



Ricerca di Sistema elettrico

Dimensionamento di un modulo ad
ossigeno con ricircolo di CO_2 per la
rigenerazione di sorbenti solidi in un
processo di *calcium looping*:
applicazione di membrane perovskitiche
per la produzione di O_2

T. Antonini, G. Antonelli, M. Creati, P.U. Foscolo, K. Gallucci



DIMENSIONAMENTO DI UN MODULO AD OSSIGENO CON RICIRCOLO DI CO₂ PER LA RIGENERAZIONE DI SORBENTI SOLIDI IN UN PROCESSO DI CALCIUM LOOPING: APPLICAZIONE DI MEMBRANE PEROVSKITICHE PER LA PRODUZIONE DI O₂

T. Antonini, G. Antonelli, M. Creati, P.U. Foscolo, K. Gallucci

Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia dell'Università de L'Aquila (DIIIIE)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia con basse emissioni di carbonio

Progetto: Polo Tecnologico del SULCIS: Tecnologie e Metodologie "Low Carbon" e Edifici a Energia Quasi Zero (nZEB)

Obiettivo: Parte A - c.1 - Materiali 'low cost' e innovativi per processi di decarbonizzazione e rigenerazione di sorbenti di CO₂

Task c.1.2 - Materiali e Processi di rigenerazione attraverso membrane perovskitiche: Dimensionamento di un modulo di rigenerazione ad ossigeno con ricircolo di CO₂ per la rigenerazione di sorbenti solidi in un processo di Calcium Looping

Responsabile del Progetto: Franca Rita Picchia, ENEA

Responsabile scientifico ENEA per il contratto con l'Università degli Studi de L'Aquila : Ing. S. Stendardo

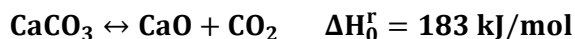
Responsabile scientifico Università de L'Aquila: Prof. P.U. Foscolo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 FASE I: TEST DI COMBUSTIONE DEL METANO CON OSSIGENO PERMEATO ATTRAVERSO UNA MEMBRANA PEROVSKITICA DI TIPO BSCF A $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	5
1.1 MATERIALI E METODI	5
1.2 RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE	9
1.2.1 <i>Test sperimentali in condizioni inerti</i>	9
1.2.2 <i>Test sperimentali in condizione di reazione (ossi-combustione del metano)</i>	10
2 FASE I: MODELLO BIDIMENSIONALE DELLA REGIONE ANULARE DI COMBUSTIONE	12
2.1 EQUAZIONI CHE GOVERNANO I FENOMENI DI PERMEAZIONE E DI COMBUSTIONE.....	12
2.2 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	16
3 FASE II: DIMENSIONAMENTO DI UN MODULO AD OSSIGENO DA INSERIRE NEL CALCINATORE DELLA PIATTAFORMA SPERIMENTALE ZECOMIX DI ENEA –CASACCIA.....	18
3.1 PREMESSA	18
3.2 BILANCI DI MATERIA E DI ENERGIA PER IL DECARBONATORE-REFORMER (REATTORE DI GIBBS)	19
3.3 SEZIONE DI CALCINAZIONE.....	22
3.4 DIMENSIONAMENTO DEL MODULO DI PERMEAZIONE DELL’OSSIGENO.....	23
3.5 CONDIZIONI FLUIDODINAMICHE DEL CALCINATORE	24
3.5.1 <i>Velocità di minima fluidizzazione, velocità terminale e condizioni utilizzate</i>	24
4 FASE III: TEST SPERIMENTALI IN CONDIZIONE AMBIENTE MEDIANTE “COLD” MODEL.....	25
4.1 RAPPORTI DI SIMILITUDINE GEOMETRICA E DINAMICA TRA IL REATTORE AD ALTA TEMPERATURA ED IL COLD MODEL.....	26
4.2 MISURA SPERIMENTALE DELLA VELOCITÀ DI MINIMA FLUIDIZZAZIONE.....	27
4.3 SPERIMENTAZIONE SUL COLD MODEL SENZA MODULO MEMBRANA NEL LETTO	29
4.3.1 <i>Confronto dei risultati sperimentali con l’espressione di Darton per la caratterizzazione delle bolle</i>	30
4.3.2 <i>Risultati e discussione</i>	31
4.4 SPERIMENTAZIONE CON IL COLD MODEL CONTENENTE IL MODULO MEMBRANA NEL LETTO	32
4.4.1 <i>Risultati e discussione</i>	33
5 CONCLUSIONI.....	35
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	36
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	36

Sommario

I temi sviluppati nell'ambito del presente contratto di ricerca tra l'ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia dell'Università dell'Aquila (DIIIIE) riguardano lo studio sperimentale e modellistico e il dimensionamento di un reattore a letto fluidizzato per la calcinazione di carbonato di calcio nell'ambito di un ciclo "Calcium Looping" (CaL):



Il ciclo in questione riguarda la decarbonatazione di syngas mediante ossido di calcio, utilizzato come sorbente solido dell'anidride carbonica (CO_2) attraverso la reazione inversa di quella rappresentata sopra, e l'impianto di riferimento è quello dell'infrastruttura di ricerca ZECOMIX di ENEA - Casaccia. La calcinazione del sorbente carbonatato consente di operare in ciclo chiuso. Le innovazioni oggetto dello studio sono: la calcinazione in ambiente gassoso costituito dalla CO_2 ricircolata ed il processo di ossi-combustione del metano (necessario per fornire il fabbisogno energetico alla reazione endotermica di calcinazione) realizzato mediante utilizzo di membrane a trasporto ionico per la separazione di O_2 dall'aria. Queste modalità consentono, da una parte, di evitare l'utilizzo di vapor d'acqua (e il consumo di energia ad esso associato) e, dall'altra, di utilizzare aria come fonte di ossigeno, senza peraltro inquinare con azoto la corrente di CO_2 prodotta. In definitiva, le condizioni operative proposte mirano a ridurre i costi, i consumi energetici e la complessità del ciclo CaL, in particolare per quanto riguarda la rigenerazione ciclica del sorbente.

L'applicazione delle membrane perovskitiche al trasporto ionico dell'ossigeno per la combustione del metano in ambiente inerte (elio, He) è fondato sugli studi di permeabilità dell'ossigeno condotti a livello sperimentale e modellistico nelle precedenti annualità. Questo processo di separazione dall'aria dell'ossigeno da utilizzare per la rigenerazione del sorbente nella tecnologia CaL viene qui proposto per la prima volta, con riferimento all'Infrastruttura di Ricerca ZECOMIX. Dagli studi sperimentali condotti, una membrana tubolare di tipo BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) consente di ottenere a 900 °C ed in condizioni inerti, flussi di permeazione interessanti, dell'ordine di 3 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$. La presenza di un combustibile (metano) nel lato permeato del modulo a membrana aumenta l'efficienza di separazione dell'ossigeno: l'effetto combinato dovuto all'aumento di temperatura ed al consumo di comburente produce un incremento di permeabilità fino al 30 %.

I risultati tecnico-scientifici riportati in questo documento saranno divisi in tre fasi:

- **FASE I:** Permeazione dell'ossigeno ad alta temperatura attraverso la membrana perovskitica di tipo BSCF, in presenza della reazione di ossi-combustione del metano in ambiente He: studio sperimentale e modellistico;
- **FASE II:** Dimensionamento del reattore di calcinazione: stima della portata di ossigeno e, quindi, della superficie globale di membrana da prevedere per soddisfare il fabbisogno di energia termica del reattore ad alta temperatura;
- **FASE III:** Test sperimentali in condizioni ambiente mediante "cold" model del calcinatore: valutazione della qualità della fluidizzazione per il dimensionamento ottimale del reattore di calcinazione.

1 Fase I: Test di combustione del metano con ossigeno permeato attraverso una membrana perovskitica di tipo BSCF a $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

1.1 Materiali e metodi

L'applicazione delle membrane perovskitiche nell'ambito dei processi di ossi-combustione per la tecnologia *Calcium Looping*, viene qui proposta e studiata in riferimento all'infrastruttura di Ricerca ZECOMIX di ENEA-Casaccia.

Lo studio sperimentale riguarda il processo di separazione dell'ossigeno dall'aria, ad alta temperatura ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$), pressione atmosferica, in presenza di un combustibile (CH_4) lato permeato.

Per questa attività si utilizza l'impianto da banco (Figura 1) progettato e realizzato nell'annualità precedente [1], composto dal modulo ITM (*Ion Transport Membrane*) i cui componenti sono riportati in Tabella 1 e dalla parte analitica e strumentale: gas cromatografi, *mass flow controllers* e sensore di umidità SHT21. Per questa nuova applicazione, il modulo ITM è stato modificato inserendo una seconda termocoppia di tipo K (1 mm di diametro esterno) nel lato permeato, tra il tubo di allumina esterno (5) ed il capillare interno (4), al fine di registrare l'incremento di temperatura dovuto alla reazione esotermica di combustione del metano. La termocoppia percorre tutta la lunghezza del tubo di allumina esterno (5) e la giunzione è collocata 1 cm al di sotto della membrana, dove il metano brucia con l'ossigeno permeato. Una seconda termocoppia di tipo K (diametro esterno = 3 mm) è inserita lato *shell*, come nella configurazione descritta nel precedente rapporto tecnico [1].

