.

Tabella 1. Principali reazioni chimiche nel reattore di carbonatazione.

Reazione	ΔH_{298K} (kJ·mol ⁻¹)	
Reforming	$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$	+206
	$CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 4H_{2(g)}$	+165
Spostamento del gas d'acqua	$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$	-41
Carbonatazione	$CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow CaCO_{3(s)}$	-178

La simultaneità della reazione di carbonatazione con la reazione di reforming del metano e di spostamento del gas d'acqua spinge gli equilibri verso una maggiore produzione di idrogeno, potendo così il reforming avvenire a più bassa temperatura, mentre il calore richiesto per il reforming è fornito dalla reazione di carbonatazione.

La rigenerazione del sorbente avviene in un altro reattore, denominato calcinatore, attraverso un processo di calcinazione chiudendo così il ciclo. Il sorbente può essere riutilizzato in diversi cicli di carbonatazione/calcinazione. Una notevole corrente di CO_2 ad elevata purezza viene prodotta nel calcinatore, la quale sarà raffreddata e liquefatta per compressione alla pressione di 100-120 bar, così da poter essere idonea per il trasporto e lo stoccaggio a lungo termine in acquiferi salini e giacimenti esauriti di idrocarburi.

In Fig. 2 è schematicamente illustrato un ciclo di carbonatazione e calcinazione.

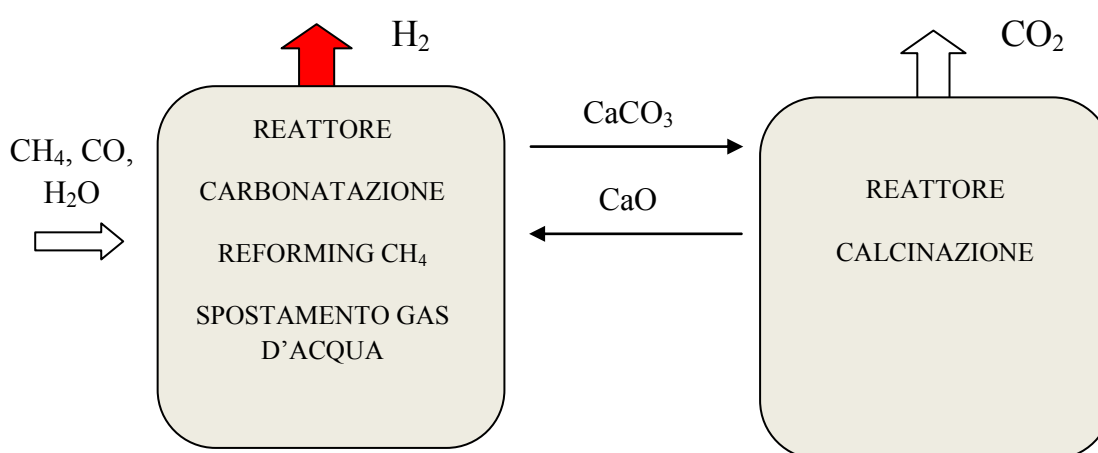


Figura 1. Rappresentazione di schema di un ciclo di carbonatazione e calcinazione.

I.2. SORBENTI SOLIDI PER LA DESOLFORAZIONE E CATTURA DELLA CO_2

Lo zolfo contenuto nel carbone è principalmente trasformato in solfuro di idrogeno (H_2S , un gas corrosivo, di odore pungente) dall'ambiente riducente del gassificatore, e, in minima parte, in solfuro di carbonile (COS). Questi prodotti solforati devono essere rimossi dal gas di sintesi mediante un processo di pulizia del gas (*gas clean up*) prima che il combustibile gassoso entri nella turbina per evitare sia problemi di corrosione dell'acciaio della turbina sia per soddisfare i limiti imposti dalla legislazione sulle emissioni di SO_x .

In impianti IGCC equipaggiati con rimozione di particolato ad alta temperatura e sottosistemi per la desolfurazione a base di sorbenti solidi è auspicabile che la rimozione di H_2S e COS avvenga ad alta temperatura (*hot de-sulfurization*) per evitare il raffreddamento del gas di sintesi mediante l'uso di scambiatori di calore e aumentare così l'efficienza termica. Il gas grezzo all'uscita del gassificatore viene messo in contatto col sorbente solido in una

reattore del tipo a letto fluido che rappresenta l'unità di desolforazione; mentre il sorbente esausto viene fatto circolare in un secondo reattore per la sua rigenerazione.

Sorbenti solidi per la cattura di H₂S a base di ossidi di ferro e di zinco, quali ferrite di zinco e titanato di zinco, possono essere usati fino a 650°C [3]. Tuttavia, in un processo commerciale il sorbente deve poter essere rigenerato e la sua attività (rapporto tra il livello di conversione del sorbente e il massimo livello di conversione che può raggiungere) si deve mantenere costante per un numero discreto di cicli di sulfidazione-rigenerazione. Problemi associati con la stabilità del sorbente durante la rigenerazione ne impediscono un loro conveniente impiego.

L'efficienza termica di un impianto IGCC potrebbe essere migliorata con l'impiego di sorbenti solidi capaci di funzionare a temperature e pressioni elevate. L'ossido di calcio (CaO) è stato ampiamente usato come sorbente solido per la rimozione di H₂S dal gas di sintesi per il suo basso costo ed abbondanza in diversi minerali naturali (calcite, calcare e dolomite) [4]. La cattura di H₂S su CaO può anche avvenire durante la gassificazione del carbone (*in situ*) [5].

La cattura di CO₂ mediante sorbenti solidi è stata ampiamente studiata per ottimizzare l'efficienza della reazione di gassificazione del carbone; mentre la produzione di un flusso puro di CO₂ per essere sequestrato e immagazzinato in qualche sito geologico è un concetto introdotto negli ultimi anni.

1.2.1. IL SISTEMA CaO/CaCO₃ SORBENTE SOLIDO PER LA CATTURA DELLA CO₂

Il sistema CaO/CaCO₃ può essere un sorbente solido sia per la cattura della CO₂ che per la desolforazione del gas di sintesi. Il carbonato di calcio decompone secondo la *Reazione di calcinazione* [6]:



$$\log K_{\text{CaO}} = \log P_{\text{CO}_2} = (-8.039/T) + 7.079 \quad (a)$$

dove K_{CaO} è la costante di equilibrio e P_{CO_2} la pressione parziale di CO₂. La reazione di decomposizione (1) dipende dalla pressione parziale di CO₂ e dalla temperatura. La reazione è endotermica e termodinamicamente favorita alle alte temperature, mentre la reazione inversa, detta *Reazione di carbonatazione*:



è esotermica e avviene a più basse temperature. Durante la fase di calcinazione il rilascio di CO₂ proveniente dalla decomposizione del carbonato di calcio crea una porosità (volume dei pori) sufficiente per una completa ri-carbonatazione della particella di CaO [7]. Tuttavia durante la carbonatazione non si raggiunge una completa reversibilità. In una reazione non-catalizzata solido-gas dove il prodotto della reazione è un solido possono avvenire dei cambiamenti nella struttura interna delle particelle. Durante la trasformazione di CaO in CaCO₃ si ha una crescita dei grani dovuta alla variazione nei volumi molari delle particelle (rispettivamente 16.9 cm³/mol e 36.9 cm³/mol) [8]. La sinterizzazione (agglomeramento tra particelle) fa diminuire l'area superficiale del sorbente idonea per la carbonatazione durante i cicli conducendo a basse conversione che dipendono dallo spessore di CaCO₃ formatosi intorno alla particella di CaO [9]. Così, ad una rapida velocità della reazione di

carbonatazione controllata dalla reazione chimica, segue una improvvisa transizione a un regime controllato dalla diffusione del reattivo gassoso CO₂ attraverso lo stato di prodotto di CaCO₃ che rallenta la velocità della reazione di carbonatazione nel tempo.

1.2.2. IL SISTEMA CAO/CACO₃ SORBENTE SOLIDO PER LA CATTURA DI H₂S

Il carbonato di calcio o l'ossido di calcio può essere convertito in CaS mediante la reazione solido-gas con H₂S in accordo alla seguenti reazioni:

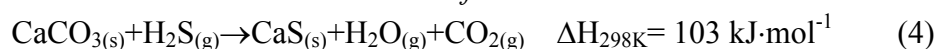
Reazione di sulfidazione indiretta



$$K_{\text{CaS}} = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{S}] \quad (b)$$

$$\log_{10} K_{\text{CaSindiretta}} = (3519.2/T) - 0.268 \quad (c)$$

Reazione di sulfidazione diretta



$$K_{\text{CaSdiretta}} = [\text{H}_2\text{O}][\text{CO}_2]/[\text{H}_2\text{S}] \quad (d)$$

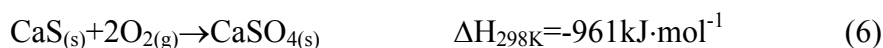
dove [H₂O] e [H₂S] sono le concentrazioni di H₂O e H₂S, T la temperatura espressa in Kelvin, K_{CaSindiretta} è la costante di equilibrio della reazione (3) ed è dipendente dalla temperatura secondo la relazione (c) e K_{CaSdiretta} è la costante di equilibrio della reazione (4).

L'ossido di calcio può essere efficace anche nella rimozione di COS proveniente dal carbone gassificato:

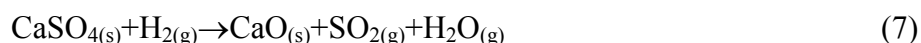


Ad alte pressioni di CO₂ la cattura di CO₂ può interferire con l'assorbimento di H₂S e COS su CaO poiché la reazione di calcinazione non avviene mentre la reazione con H₂S può avvenire attraverso la reazione di sulfidazione diretta. La reazione è però molto lenta e raggiunge basse percentuali di conversione.

Il CaS non rimane in una forma stabile in quanto può reagire con H₂O riformando H₂S; pertanto è necessario convertire il solfuro di calcio in una forma più stabile secondo la reazione di seguito riportata [10]:



In seguito la rigenerazione di CaSO₄ può avvenire in atmosfera riducente di H₂, CO, metano, etc., in accordo alla seguente reazione:



La reazione non catalizzata solido-gas CaO e H₂S è controllata dalla diffusione di H₂S attraverso lo stato di prodotto CaS [11, 12]. La trasformazione di CaO o CaCO₃ in CaS è accompagnata da cambiamenti nella struttura interna delle particelle a causa della notevole variazione nei volumi molari (rispettivamente 16.9, 36.9, e 28.9 cm³·mol⁻¹). Durante la

conversione si forma intorno alla particella di CaCO_3 o CaO uno strato di prodotto (CaS) tale che il reattivo solido è separato dalla fase gassosa durante la reazione. La velocità della reazione è controllata dalla reazione chimica e dalla diffusione tra le particelle. La temperatura, così come H_2O e CO_2 , possono catalizzare la reazione di sinterizzazione ad alta temperatura, mentre a sinterizzazione inibisce la reazione tra solido/gas $\text{CaO}/\text{H}_2\text{S}$ ed è fortemente dipendente dall'area superficiale.

II. PARTE SPERIMENTALE

II.1. CAMPIONI

Il sorbente utilizzato nella sperimentazione è la *Dolomite bianca di Zandobbio* (densità del solido $\rho = 2.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) della società BIANCHI F.lli S.r.l. Sono state impiegate due diverse granulometrie per la sperimentazione: dolomite con dimensioni medie delle particelle nell'intervallo +0.4-0.6 mm, denominata dolomite SS e nell'intervallo +0.6-1.6 mm, denominata dolomite HS. La dolomite Bianchi conteneva 44.2% MgCO_3 e 55.61% CaCO_3 , mentre le principali impurezze sono 0.12% SiO_2 e 0.016% Fe_2O_3 .

II.2. APPARECCHIATURE E STRUMENTAZIONE

Forno Tubolare per la Calcinazione e la Sulfidazione della Dolomite

Un forno orizzontale riscaldato elettricamente è stato impiegato per far avvenire la reazione di calcinazione e di sulfidazione. Una quantità nota di campione (5 g) è stata trasferita in navicella di allumina e introdotta in un tubo di quarzo (250 mm di lunghezza e 30 mm di diametro esterno) con tappo contenente tubi in allumina per l'entrata e l'uscita del gas e una termocoppia di tipo K rivestita di un tubo di allumina allocato in vicinanza del campione. Il campione è stato riscaldato alla velocità di $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sotto flusso di N_2 (100 mL min^{-1}) fino alla temperatura di 900°C e tenuti in isoterma per 15, 30, 60 e 120 minuti. I campioni di dolomite calcinati a $t=15$ min sono stati riscaldati a $T=500$ e 600°C in atmosfera di N_2 alla velocità di flusso di $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e dopo aver raggiunto la temperatura prescelta il flusso di azoto è stato cambiato con un flusso di miscela gassosa di H_2S 2% in volume bilanciato con azoto e tenuto in isoterma per 15 min. I campioni ottenuti sono stati conservati in essiccatore prima di essere analizzati.

Analizzatore Termogravimetrico/DSC

Le misure termogravimetriche sono state condotte in un analizzatore termogravimetrico della *Mettler-Toledo* (modello *TGA/DSC1 STAR^e System*).

Analizzatore di Area Superficiale (BET)

Le misure di area superficiale sono state condotte in un analizzatore di chemiassorbimento AutoChem 2950 HP (Micromeritics).

II.3. PROCEDURA SPERIMENTALE

Cicli di calcinazione e carbonatazione

I cicli di calcinazione/carbonatazione vengono condotti nell'analizzatore termogravimetrico in accordo al seguente programma termico:

1. Riscaldamento del campione (circa 15 mg) a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente a 900°C in flusso di N_2 a $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;

2. Raffreddamento del campione a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da 900°C a 600°C in flusso di N_2 a $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;
3. Isoterma per 30 minuti in flusso di CO_2 a $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;
4. Riscaldamento del campione (circa 15 mg) a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da 600°C a 900°C in flusso di N_2 a $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;

Gli stadi 2-4 vengono ripetuti successivamente per due volte.