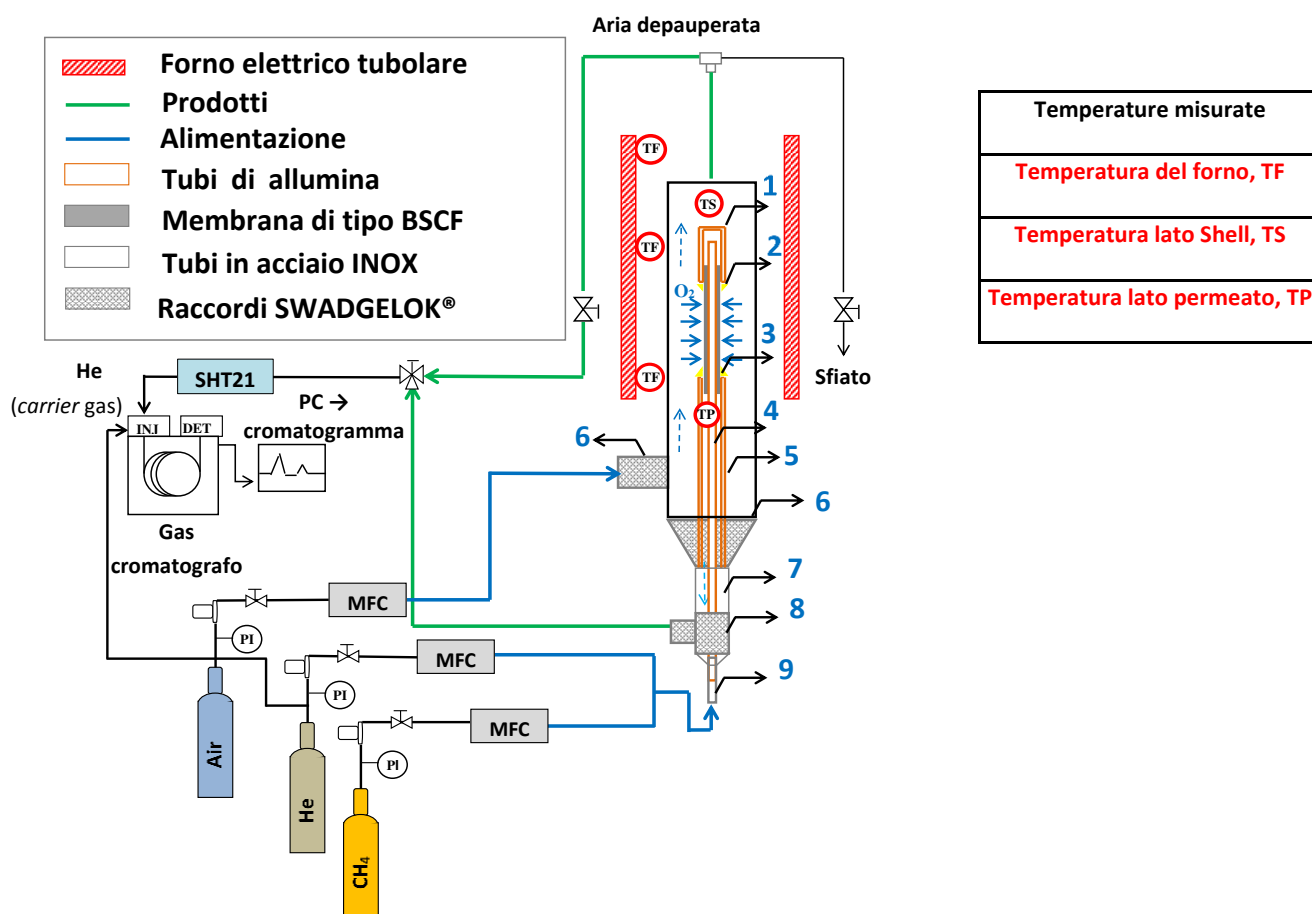


Figura 1. Layout dell'impianto da banco per le misure di permeazione dell'ossigeno attraverso membrane perovskitiche a trasporto ionico, ad alta temperatura ($850\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), pressione atmosferica e utilizzo dell'aria come fonte di ossigeno

Tabella 1. Componenti del modulo membrana (in riferimento alla Figura 1)

1	Testa Al_2O_3 99.7 % ($L_1=20$ mm, $\text{OD}_1=6$ mm, $\text{ID}_1=4$ mm)
2	Sistema di tenuta (Pasta d'oro MaTeck +Pasta di vetro Schott 8252)
3	Membrana capillare BSCF ($L_3=60$ mm, $\text{OD}_3=3.5$ mm, $t_3=0.35$ mm)
4	Capillare Al_2O_3 99.7 % ($L_4=600$ mm, $\text{OD}_4=1.6$ mm, $\text{ID}_4=1$ mm)
5	Fondo Al_2O_3 99.7 % ($L_5=400$ mm, $\text{OD}_5=6$ mm, $\text{ID}_5=4$ mm)
6	Tubo di acciaio inossidabile (Sede fondo Al_2O_3)
7	Raccordo a "T" (uscita del permeato)
8	Tubo di acciaio inossidabile (Sede capillare Al_2O_3)

Test sperimentali di permeazione dell'ossigeno in presenza di un combustibile lato permeato, sono stati condotti secondo le condizioni operative riportate in Tabella 2 e con la membrana perovskitica di tipo BSCF aventi le caratteristiche descritte in Tabella 3. La membrana tubolare utilizzata in questo lavoro (Figura 2), è stata fornita gratuitamente dall'Istituto fiammingo di ricerca tecnologica VITO (Belgio) [2].

**Figura 2. Membrana tubolare di tipo BSCF****Tabella 2. Condizioni operative per i test di ossi – combustione del metano**

TF [°C]	900
Aria in ingresso lato shell [Sml/min]	1100
CH_4 in ingresso lato alimentazione [Sml/min]	65 - 200
He in ingresso lato alimentazione [Sml/min]	305 - 513

Tabella 3. Caratteristiche geometriche della membrana perovskitica di tipo BSCF utilizzata nei test di ossi-combustione del metano [2]

BSCF		
Spessore (t)	mm	0.35
Diametro sterno (d_0)	mm	3.50
Lunghezza totale (L_t)	mm	60
Lunghezza effettiva (L)	mm	34
Diametro medio (d_m)	mm	3.14
Superficie effettiva di permeazione (A_m)	cm^2	3.35

Nella procedura sperimentale, i campioni gassosi sono stati analizzati con due gas cromatografi (DANI 86.10 e DANI MONOCOLUMN), con rilevatore a conducibilità termica, TCD, ed utilizzo di He come gas *carrier*. I due gas cromatografi operano con due distinte colonne impaccate, opportunamente scelte per l'analisi in condizioni inerti o riducenti condotte con il modulo ITM. Il TCD è un rilevatore aspecifico che mette a

confronto la conducibilità termica di due flussi gassosi: il gas *carrier* puro (riferimento) ed il campione. Le variazioni di conducibilità termica vengono rilevate come variazioni della resistenza elettrica e come tali vengono acquisite.

Nell'analisi cromatografica, si utilizza per la separazione di O₂ e N₂, una colonna di separazione impaccata MOLECULAR SIEVE 5A avente le seguenti caratteristiche: 60/80 mesh, lunga 6 ft, 1/8" diametro esterno in grado di rilevare le concentrazioni dei gas permanenti in He con le condizioni di analisi riportate in Tabella 4. Gli altri prodotti (CH₄, CO, CO₂) vengono, invece, rilevati con una colonna di separazione micro – impaccata SHINCARBON ST con le seguenti caratteristiche: 100/120 mesh, 1/16 diametro esterno, lunga 2 metri, le cui condizioni per la separazione dei componenti di interesse sono riportate in Tabella 4. Il vapor d'acqua prodotto dalla reazione di combustione è analizzato con un sensore di umidità SHT21, che registra per ogni condizione operativa temperatura e umidità del campione. L'affidabilità di quest'ultima misura è certamente inferiore a quelle cromatografiche, pertanto nei calcoli che seguono relativi alla composizione del gas a valle della membrana, si è preferito determinare il contenuto di H₂O attraverso relazioni di bilancio molare sul singolo test sperimentale.