In Fig. 2 sono mostrati come esempio i tre cicli di calcinazione/carbonatazione della dolomite Bianchi HS.

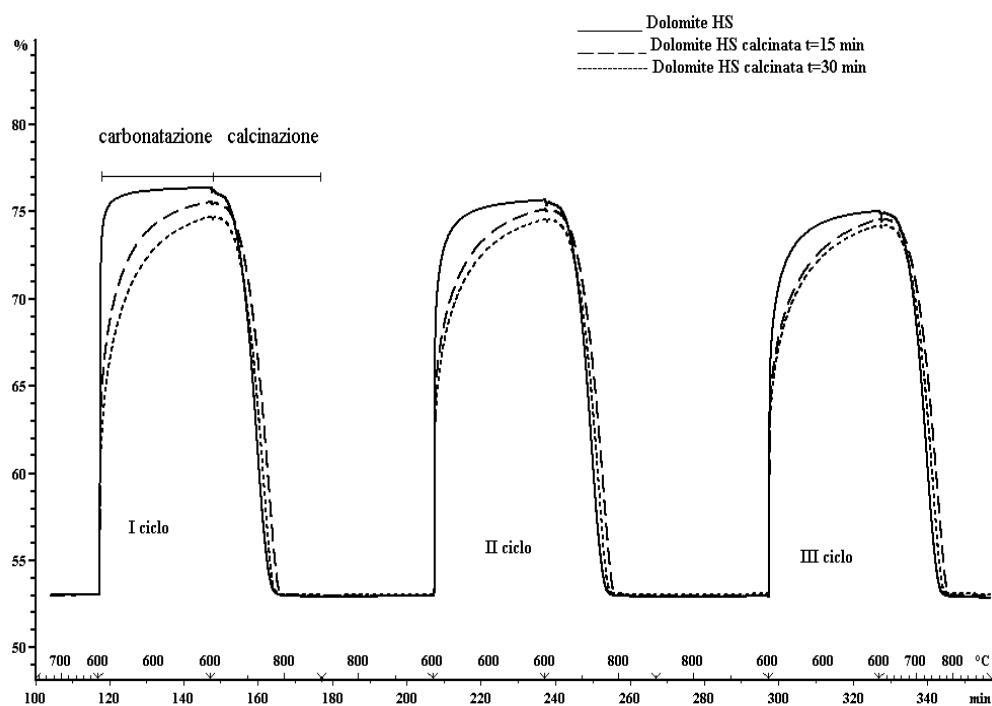


Figura 2. Cicli di calcinazione/carbonatazione della dolomite HS.

III. RISULTATI E DISCUSSIONE

III.1. AREA SUPERFICIALE SPECIFICA (BET) DELLA DOLOMITE IN FUNZIONE DEL TEMPO DI CALCINAZIONE

L'area superficiale specifica di BET della dolomite calcinata è un parametro importante da determinare in quanto la dolomite è un materiale poco poroso ma che, a causa del rilascio di CO_2 in seguito alla reazione di decomposizione dei carbonati di magnesio e di calcio, diventa altamente poroso. La Figura 3 mostra come varia l'area superficiale specifica della dolomite calcinata all'aumentare del tempo di calcinazione per le due diverse granulometrie. La dolomite non-calcinata ha un'area superficiale specifica intorno a $1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Il trattamento termico a $T=900^{\circ}\text{C}$ in atmosfera di azoto per 15 minuti porta l'area superficiale ad un valore

di 28 e 18 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ rispettivamente per i campioni SS e HS. Un ulteriore aumento del tempo di calcinazione fa diminuire l'area superficiale della dolomite calcinata raggiungendo valori quasi costanti per tempi di calcinazione più lunghi.

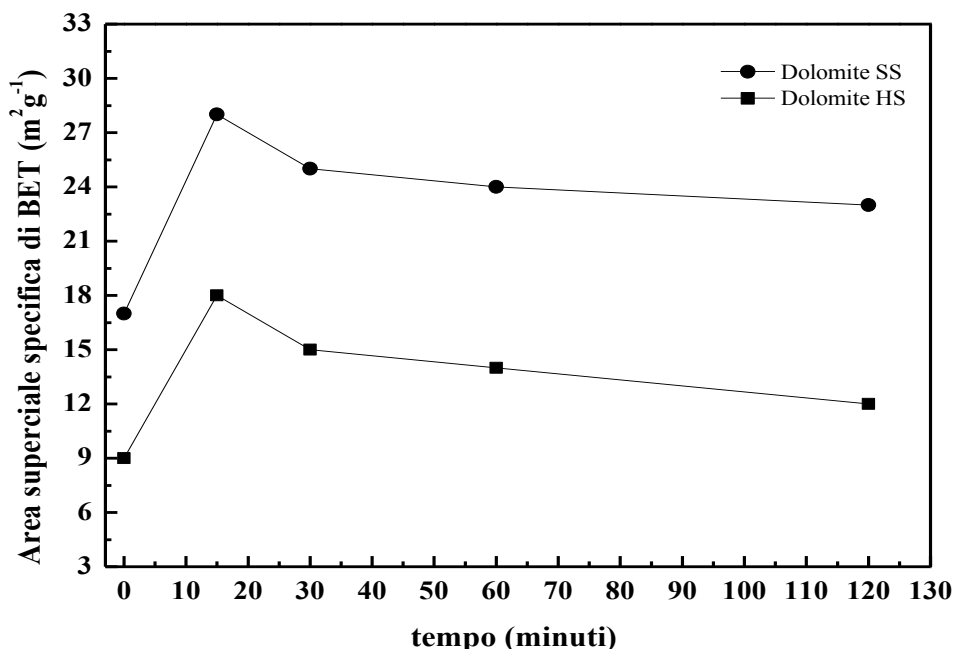


Figura 3. Area superficiale specifica di BET di dolomite calcinata a diversi tempi di calcinazione.

II.2. CONVERSIONE DELLA DOLOMITE PRETRATTATA TERMICAMENTE

La misura della reattività della particella di CaO vs il reattivo CO_2 è stata condotta sottoponendo i campioni di dolomite a tre cicli consecutivi di calcinazione e carbonatazione nell'analizzatore termogravimetrico (vedi parte sperimentale). I dati termogravimetrici (TG) di aumento in peso del campione in funzione del tempo nello stadio di isoterma a 600°C sono stati elaborati mediante il pacchetto software Origin8 per ottenere la conversione della particella di CaO in CaCO_3 , X, in accordo alla seguente espressione:

$$\frac{m_t - m_0}{m_0} = X \cdot \frac{56}{44} \quad (e)$$

dove m_t = peso di campione al tempo t; m_0 = peso iniziale di campione; f_{CaO} = frazione in peso di CaO nel campione calcinato; 56 e 44 sono i pesi molecolari di CaO e CO_2 rispettivamente.