Tabella 4. Condizioni di analisi per la separazione dei componenti gassosi con le colonne impaccate MOLECULAR SIEVE 5A e SHINCARBON ST

	<i>GC DANİ 86.10 MOLECULAR SİVE 5A</i>	<i>GC DANİ MONOCOLUM SHINCARBON ST</i>
T forno	80 °C	40 °C (2 min) 25 °C/min fino a 150 °C
T detector	200 °C	200 °C
Corrente detector	150 mA	150 mA
Carrier gas	50 °C	100 °C
Flusso He	30 ml/min	15 ml/min
Portata campionata	3.5 Nl/h	3.5 Nl/h

L'analisi gas - cromatografica, oltre a valutare il flusso di ossigeno permeato attraverso la membrana BSCF, consente di verificare il successo nell'assemblaggio del modulo e quindi le eventuali perdite nel sistema di tenuta.

Prima di procedere ai test sperimentali, si effettua la taratura dei due gas – cromatografi utilizzando otto miscele di gas standard (Tabella 5) aventi le concentrazioni volumetriche dei componenti nel range di quelle attesi dal processo di separazione di O₂. Le prime tre miscele costituite da solo O₂ e N₂ in He sono state utilizzate per la taratura dello strumento GC DANİ 86.10 che lavora con la *molecular sieve* 5A, le restanti miscele più complesse sono state impiegate per la taratura del secondo gas-cromatografo (Dani Monocolumn).

Tabella 5. Composizione delle miscele di gas standard utilizzate per la taratura dei due gas-cromatografi

	O ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	He
MIX 1	1	4	0	0	0	resto
MIX 2	10	40	0	0	0	resto
MIX 3	1	1	1	1	1	resto
MIX 4	4	10	1	3	10	resto
MIX 5	15	30	0	3.5	10	resto
MIX 6	0	25	0	0	75	0
MIX 7	0	50	0	0	50	0
MIX 8	2	5	10	15	15	resto

Con il software SEPU 3010 si registrano le aree dei picchi (Figura 3 – 4) ripetendo l'operazione almeno tre volte; secondo il metodo ESTD (standard esterno), si costruiscono le rette di taratura per i componenti coinvolti nel processo, correlando le aree dei picchi (valori mediati) con le loro concentrazioni note (Figura 5).

Si riportano due esempi di separazione ottenuti con il MIX 2 per O₂ e N₂ (Figura 3) e MIX 4 per CO, CH₄, CO₂ (Figura 4).

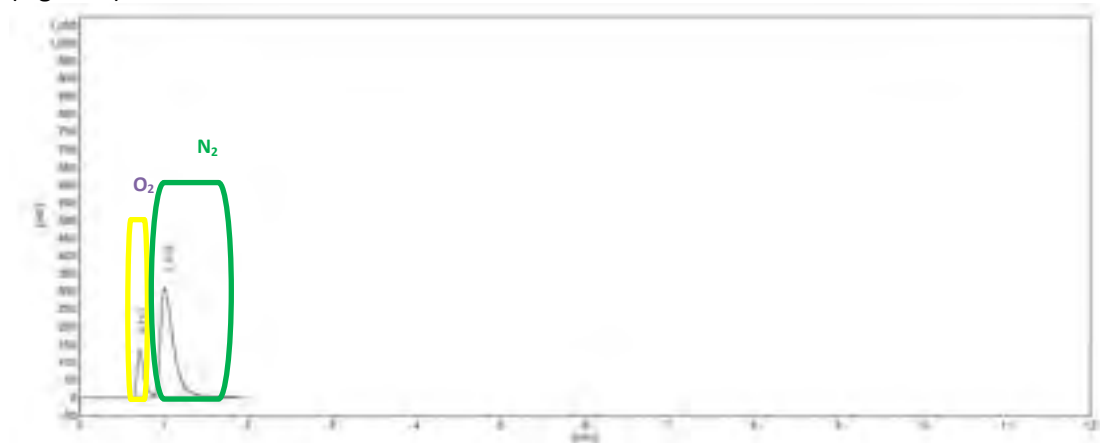


Figura 3. Cromatogramma 1 – separazione di O₂ e N₂ della miscela standard 2 utilizzando la colonna impaccata MOLECULAR SIEVE 5A secondo le condizioni riassunte in Tabella 4

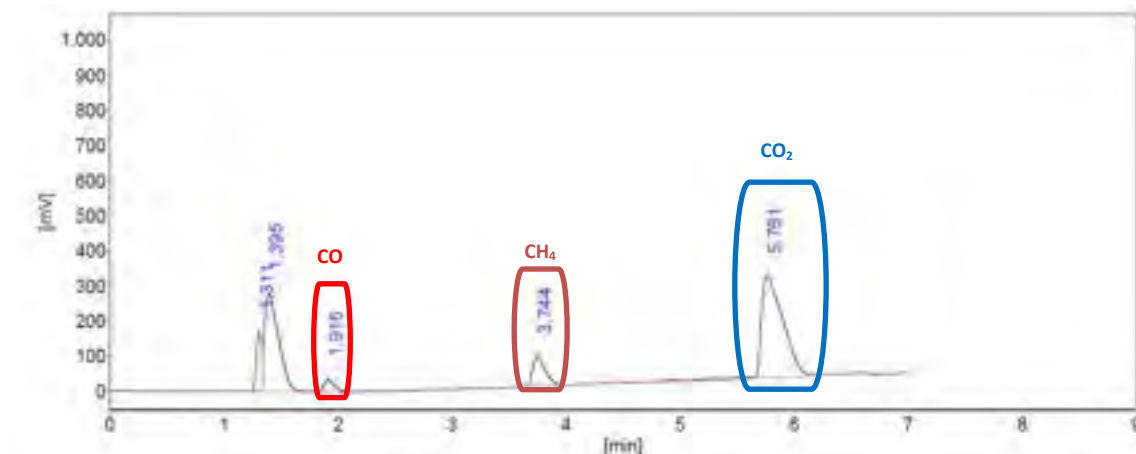
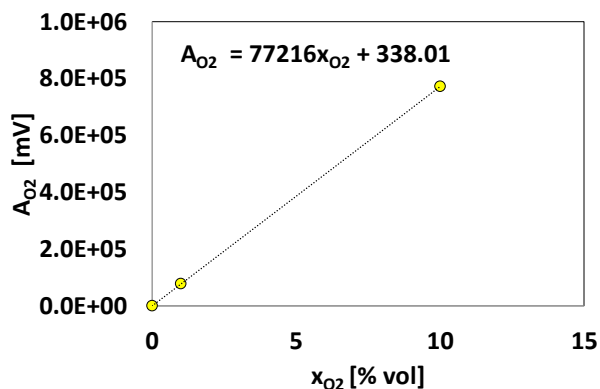
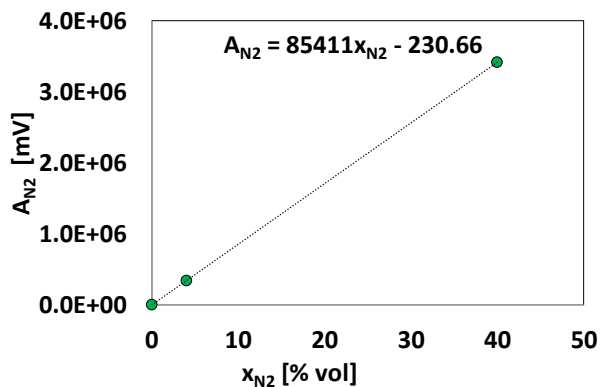


Figura 4. Cromatogramma 2 – separazione di CO, CH₄ e CO₂ della miscela standard 4 utilizzando la colonna micro-impaccata SHINCARBON ST secondo le condizioni riassunte in Tabella 4