In Fig. 4 è mostrata la conversione di CaO di campioni di dolomite SS e HS in tre successivi cicli di calcinazione/carbonatazione. L'andamento delle curve di conversione in funzione del tempo sembrano essere simili per le due granulometrie. In Fig. 5 è riportato invece il decadimento della conversione di CaO in funzione del numero dei cicli. La dolomite

Bianchi presenta una conversione del 96% nel primo ciclo e una perdita di capacità nei due cicli successivi dell'ordine di 1-3%, dati che sono in accordo con quelli riportati in letteratura per altri tipi di dolomite [13]. E' da notare che la dolomite HS presenta una migliore efficienza di conversione della dolomite SS nei cicli successivi. La sinterizzazione ha un maggiore effetto sulla dolomite a granulometria piccola all'aumentare del numero di cicli conversione.

Le Figure 6 e 7 mostrano, rispettivamente, la conversione di CaO nel tempo della dolomite SS e HS, le quali sono state pretrattate termicamente per un tempo di 15 e 30 min. Come si può notare ad una rapida conversione nei primi 50 secondi (si raggiungono conversioni dell'ordine di 0.6-0.7) segue una lenta progressione della reazione indicato dal tratto poco pendente della curva che si stabilizza su un valore di conversione costante fino al termine dei 30 minuti del ciclo di isoterma. La dolomite SS presenta una efficienza di conversione maggiore quando è pretrattata per 30 min piuttosto che 15 minuti. La dolomite SS pretrattata per 15 min ha una area superficiale specifica più grande e presumibilmente anche un elevato numero di micropori. La sinterizzazione durante il ciclo di carbonatazione potrebbe aver diminuito il numero di micropori e aumentato le dimensioni dei grani. Nella Fig. 8 sono riportati il decadimento della efficienza di conversione di CaO in funzione del numero dei cicli per i diversi campioni di dolomite precalcinata.

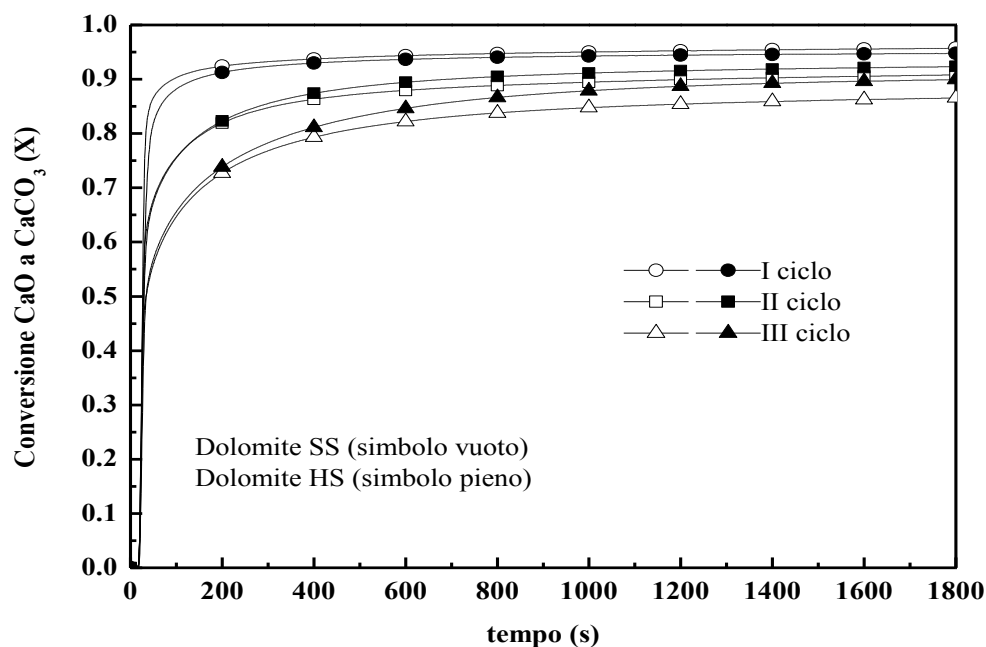


Figura 4. Conversione X per dolomite SS e HS calcinata a $t=0$ in funzione del tempo.

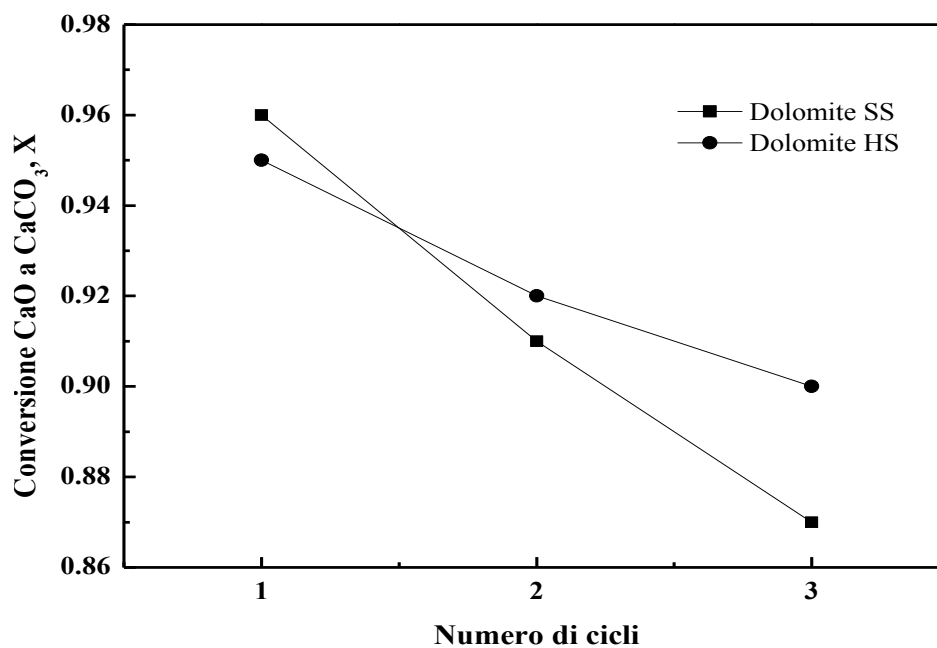


Figura 5. Decadimento della conversione X in funzione del numero dei cicli per la dolomite SS e HS.

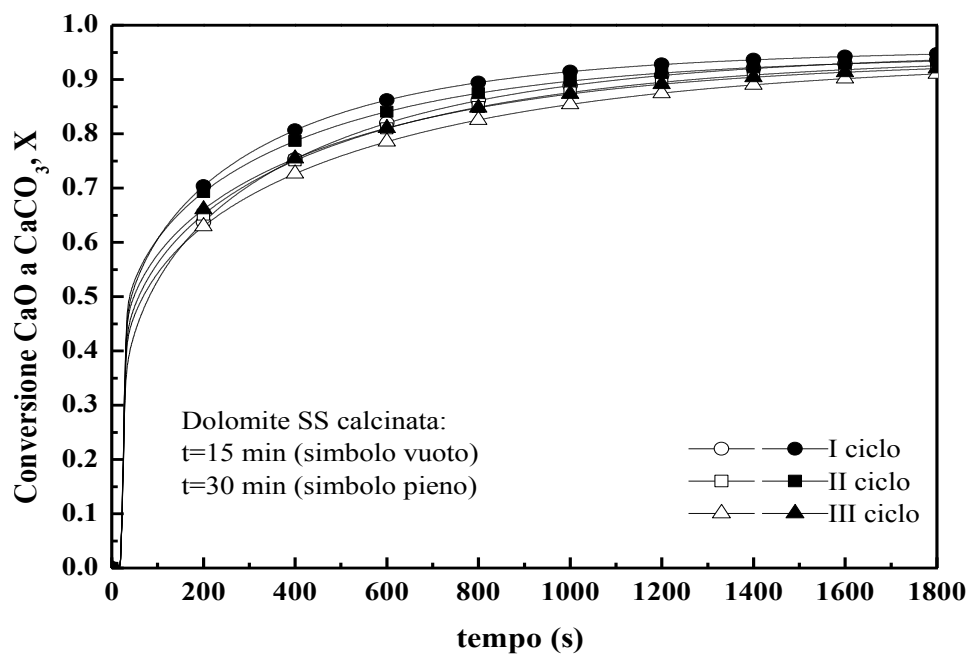


Figura 6. Conversione X per dolomite SS calcinata a t=15 e 30 minuti in funzione del tempo.

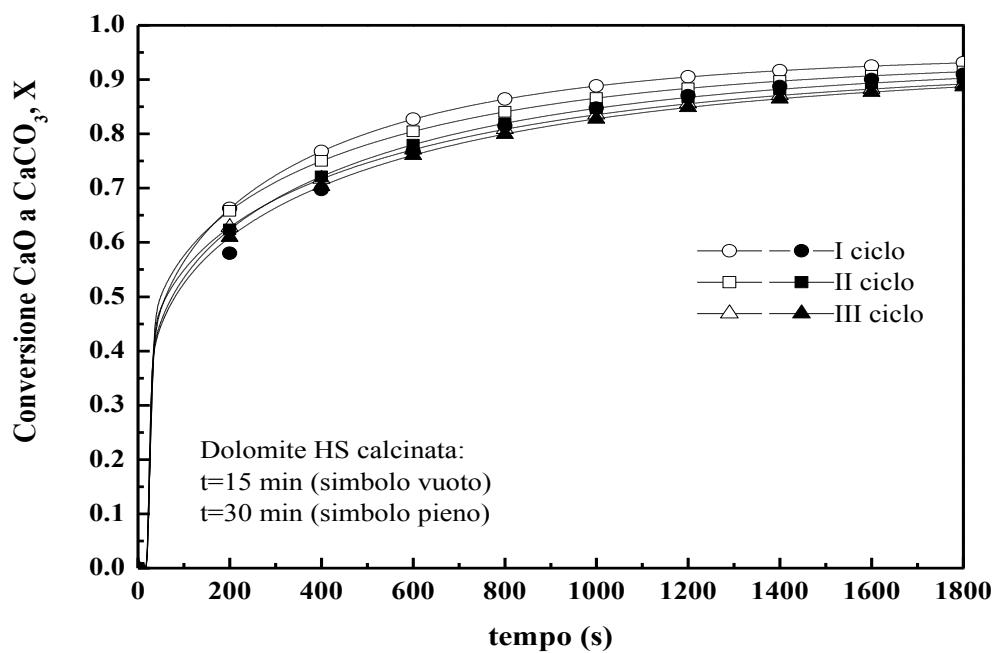


Figura 7. Conversione X per dolomite HS calcinata a $t=15$ e 30 minuti in funzione del tempo.

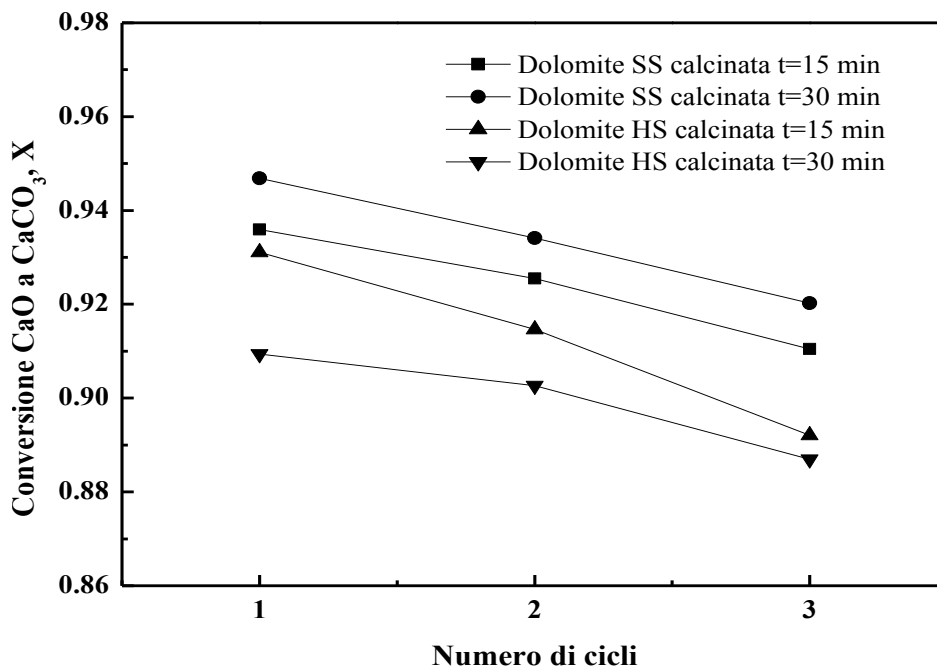


Figura 8. Decadimento della conversione X per dolomite calcinata a diversi tempi di calcinazione in funzione del numero di cicli.

III.3. CONVERSIONE DELLA DOLOMITE PRETRATTATA TERMICAMENTE E PRESOLFIDIZZATA

La reazione di sulfidazione della dolomite calcinata avviene tra H_2S e CaO poiché nelle condizioni operative del gassificatore il MgS è instabile. Inoltre la sinterizzazione delle particelle di CaS può avvenire in presenza di CO_2 , la quale catalizza la reazione. Pertanto la reazione di sulfidazione è stata eseguita prima della reazione di carbonatazione. La conversione di CaO nei vari campioni è stata calcolata in base all'equazione (e). Tuttavia non è stato possibile determinare la quantità di CaS che si è formata durante la reazione di sulfidazione e le moli di CaO iniziali sono in realtà in eccesso rispetto alla situazione reale. Nelle Figg. 9 e 10 si riporta, rispettivamente, l'andamento della conversione di CaO in funzione del tempo per i due campioni di dolomite SS e HS calcinati a $t=15$ min e successivamente sulfidizzati a temperatura di 500 e 600°C per 15 minuti. Come si può notare i campioni di dolomite SS e HS calcinati e sulfidizzati a $T=600^\circ C$ mostravano lo stesso andamento della conversione in funzione del tempo. Mentre per i campioni di dolomite calcinata e sulfidizzata a $T=500^\circ C$ presentavano una spiccata differenza nelle curve conversione vs tempo. La dolomite HS esibiva maggiori valori di conversione rispetto alla dolomite SS che decadeva con il numero di cicli, mentre per la dolomite SS la conversione migliorava con il numero di cicli (Fig. 11).