(a) OSSIGENO



(b) AZOTO



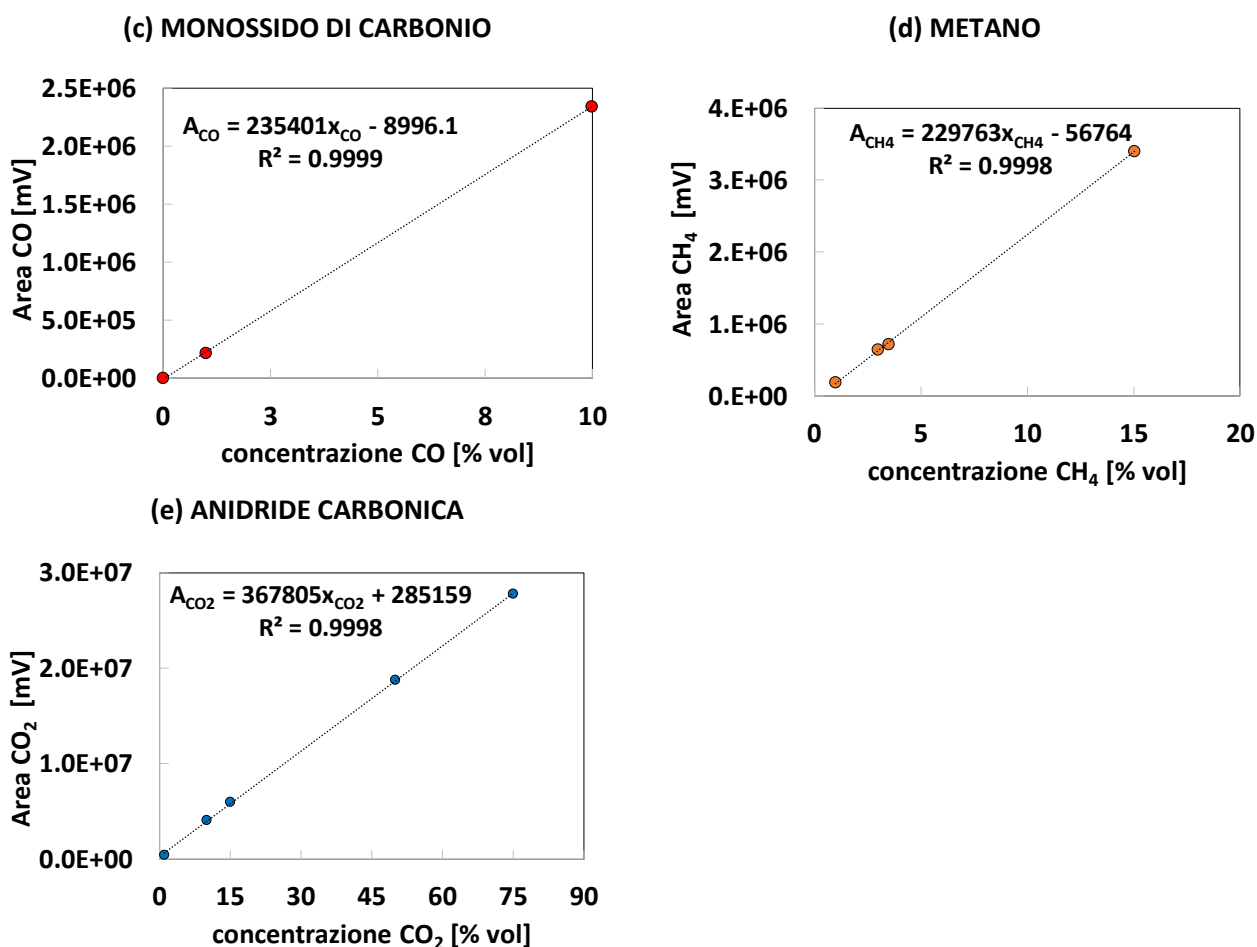


Figura 5. Rette di taratura per i componenti gassosi coinvolti nel processo di ossi – combustione nel metano: O₂, N₂, CO, CH₄ e CO₂

Dopo la taratura dei due gas cromatografi, si procede ai test sperimentali di ossi - combustione del metano ad alta temperatura, in ambiente He. Per ogni portata di inerte inviata nel modulo ITM, le aree dei picchi vengono registrate per 30 minuti circa fino alla loro stabilizzazione. Per ogni condizioni operativa, si ripete l'acquisizione delle aree per almeno tre volte. Il valore finale dell'area sarà la media dei valori registrati. Nella procedura sperimentale si invia inizialmente solo elio (condizione inerte), registrando la temperatura lato permeato TP e lato *shell* TS; una volta che si stabilizza la TP si invia metano secondo le condizioni operative riportate in Tabella 2.

1.2 Risultati sperimentali e discussione

1.2.1 Test sperimentali in condizioni inerti

Il successo nell'assemblaggio del modulo si verifica inviando solo He nell'alimentazione ed aria lato *shell* fissa a 1100 Sml/min. In Tabella 6 si riporta la permeabilità sperimentale della membrana BSCF in condizioni inerti. In ciascun test si verifica l'assenza di azoto nel lato permeato, attraverso l'analisi gas – cromatografica.

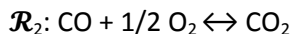
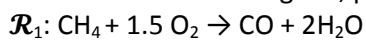
Tabella 6. Test di permeazione di O₂ con la membrana BSCF in condizioni inerti a T = 900 °C

N _{He} [mmol/min]	J _{O2} [μmol/cm ² /min]	TP [°C]	TS [°C]
12.5	2.40	888	909
16.7	2.64		
20.9	2.66		

Come è ben noto dai precedenti studi [1], l'incremento di permeabilità in queste condizioni dipende solo dal gas di *sweep* (He). Un suo aumento determina un incremento di permeabilità dovuto alla diminuzione della pressione parziale dell'ossigeno nel lato permeato della membrana.

1.2.2 Test sperimentali in condizione di reazione (ossi-combustione del metano)

La combustione completa del metano, produce anidride carbonica e acqua, mentre in difetto di ossigeno possono avvenire numerose reazioni conducendo a diversi prodotti, tra i quali, il monossido di carbonio. Nei test sperimentali di combustione del metano con O₂ fornito dalla membrana ceramica di tipo BSCF si lavora in difetto di ossigeno, pertanto il processo può essere descritto dalle seguenti reazioni:



Le condizioni operative utilizzate nella sperimentazione del sistema ITM in ambiente riducente sono riportate in Tabella 7. La portata molare di CH₄ varia da 2.7 a 8.2 mmol/min per ogni portata di inerte fissata (da 12 a 20 mmol/min).

Tabella 7. Condizioni operative per i test di ossi – combustione del metano a 900 °C con la membrana BSCF

TEST	Lato permeato		
	N _{He} ⁱⁿ [mmol/min]	N _{CH₄} ⁱⁿ [mmol/min]	y _{CH₄} ⁱⁿ [% mol]
1-a	12.5	2.72	17.8
1-b		5.39	30.0
1-c		8.23	39.5
2-a	16.7	2.72	14.0
2-b		5.39	24.4
2-c		8.23	33.0
3-a	20.9	2.72	11.5
3-b		5.39	20.5
3-c		8.23	28.2

Con i due gas – cromatografi si misurano le concentrazioni dei prodotti di reazione ed i loro valori si riportano in Tabella 8. Per ogni test, si nota che l'ossigeno separato dalla membrana si consuma completamente lato permeato.

Tabella 8. Concentrazioni in uscita di CH₄, CO e CO₂ ottenuti con il metodo ESTD gas-cromatografico e concentrazione di H₂O misurata con il sensore di umidità SHT21

y _{CH₄} ^{out,exp} [% vol]	y _{CO} ^{out,exp} [%vol]	y _{CO₂} ^{out,exp} [%vol]	y _{H₂O} ^{out,exp} [ppmv]
15.55	0.61	2.09	14274
27.20	1.37	1.26	13668
36.30	1.77	1.17	8469
11.05	3.31	0.75	5928
21.40	4.00	0.11	1385
29.98	3.27	0.07	842
7.87	4.33	0.10	765
17.89	3.48	0.01	765
25.45	2.77	0.04	695

Con il metodo standard esterno, ed in presenza di uno stesso *carrier* di riferimento per il modulo e per i due gas cromatografi, non si riesce a quantificare in modo diretto il numero di moli in uscita e quindi le portate

molari dei singoli componenti coinvolti nel processo. A partire dalle concentrazioni volumetriche ottenute con i due gas – cromatografi (Tabella 8), è necessario, quindi, scrivere un sistema di equazioni per il calcolo di sei incognite:

1. Portata molare totale in uscita, $N_{\text{tot}}^{\text{out}}$;
2. Portate molare di metano in uscita, $N_{\text{CH}_4}^{\text{out}}$;
3. Portate molare di monossido di carbonio in uscita, $N_{\text{CO}}^{\text{out}}$;
4. Portate molare di anidride carbonica in uscita, $N_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$;
5. Portata molare di ossigeno in ingresso, $N_{\text{O}_2}^{\text{in}}$;
6. Portata molare di acqua in uscita, $N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}}$.

I bilanci di materia effettuati e le condizioni imposte sono:

$$N_{\text{tot}}^{\text{out}} = N_{\text{CH}_4}^{\text{in}} + N_{\text{He}}^{\text{in}} + 2 \cdot (N_{\text{CH}_4}^{\text{in}} - N_{\text{CH}_4}^{\text{out}}) \quad (1)$$

$$N_{\text{CH}_4}^{\text{in}} = N_{\text{CH}_4}^{\text{out}} + N_{\text{CO}}^{\text{out}} + N_{\text{CO}_2}^{\text{out}} \quad (2)$$

$$N_{\text{O}_2}^{\text{in}} = \frac{1}{2} N_{\text{CO}}^{\text{out}} + N_{\text{CO}_2}^{\text{out}} + (N_{\text{CH}_4}^{\text{in}} - N_{\text{CH}_4}^{\text{out}}) \quad (3)$$

$$\frac{1}{2} N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} = N_{\text{CH}_4}^{\text{in}} - N_{\text{CH}_4}^{\text{out}} \quad (4)$$

$$\frac{N_{\text{CO}}^{\text{out}}}{N_{\text{CO}_2}^{\text{out}}} = \frac{y_{\text{CO}}^{\text{out,exp}}}{y_{\text{CO}_2}^{\text{out,exp}}} \quad (5)$$

$$\frac{N_{\text{CH}_4}^{\text{out}}}{N_{\text{tot}}^{\text{out}}} = y_{\text{CH}_4}^{\text{out,exp}} \quad (6)$$

Il flusso di ossigeno sperimentale in condizioni riducenti è calcolato con la seguente formula:

$$J_{\text{O}_2} = \frac{\left(\frac{1}{2} N_{\text{CO}}^{\text{out}} + N_{\text{CO}_2}^{\text{out}} + \frac{1}{2} N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}}\right)}{A_m} \quad (7)$$

Dove $\frac{1}{2} N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} = N_{\text{CH}_4}^{\text{in}} - N_{\text{CH}_4}^{\text{out}}$ considerata la stechiometrica della reazione $\mathcal{R}_1$ e A_m è la superficie effettiva di permeazione attraverso la membrana BSCF:

$$A_m = \pi \cdot d_m \cdot L; \quad d_m = \frac{2 \cdot t}{\ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)} \quad (8)$$

In Figura 6 e 7 si riporta l'andamento delle temperature registrate in condizioni inerti e di reazioni con il PICO data logger ad 8 canali. I test di separazione dell'ossigeno, in presenza del combustibile (metano), sono stati condotti inviando sempre inerte (He) prima del gas combustibile. Le aree sono state a sua volta registrate quando la TP si manteneva circa costante nel tempo (tratto orizzontale in Figura 6 – 7).

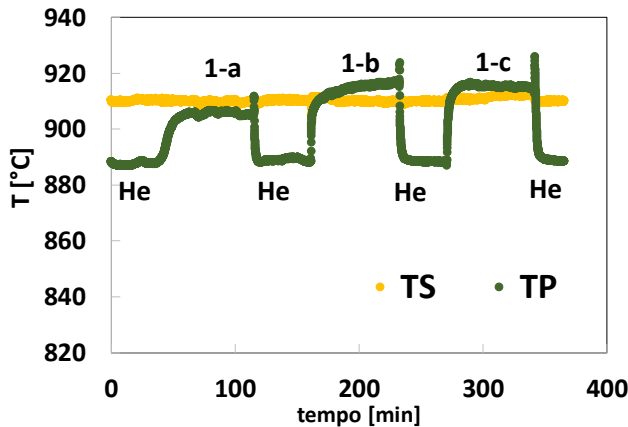


Figura 6. Temperature misurate, TP e TS in condizioni inerti e di reazione (test 1: He = 12.5 mmol/min)

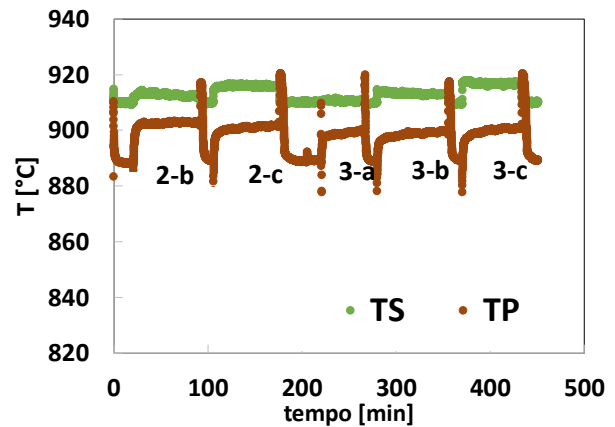


Figura 7. Temperature misurate, TP e TS in condizioni inerti e di reazione (test 2,3: He = 16.7, 20.9 mmol/min)

In Tabella 9 si riportano i risultati sperimentali ottenuti dalla risoluzione dei bilanci di materia (Eq. 1 – 6) a partire dalle concentrazioni sperimentali misurate con i due gas cromatografi (Tabella 8).

Tabella 9. Risultati sperimentali in presenza della reazione lato permeato

TEST	$N_{\text{tot}}^{\text{out}}$ [mol/min]	$N_{\text{CH}_4}^{\text{out}}$ [mmol/min]	$N_{\text{CO}}^{\text{out}}$ [mmol/min]	$N_{\text{CO}_2}^{\text{out}}$ [mmol/min]	$N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}}$ [mmol/min]	J_{O_2} [$\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$]	X_{CH_4} %	TP [°C]
1-a	15.76	2.45	0.061	0.211	0.54	2.55	10.0	905
1-b	18.56	5.05	0.18	0.162	0.68	2.94	6.30	914
1-c	21.32	7.82	0.24	0.162	0.82	3.45	4.90	916
2-a	20.39	2.25	0.38	0.087	0.94	3.72	17.4	918
2-b	23.04	4.93	0.45	0.012	0.92	3.45	8.50	915
2-c	25.89	7.76	0.45	0.0097	0.93	3.48	5.70	901
3-a	25.18	1.98	0.72	0.017	1.48	5.57	27.3	898
3-b	27.36	4.89	0.49	0.0014	0.99	3.70	9.30	899
3-c	30.26	7.70	0.52	0.008	1.05	3.94	6.40	899

Operando in difetto di ossigeno, con una portata di He pari a 12.5 mmol/min, si nota che all'aumentare della portata di metano alimentato la permeabilità aumenta e si forma, oltre alla CO_2 , anche monossido di carbonio che cresce man mano che aumenta il combustibile lato permeato.

In questo test è ben evidente come l'incremento di permeabilità è combinato ad un aumento di temperatura lato permeato, che subisce un massimo incremento di 28 °C rispetto alle condizioni inerti.

Comportamento inverso si osserva per i test 2 e 3. Maggiore è la portata di He, più grande è quella dell'ossigeno che permea attraverso la membrana.

Man mano che aumenta la portata di metano in alimentazione, a parità di quella dell'elio, la concentrazione di monossido di carbonio supera quella dell'anidride carbonica. Anche la concentrazione del vapor d'acqua segue l'andamento della CO_2 : maggiore è la portata di He a parità di metano alimentato, più bassa è la concentrazione del vapor d'acqua.

Per il test 3, si nota come la permeabilità aumenta rispetto ai test 1 e 2, ma la temperatura si mantiene costante all'aumentare del combustibile. Questo potrebbe essere associato all'effetto di diluizione dell'inerte con riferimento alla reazione di ossi-combustione del metano.

Inoltre, operando in difetto di ossigeno, per ogni portata di He investigata la conversione del metano diminuisce all'aumentare del combustibile.

2 Fase I: Modello bidimensionale della regione anulare di combustione

2.1 Equazioni che governano i fenomeni di permeazione e di combustione

Per interpretare i risultati sperimentali ottenuti con il modulo ITM, descritto nel precedente capitolo, è stato sviluppato ed integrato un modello bidimensionale della regione cilindrica interna alla membrana tubolare BSCF, quella dove l'ossigeno permea e contemporaneamente reagisce con il metano.

La regione anulare di interesse per lo sviluppo del modello (Figura 8) è compresa tra due tubi coassiali di raggio esterno 1.4 mm (3 - membrana perovskitica di tipo BSCF) ed interno 0.8 mm (4 - capillare in cui scorre il gas di sweep, CH_4 + inerte).

Il modello cinetico [3,4] scelto per descrivere la reazione di combustione tra ossigeno e metano nel sistema ITM – BSCF è descritto in Tabella 10. La prima reazione è la combustione parziale del metano, con formazione di CO e H_2O , la seconda e terza reazione riguarda la combustione del CO a CO_2 sia nella fase diretta che inversa.

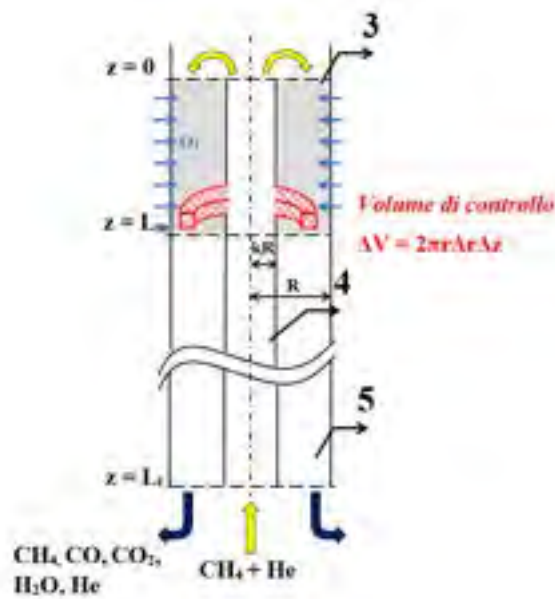


Figura 8. Regione anulare tra due tubi coassiali (membrana e capillare) in cui l'ossigeno permea e reagisce con il metano. Dettaglio del volume di controllo del toro circolare su cui si sviluppa il modello 2D

Tabella 10. Meccanismo di combustione multi step di Westbrook e Dryer [3,4] con relativi dati cinetici (unità in cm, s, cal e mol)

Meccanismo di reazione	Fattore pre-esponenziale, A	Energia di attivazione, E _a	Ordine di reazione
$\mathcal{R}_1: \text{CH}_4 + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$1.59 \cdot 10^{13}$	$47.8 \cdot 10^3$	$[\text{CH}_4]^{0.7}[\text{O}_2]^{0.8}$
$\mathcal{R}_2: \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$3.98 \cdot 10^{14}$	$40.7 \cdot 10^3$	$[\text{CO}][\text{O}_2]^{0.25}[\text{H}_2\text{O}]^{0.5}$
$\mathcal{R}_{2r}: \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$5.0 \cdot 10^8$	$40.7 \cdot 10^3$	$[\text{CO}_2]$

Si considera il sistema modulo membrana in regime stazionario e si scelgono le coordinate cilindriche (asse del reattore e raggio trasversale), nella direzione del moto ed in direzione radiale per scrivere i bilanci molari per ciascun componente (metano, ossigeno, monossido di carbonio, acqua, anidride carbonica e gas inerte – elio) ed il bilancio di energia.