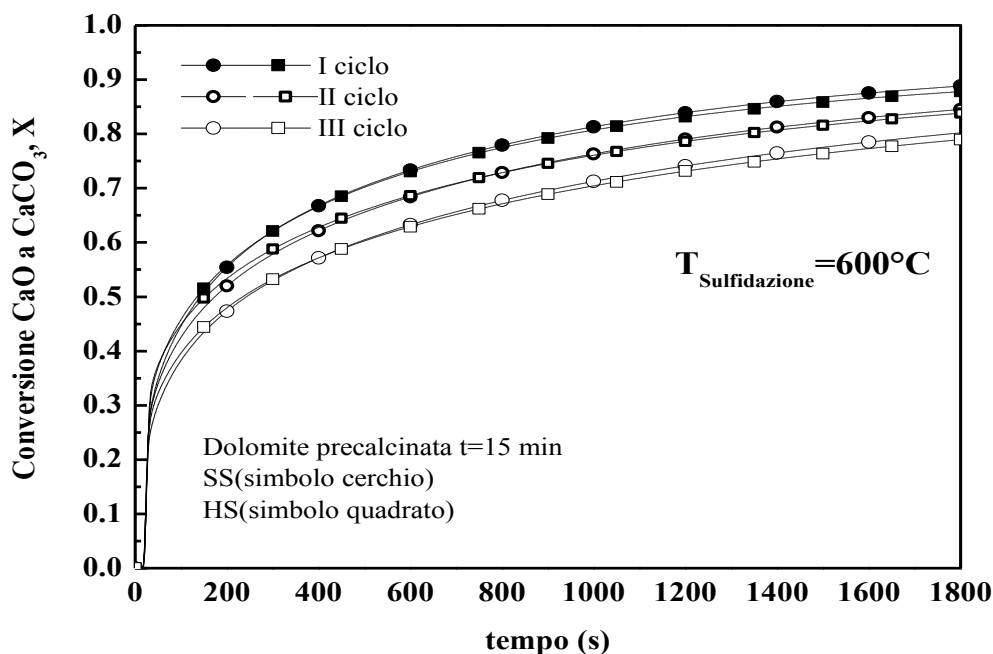


Figura 9. Conversione X per dolomite HS calcinata e sulfidizzata in funzione del tempo.

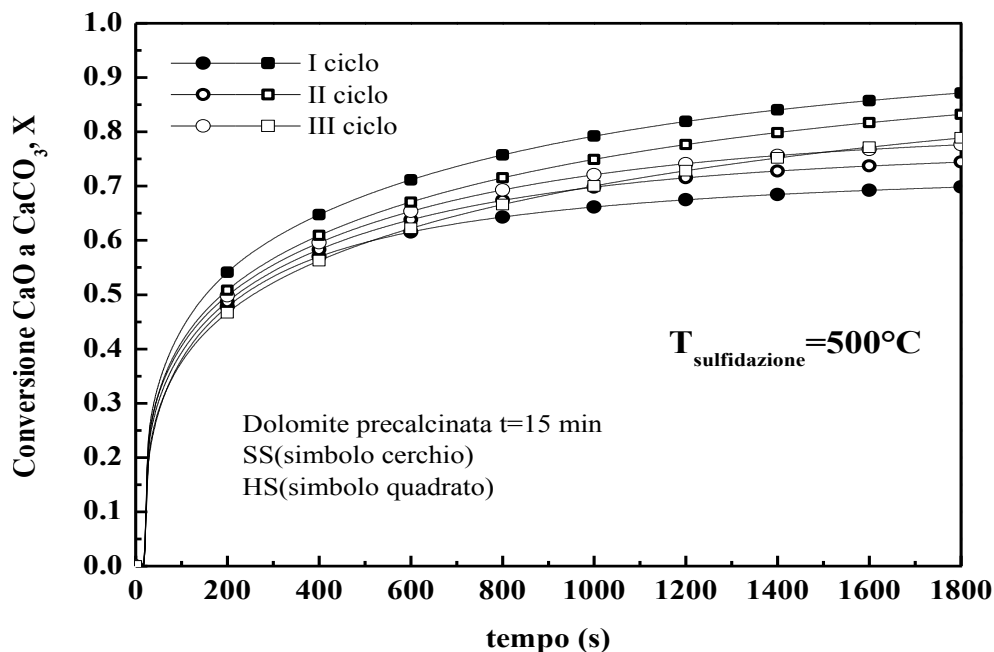


Figura 4. Conversione X per dolomite HS calcinata e sulfidizzata funzione del tempo.

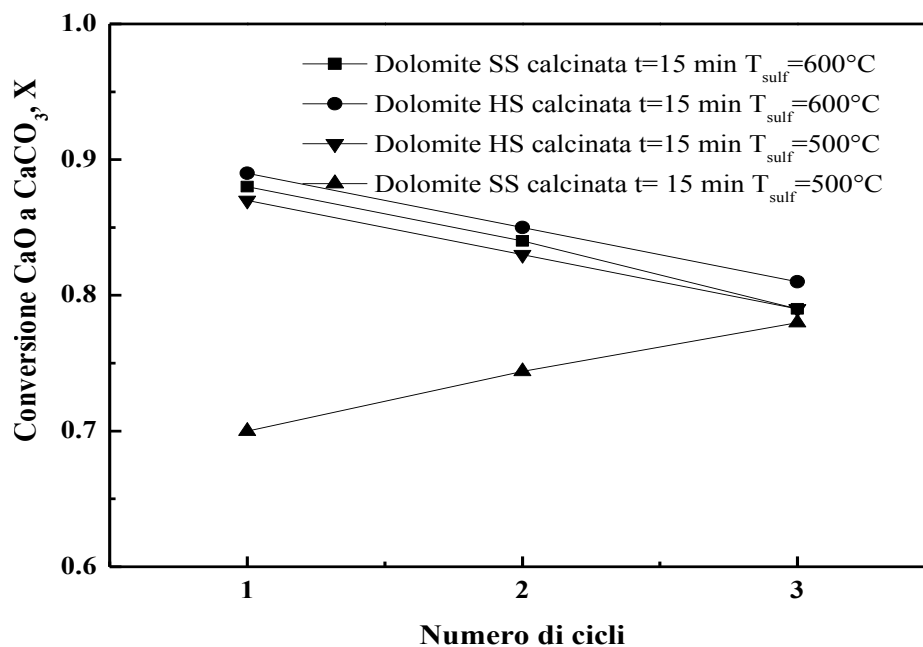


Figura 51. Decadimento della conversione X per dolomite pre-calcinata e pre-sulfidizzata in funzione del numero di cicli.

III. 4. CINETICA DELLA REAZIONE DI CARBONATAZIONE DELLA DOLOMITE PRETRATTATA TERMICAMENTE E PRESULFIDIZZATA

La cinetica della reazione non-catalitica gas-solido (2) è stata studiata impiegando il *modello cinetico a grani* [14].