Si calcola il numero di Reynolds nella regione anulare che ha un diametro idraulico D_h pari a 1.2 mm con una sezione di 4.14 mm^2 . Considerando la portata massima di gas alimentato ($\text{He} + \text{CH}_4$), e le proprietà del fluido (He) a 900°C ($\rho_{\text{He}} = 0.0415 \text{ kg/m}^3$, $\mu_{\text{He}} = 5.17 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$), il numero di Reynolds calcolato è:

$$\text{Re} = \frac{\rho_{\text{He}} \cdot v_g \cdot D_h}{\mu_{\text{He}}} \approx 11 \quad (9)$$

Il flusso anulare è, quindi, di tipo laminare. Nell'ipotesi di fluido incompressibile (piccole variazioni di temperatura, pressione e numero di moli), la velocità è una funzione parabolica che varia solo con r e, nel caso di una regione anulare è data dalla seguente espressione [5]:

$$v_z(kR \leq r \leq R) = \frac{(P_0 - P_L) \cdot R^2}{4\mu L} \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 - \frac{1 - k^2}{\ln\left(\frac{1}{k}\right)} \ln\left(\frac{R}{r}\right) \right] \quad (10)$$

L'Equazione (10) esprime la distribuzione delle velocità per un fluido incompressibile all'interno di una regione anulare tra due cilindri coassiali di raggio interno kR ed esterno R come rappresentato in Figura 8. Introducendo l'espressione della portata volumetrica, Q , si esplicita la variazione di pressione, $P_0 - P_L$ da sostituire nell'equazione (10) e si ottiene l'espressione finale del profilo di velocità per un fluido che scorre in una regione anulare, in condizione di regime laminare:

$$v_z(kR \leq r \leq R) = \frac{2 \cdot Q}{\pi \cdot R^2} \cdot \frac{\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 - \frac{1 - k^2}{\ln\left(\frac{1}{k}\right)} \ln\left(\frac{R}{r}\right) \right]}{1 - k^4 - \frac{(1 - k^2)^2}{\ln\left(\frac{1}{k}\right)}} \quad (11)$$

Per scrivere il bilancio molare sul componente i -esimo coinvolto nel processo di ossi – combustione del metano, si sceglie un volume di controllo, piccolo a piacere, del toro a sezione circolare come riportato in Figura 8:

$$\Delta V = 2\pi r \Delta r \Delta z \quad (12)$$

Nello stato stazionario, il bilancio di materia è:

$$[\text{entrante} - \text{uscente}] (\text{convettivo lungo } z, \text{ attraverso la superficie } 2\pi r \Delta r) + [\text{entrante} - \text{uscente}] (\text{diffusivo lungo } r, \text{ attraverso la superficie } 2\pi r \Delta z) + \text{velocità di reazione in } \Delta V = 0 \quad (13)$$

Il flusso diffusivo radiale è J_{ir} [= mol/m²/s], mentre il flusso convettivo molare (dovuto al moto d'insieme) lungo z è $v_z \cdot C_i$ [= mol/m²/s], con v_z funzione di r .

Esplicitando i termini nell'espressione (13), si scrive:

$$v_z \cdot C_i \cdot 2\pi r \Delta r]_z - v_z \cdot C_i \cdot 2\pi r \Delta r]_{z+\Delta z} + J_{ir} \cdot 2\pi r \Delta z]_r - J_{ir} \cdot 2\pi r \Delta z]_{r+\Delta r} + \mathcal{R}_i \cdot 2\pi r \Delta r \Delta z = 0 \quad (14)$$

Dividendo per $2\pi r \Delta r \Delta z$ e facendo il limite per $\Delta r \rightarrow 0$, $\Delta z \rightarrow 0$ si ottiene:

$$-\frac{\partial(v_z \cdot C_i)}{\partial z} - \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial(r \cdot J_{ir})}{\partial r} + \mathcal{R}_i = 0 \quad (15)$$

dove il pedice di $\mathcal{R}$ questa volta indica il componente i -esimo che si produce o che scompare, non la reazione come in precedenza.

Per la legge di Fick, definita la diffusività del componente i -esimo nel mezzo di reazione, D_i , il flusso diffusivo si esprime con la seguente relazione:

$$J_{ir} = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \quad (16)$$

Sostituendo l'espressione (16) in (15) si ottiene l'espressione finale del bilancio di materia:

$$\frac{\partial(v_z \cdot C_i)}{\partial z} - D_i \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \right] - \mathcal{R}_i = 0 \quad (17)$$

Definiti i componenti (reagenti/prodotti) delle reazioni $\mathcal{R}_1$, $\mathcal{R}_2$ e $\mathcal{R}_{2r}$ con la seguente simbologia: A = CH₄; B = O₂; C = CO; D = H₂O; E = CO₂, si esprimono le velocità di reazione da sostituire nell'espressione (17):

$$\text{Metano: } \mathcal{R}_A = -\mathcal{R}_1$$

$$\text{Ossigeno: } \mathcal{R}_B = -1.5 \mathcal{R}_1 - 0.5 \mathcal{R}_2 + 0.5 \mathcal{R}_{2r}$$

$$\text{Monossido di carbonio: } \mathcal{R}_C = \mathcal{R}_1 - \mathcal{R}_2 + \mathcal{R}_{2r}$$

$$\text{Acqua: } \mathcal{R}_D = 2 \mathcal{R}_1$$

$$\text{Anidride carbonica: } \mathcal{R}_E = \mathcal{R}_2 - \mathcal{R}_{2r}$$

così il sistema di equazioni alle derivate parziali da risolvere per il bilancio di materia diventa:

$$\frac{\partial(v_z \cdot C_A)}{\partial z} - D_A \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right] + \mathcal{R}_1 = 0 \quad (17a)$$

$$\frac{\partial(v_z \cdot C_B)}{\partial z} - D_B \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r \cdot \frac{\partial C_B}{\partial r} \right) \right] + 1.5 \mathcal{R}_1 + 0.5 \mathcal{R}_2 - 0.5 \mathcal{R}_{2r} = 0 \quad (17b)$$

$$\frac{\partial(v_z \cdot C_C)}{\partial z} - D_C \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r \cdot \frac{\partial C_C}{\partial r} \right) \right] - \mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2 - \mathcal{R}_{2r} = 0 \quad (17c)$$

$$\frac{\partial(v_z \cdot C_D)}{\partial z} - D_D \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r \cdot \frac{\partial C_D}{\partial r} \right) \right] - 2\mathcal{R}_1 = 0 \quad (17d)$$

$$\frac{\partial(v_z \cdot C_E)}{\partial z} - D_E \cdot \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r \cdot \frac{\partial C_E}{\partial r} \right) \right] - \mathcal{R}_2 + \mathcal{R}_{2r} = 0 \quad (17e)$$

Per l'He vale la seguente relazione:

$$C_{He} + \sum_{i=A}^E C_i = \frac{P}{R \cdot T} \quad (18)$$

Condizioni al contorno:

$z = 0$: $C_A = C_{A0}$; $C_B = 0$; $C_C = 0$; $C_D = 0$; $C_E = 0$

$$\begin{aligned} r = kR: \quad \frac{dC_A}{dr} = 0; \quad \frac{dC_B}{dr} = 0; \quad \frac{dC_C}{dr} = 0; \quad \frac{dC_D}{dr} = 0; \quad \frac{dC_E}{dr} = 0 \\ r = R: \quad \frac{dC_A}{dr} = \frac{dC_C}{dr} = \frac{dC_D}{dr} = \frac{dC_E}{dr} = 0; \quad \begin{cases} D_B \frac{dC_B}{dr} \cdot 2 \cdot \pi \cdot R = J_{O_2} \cdot \pi \cdot d_m & \text{se } 0 < z < L_m \\ \frac{dC_B}{dr} = 0 & \text{se } L_m < z < L_t \end{cases} \end{aligned} \quad (19)$$

Dove J_{O_2} è il flusso di permeazione dell'ossigeno attraverso una membrana tubolare di tipo perovskitico [6].

$$J_{O_2} = \frac{[k_r \cdot (R \cdot T)^{0.5} \cdot (C_{O_2}^{air 0.5} - C_{O_2}^{II 0.5})]}{\left[\frac{2 \cdot t \cdot k_f \cdot R \cdot T}{D_V} (C_{O_2}^{air} \cdot C_{O_2}^{II})^{0.5} + \frac{d_m \cdot (R \cdot T)^{0.5}}{(d_{i0})} \cdot (C_{O_2}^{II})^{0.5} + \frac{d_m}{d_i} \cdot (R \cdot T)^{0.5} \cdot (C_{O_2}^{II})^{0.5} \right]} \quad (20)$$

R è la costante universale dei gas, T la temperatura e D_V, k_f, k_r i parametri di permeazione che dipendono dalla temperatura con un'espressione di tipo Arrhenius [7].

Il coefficiente di diffusione delle vacanze D_V , e la costante cinetica k_f , sono quelli ottenuti da Xu e Thomson [7], mentre la costante cinetica della reazione inversa, k_r è stata calcolata a partire dai dati sperimentali di permeazione ottenuti in condizioni inerti con la membrana di tipo BSCF (Tabella 11).

Tabella 11. Fattore pre-esponenziale ed energia di attivazione dei parametri di permeazione D_V e k_f proposti da Xu e Thomson [7] e nuovo fattore pre-esponenziale ed energia di attivazione del parametro di permeazione k_r per la membrana BSCF investigata in questo lavoro

Parametro	Fattore pre - esponenziale	Energia di attivazione, E_A [kJ/mol]
D_V [cm ² /s]	$1.58 \cdot 10^{-2}$	73.6
k_f [cm/atm ^{0.5} /s]	$5.90 \cdot 10^6$	226.8
k_r [mol/cm ² /s] ITM – BSCF	2.08	118.05

Nello stato stazionario, il bilancio di energia è:

$$[\text{entrante} - \text{uscente}] (\text{convettivo lungo } z, \text{ attraverso la superficie } 2\pi r \Delta r) + [\text{entrante} - \text{uscente}] (\text{conduttivo lungo } r, \text{ attraverso la superficie } 2\pi r \Delta z) + \text{calore dovuto alla reazione chimica in } \Delta V = 0 \quad (21)$$

Il calore trasmesso per conduzione radiale è q_r [$= J/m^2/s$] mentre il flusso convettivo q_c , lungo z è $\rho \cdot v_z \cdot c_{p,mix} \cdot (T - T_0)$ [$= J/m^2/s$]

Esplicitando i termini in (21), si scrive:

$$q_c \cdot 2\pi r \Delta r]_z - q_c \cdot 2\pi r \Delta r]_{z+\Delta z} + q_r \cdot 2\pi r \Delta z]_r - q_r \cdot 2\pi r \Delta z]_{r+\Delta r} - \sum \mathcal{R}_i \cdot \Delta H_{ir} \cdot 2\pi r \Delta r \Delta z = 0 \quad (22)$$

Dove la sommatoria (ultimo termine a sinistra del segno =) si riferisce alle tre reazioni ed i corrispondenti valori di ΔH_{ir} ad una mole di metano nel primo caso, ad una mole di CO per la seconda reazione ed infine una mole di CO_2 per la reazione inversa.

Dividendo per $2\pi r \Delta r \Delta z$ e facendo il limite per $\Delta r \rightarrow 0$, $\Delta z \rightarrow 0$ si ottiene:

$$-\frac{\partial(v_z \cdot \rho \cdot c_{p,mix} \cdot T)}{\partial z} - \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial(r \cdot q_r)}{\partial r} - \sum \mathcal{R}_i \cdot \Delta H_{ir} = 0 \quad (23)$$

Per la legge di Fourier, definita k_T la conduttività termica in fase gassosa, il calore trasmesso per conduzione radiale si esprime con la seguente relazione:

$$q_r = -k_T \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \quad (24)$$

Sostituendo l'espressione (24) in (23) si ottiene l'espressione per il bilancio di energia:

$$\frac{\partial(v_z \cdot \rho \cdot c_{p,mix} \cdot T)}{\partial z} - k_T \left[\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] + \sum \mathcal{R}_i \cdot \Delta H_{ir} = 0 \quad (25)$$

con **condizioni al contorno**:

$$z = 0 \quad T = T_{shell}$$

$$r = kR \quad \frac{dT}{dr} = 0 \text{ (parete adiabatica);} \quad (26)$$

$$r = R \quad -k_T \frac{dT}{dr} = h_g \cdot (T - T_{shell})$$

Il sistema di equazioni alle derivate parziali (EDP), è stato risolto numericamente in MATLAB® con la funzione *PDEPE* la quale permette di approssimare numericamente la soluzione di sistemi di EDP trasformandoli in sistemi di equazioni differenziali ordinarie che risolve poi con il solver *ode15*.

I valori finali delle concentrazioni delle singole specie sono state mediate sulla superficie radiale $2\pi r dr$ alla quota $z = L$ (in uscita dal modulo), secondo l'espressione:

$$C_{i,medio} = \frac{\int_{kR}^R v_z \cdot C_i(z = L) \cdot 2\pi r dr}{\int_{kR}^R v_z \cdot 2\pi r dr} \quad (27)$$

2.2 Risultati e discussione

Il sistema di EDP è stato risolto prima in condizioni inerti, per ottimizzare il parametro di permeazione k_r in modo da descrivere accuratamente il comportamento della nuova membrana BSCF investigata in questo lavoro (Tabella 3). In condizioni isoterme, è stato risolto solo il bilancio di materia, costituito da due sole EDP, una per l'ossigeno e l'altra per l'elio. Un buon accordo tra il dato sperimentale ed il modello è rappresentato in Figura 9, al variare della sola portata di inerte. Nello stesso diagramma a blocchi (Figura 9) si riporta il flusso di permeazione dell'ossigeno sperimentale e calcolato in condizioni di reazione. La presenza di un combustibile (metano) lato permeato aumenta l'efficienza di separazione dell'ossigeno e l'effetto combinato dovuto all'aumento di temperatura ed al consumo di comburente produce un incremento di permeabilità fino al 30 % e un aumento di temperatura media del gas lato permeato di 30 °C (Figura 10).

In Figura 11 si riporta la conversione del gas combustibile, al variare della portata in alimentazione ($CH_4 + He$). Il modello, nel primo test ($He = 12.5 \text{ mmol/min}$) sovrastima di poco (fino al 6%) le moli di metano

consumato, con conseguente aumento della conversione calcolata. Tale tendenza diminuisce nei successivi 2 test ($\text{He} = 16.7, 20.9 \text{ mmol/min}$), con un buon accordo tra il dato sperimentale ed il modello.

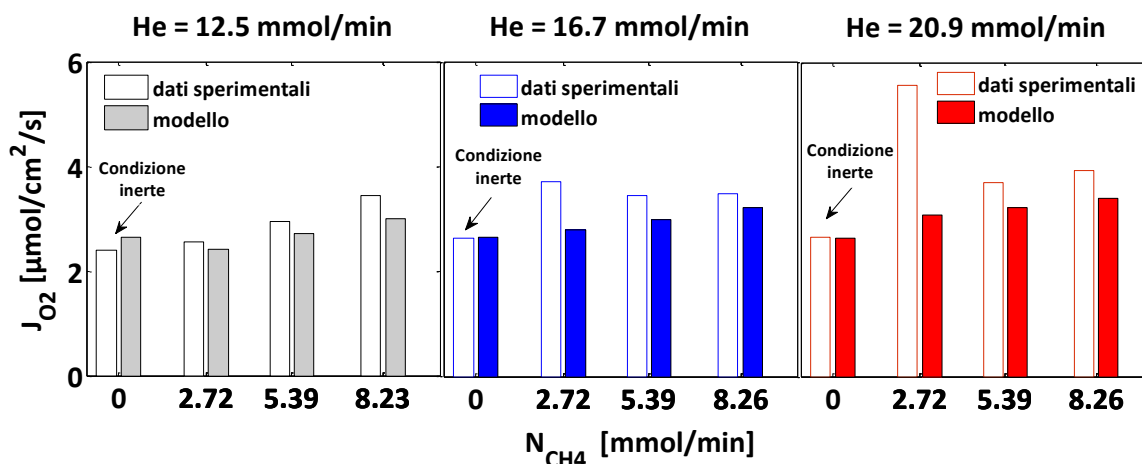


Figura 9. Flusso di permeazione dell' O_2 : confronto tra i dati sperimentali ed i risultati del modello