Il modello presuppone che il solido sia costituito da piccole particelle o grani di grandezza uniforme, non sovrapposte e di forma sferica che reagiscono indipendentemente in un modo di *shrinking core*. Le particelle sono circondate dai pori (spazi vuoti), mentre il reattivo gassoso per reagire deve diffondere attraverso i pori prima di raggiungere la superficie attiva della particella. È bene tenere presente che il modello non tiene conto della variazione della struttura del grano con l'avanzare della reazione, degli effetti della sinterizzazione sulla struttura del solido e della distribuzione delle dimensioni medie dei grani. I cambiamenti nella struttura del solido sono causati dalla differenza nei volumi molari del reattivo e del prodotto e/o dalla sinterizzazione delle particelle. Questi cambiamenti conducono alla crescita dei grani, bloccano i pori e la reazione può cessare quando la conversione è lontana dalla sua completezza. Tuttavia, il modello è ampiamente applicato dagli investigatori perché prevede la formazione di prodotti intermedi e dei meccanismi di reazione. Nel presente lavoro viene preso in considerazione solo la cinetica della reazione sotto controllo chimico e si determina la costante cinetica per un rapido confronto tra i vari campioni.

La velocità della reazione non-catalitica gas-solido (2) è data da [15]:

$$\frac{dX}{dt} = k_c (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^e) \quad (f)$$

e integrando:

$$X = k_c t \quad (g)$$

L'equazione (g) mostra che se la reazione è sotto controllo cinetico, riportando in grafico X vs tempo, si ottiene un andamento lineare, in cui la pendenza della curva è uguale alla costante della reazione k_c . Nelle Figs.12-13 si riporta, rispettivamente, le curve del modello a grani nei primi secondi della reazione di carbonatazione a $T=600^\circ\text{C}$ e a $P_{\text{CO}_2}=0.7$ atm per i campioni di dolomite SS e HS. Come si può vedere ad un rapido aumento della massa durante i primi 50 secondi del processo che identifica la regione di reazione sotto controllo cinetico, segue un rallentamento della conversione a causa della lenta diffusione della CO_2 attraverso lo strato di prodotto CaCO_3 . La costante della velocità della reazione di carbonatazione è riportata in Tabella 2(A,B) per tutti i campioni di dolomite calcinata e pretrattata termicamente. Come si può vedere la costante cinetica della reazione di carbonatazione è più alta per la dolomite SS rispetto alla dolomite HS e nei due cicli successivi tale valore diminuisce notevolmente per tutte due le granulometrie. I campioni di dolomite SS e HS pretrattati termicamente a $t=15$ e 30 min presentano valori della costante

cinetica pressoché uguale nei tre cicli di carbonatazione. La dolomite SS calcinata a $t=15$ min presenta il più alto valore di costante cinetica rispetto a tutti i campioni studiati. In Tabella 3(A,B) si riportano i valori della costante della reazione di carbonatazione per campioni di dolomite pretrattata termicamente e presulfidizzata. Come si può vedere i valori della costante cinetica della reazione sono simili per tutti i campioni.

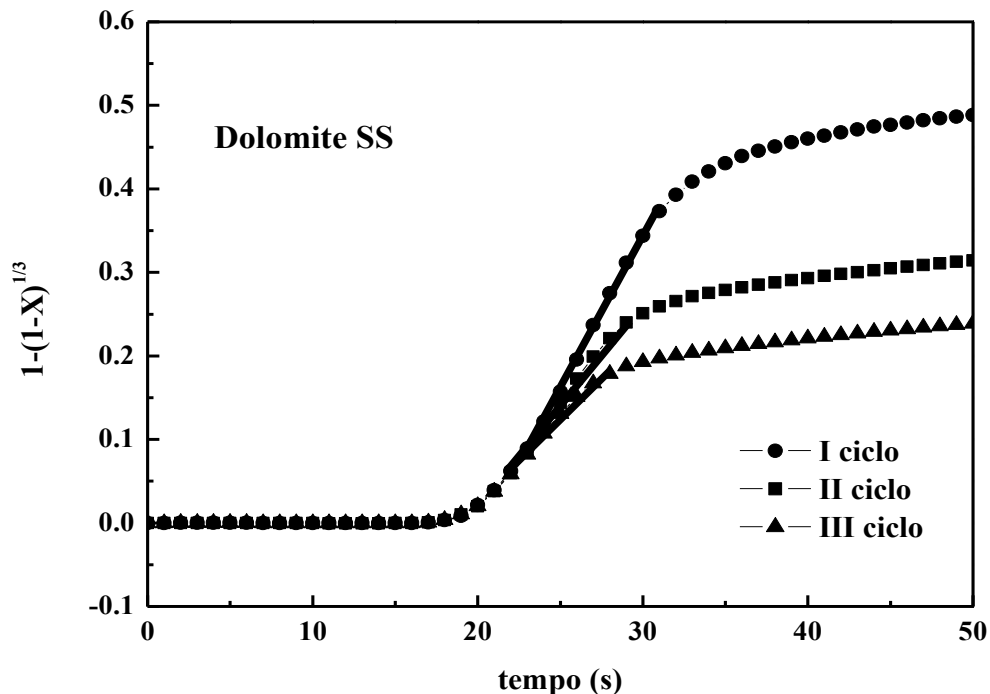


Figura 6. Curva del modello a grano nei primi secondi della reazione di carbonatazione per dolomite SS.

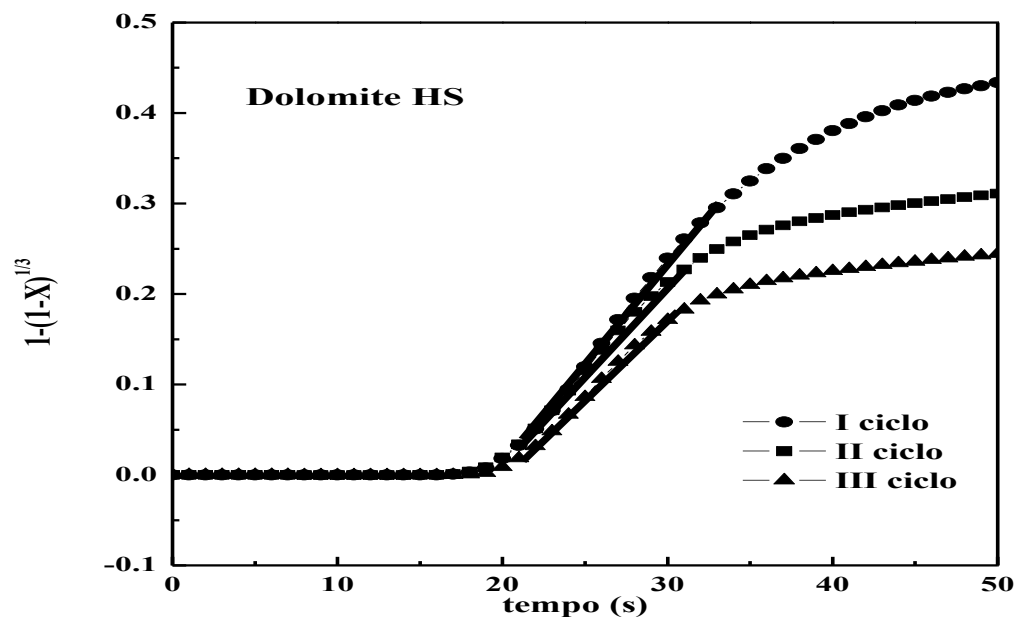


Figura 73. Curva del modello a grano (e) nei primi secondi della reazione di carbonatazione per dolomite HS.

Tabella 2. Costante cinetica del modello a grani (e) e coefficiente di correlazione per la dolomite SS (A) e HS (B) calcinata a 900°C in N₂ a diversi tempi.

A)	Dolomite SS	I _{ciclo}		II _{ciclo}		III _{ciclo}	
		k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	r
	t=0 min	0.0323	0.9837	0.0264	0.9957	0.0209	0.9922
	t=15 min	0.0337	0.9986	0.0356	0.9984	0.0350	0.9985
	t=30 min	0.0152	0.9987	0.0155	0.9985	0.0151	0.9992

B)	Dolomite HS	I _{ciclo}		II _{ciclo}		III _{ciclo}	
		k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	r
	t=0 min	0.0230	0.9958	0.0204	0.9974	0.0173	0.9952
	t=15 min	0.0113	0.9982	0.0117	0.9973	0.0115	0.9977
	t=30 min	0.0101	0.9922	0.0126	0.9973	0.0125	0.9973

Tabella 3. Costante cinetica del modello a grani (e) e coefficiente di correlazione per campioni di dolomite SS (A) e HS (B) pre-calcinati e pre-sulfidizzati a T=500°C e 600°C.

A)	Dolomite SS	I _{ciclo}		II _{ciclo}		III _{ciclo}	
		k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	R
	T=500 °C	0.0090	0.9980	0.0103	0.9986	0.0110	0.9974
	T=600 °C	0.0098	0.9957	0.0099	0.9951	0.0090	0.9973

B)	Dolomite HS	I _{ciclo}		II _{ciclo}		III _{ciclo}	
		k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	r
	T=500 °C	0.0102	0.9981	0.0084	0.9986	0.0077	0.9991
	T=600 °C	0.0090	0.9959	0.0094	0.9949	0.0083	0.9913

IV. CONCLUSIONI

Il presente lavoro ha avuto come obiettivo lo studio della *dolomite Bianchi* quale sorbente solido per la purificazione del gas di sintesi ottenuto per gassificazione del carbone. E' stato studiato l'influenza del pretrattamento termico a $T=900^{\circ}\text{C}$ in atmosfera inerte di azoto (per un tempo di 15 e 30 min) sulla capacità di cattura della CO_2 della dolomite a due diverse granulometrie (+0.4-0.6mm e +0.6-1.6mm). La dolomite pretrattata termicamente per un tempo di 15 min è stata sottoposta anche a reazione con H_2S (sulfidazione) a due diverse temperature (500 e 600°C). Le prestazioni del sorbente sono state studiate alla temperatura di carbonatazione di 600°C e pressione parziale di CO_2 di 0.7 atm.

L'efficienza del processo di adsorbimento della CO_2 da parte della *dolomite bianca* dipende fortemente dal fenomeno della sinterizzazione. Inoltre, la reazione di sulfidazione su campioni di dolomite pretrattati termicamente influenza anche l'efficienza di carbonatazione. In sintesi, i principali risultati di questo lavoro possono essere così schematizzati:

- La dolomite pretrattata termicamente per tempi lunghi presenta un area superficiale specifica maggiore rispetto alla dolomite calcinata per entrambe le granulometrie.
- La dolomite calcinata con granulometria piccola mostra un decadimento nella efficienza di conversione con il numero dei cicli maggiore della dolomite calcinata con granulometria grande dovuto al fenomeno della sinterizzazione.
- La dolomite pretrattata termicamente presenta una minore perdita di efficienza di conversione con il numero dei cicli.
- La cinetica della reazione chimica di carbonatazione della dolomite calcinata con granulometria piccola è maggiore rispetto alla dolomite calcinata con granulometria grande; il pretrattamento termico peggiora la cinetica di reazione per entrambe le granulometrie.
- La reazione di sulfidazione condotta a 500°C influenza maggiormente la capacità di cattura della CO_2 della dolomite SS rispetto alla dolomite HS, entrambe pretrattate termicamente per 15 min, mentre quando la reazione di sulfidazione viene effettuata a 600°C non si riscontrano differenze tra le due granulometrie.

V. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

[1] Calabrò A., Deiana P., Fiorini P., Girardi G., Stendardo S. (2008) 'Possible optimal configurations for the ZECOMIX high efficiency hydrogen and power plant', Energy, **33**, 952.

- [2] Romano M., Lozza G. (2009) '*Zecomix: a zero-emissions coal powerplant, based on hydro-gasification, CO₂ capture by calcium looping and semi-closed high temperature steam cycle*', Energy Procedia, **1**, 1473.
- [3] Yumura M., Furlmsky E. (1985) '*Comparison of CaO, ZnO, and Fe₂O₃ as H₂S adsorbents at high temperatures*', Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev, **24**, 1165.
- [4] Adanez J., Garcia-Labiano F., de Diego L.F., Fierro V. (1998) '*H₂S Removal in Entrained Flow Reactors by Injection of Ca-Based Sorbents at High Temperatures*', Energy & Fuels, **12**, 726.
- [5] Lin S., Harada M., Suzuki Y., Hatano H. (2004) '*Continuous experiment regarding hydrogen production by coal/CaO reaction with water vapour (I) gas products*', Fuel, **83**, 869.
- [6] Baker. E.H. (1962) '*The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmosphere*', J. Chem. Soc., 464.
- [7] Silaban A., Harrison D.P. (1995) '*High temperature capture of carbon dioxide: characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO₂(g)*', **135**, 177.
- [8] Abanades J. C. Alvarez D. (2003) '*Conversion limits in the reaction of CO₂ with Lime*', Energy & Fuels **17**, 308.
- [9] Alvarez D., Abanades J.C. (2005) '*Determination of the Critical Product Layer Thickness in the Reaction of CaO with CO₂*', Ind. Eng. Chem. Res., **44**, 5608.
- [10] Ninomiya Y., Sato A., Watkinson A.P. (1995) '*Oxidation of Calcium Sulfide in Fluidized Bed Combustion/Regeneration Condition. Proc. Int. Conf. Fluid. Bed Combust. , 13th*', 1027.
- [11] Borgwardt R.H., Roache N.F. (1984), '*Reaction of H₂S and Sulfur with Limestone Particles*', Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **23**, 742.
- [12] Fenouil L.A., Towler G.P., Lynn, S. (1994) '*Removal of H₂S from Coal Gas Using Limestone: Kinetic Considerations*'. Ind. Eng. Chem. Res. **33**, 265.
- [13]] Borgwardt, R.H. (1989), '*Sintering of nascent calcium oxide*', Chemical Engineering Science, **44**, 53.
- [14] Szechtly J., Evans J.W., Sohn, H.Y. (1976) '*Gas-Solid Reactions*', Academic Press, New York.
- [15] Sun P., Grace J.R, Lim C.J., Anthony E.J. (2008) '*Determination of intrinsic rate constants of the CaO–CO₂ reaction*', Chemical Engineering Science, **63**, 47.