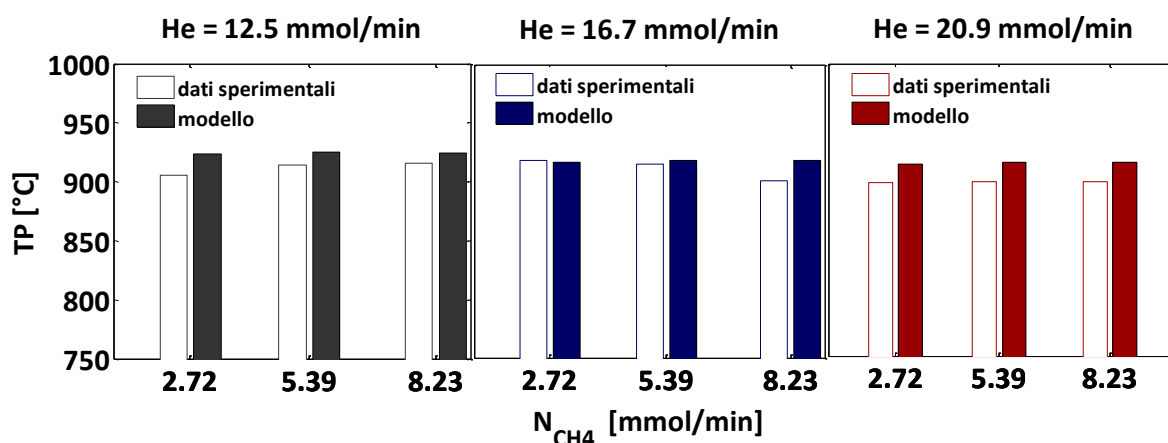


Figura 10. Temperatura media del gas calcolata alla base della membrana BSCF: confronto tra i dati sperimentali ed i risultati del modello. In condizioni inerti $TP = 888^{\circ}\text{C}$

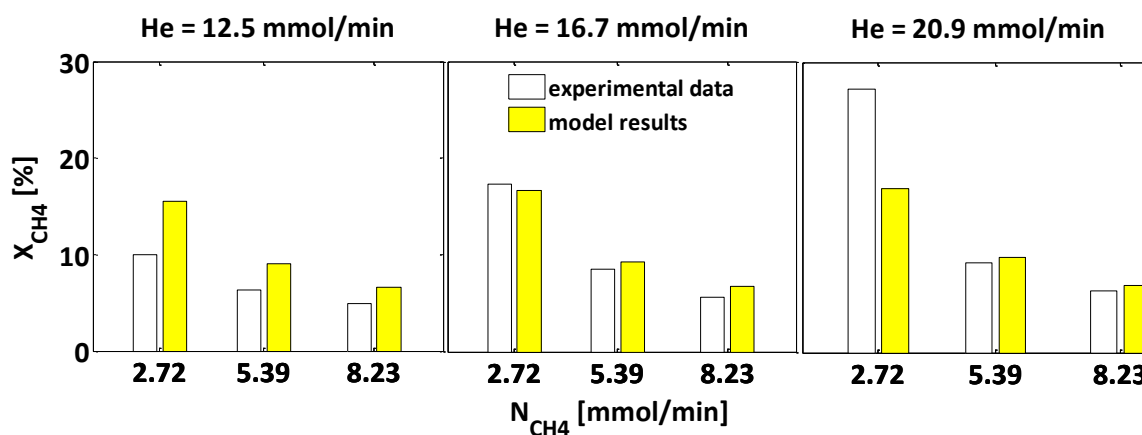


Figura 11. Conversione del metano: confronto tra i dati sperimentali ed i risultati del modello

In Figura 12 e 13 si riporta la frazione molare dell'ossigeno in condizione inerte e di reazione. In presenza della reazione, è ben evidente come l'ossigeno si consuma man mano che incontra il metano lungo l'asse

del reattore. Complessivamente l'ossigeno permeato in condizioni riducenti è maggiore (Figura 14), con conseguente aumento della permeabilità (Figura 9).

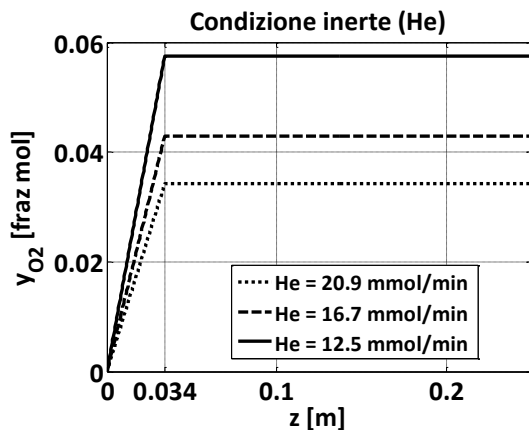


Figura 12. Profilo della frazione molare dell'ossigeno in funzione della coordinata assiale: condizione inerte

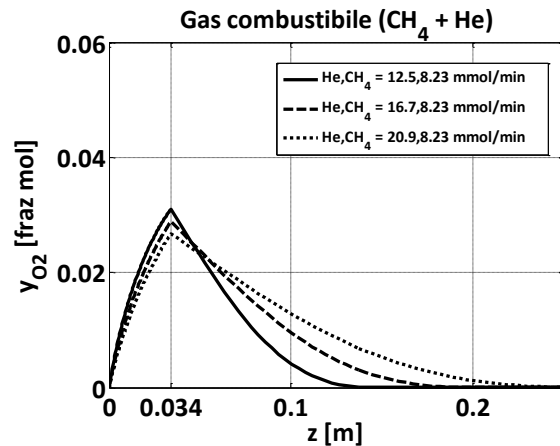


Figura 13. Profilo della frazione molare dell'ossigeno in funzione della coordinata assiale: condizione di reazione

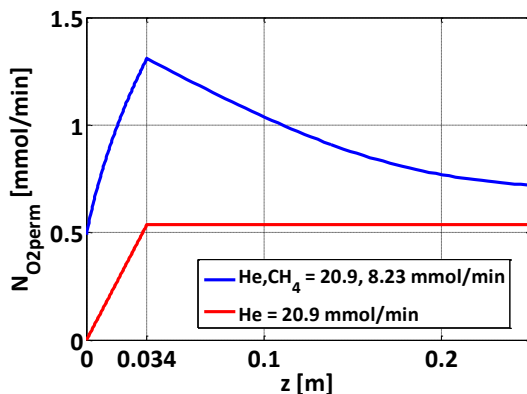


Figura 14. Profilo della portata molare dell'ossigeno in funzione della coordinata assiale. Confronto tra la condizione inerte e di reazione

3 Fase II: Dimensionamento di un modulo ad ossigeno da inserire nel calcinatore della piattaforma sperimentale ZECOMIX di Enea –Casaccia

3.1 Premessa

I risultati ottenuti nella FASE I sono utilizzati per il dimensionamento della sezione di calcinazione ad alta temperatura della piattaforma sperimentale ZECOMIX di ENEA – Casaccia. Gli obiettivi principali dell'impianto pilota ZECOMIX sono la produzione di idrogeno puro attraverso lo svolgimento contemporaneo in un reattore autotermico delle reazioni di decarbonatazione e reforming, e la rigenerazione del sorbente solido, sottoposto a cicli di calcinazione-carbonatazione.

L'ottenimento di una corrente di CO₂ pura è tra gli obiettivi del dimensionamento del reattore ad alta temperatura, per cui la calcinazione viene effettuata con ossigeno puro, ottenuto da aria attraverso un sistema di membrane ceramiche di tipo perovskitico, per fornire il fabbisogno termico attraverso la combustione di metano all'interno del letto del calcinatore. Inoltre, ci si propone di studiare la possibilità di far operare i due reattori (decarbonatore e calcinatore) a letto fluidizzato in condizioni continue.

3.2 Bilanci di materia e di energia per il decarbonatore-reformer (Reattore di Gibbs)

Il set di reazioni che avvengono nella sezione di decarbonatazione e reforming hanno lo scopo di produrre H_2 e sequestrare dalla corrente gassosa la CO_2 su sorbente solido a base di ossido di calcio (dolomite calcinata):



L'ossido di magnesio contenuto nella dolomite calcinata non contribuisce direttamente a catturare la CO_2 in quanto il carbonato di magnesio si decompone a temperature più basse rispetto a quelle di esercizio del reattore di decarbonatazione, contribuendo tuttavia a stabilizzare la struttura del sorbente solido in un processo multiciclico carbonatazione – calcinazione.

Poiché le reazioni (2) e (3) sono esotermiche, per realizzare condizioni autotermiche di funzionamento, si combina la reazione endotermica di *steam reforming* del metano (1) bilanciando così la produzione di energia termica legata al sequestro dell'anidride carbonica e, in misura minore, alla reazione di WGS. Tale reazione necessita di catalizzatori al Nichel per poter avvenire a valori di temperatura non troppo elevati e con cinetiche industrialmente interessanti [8]. Il sorbente solido e il catalizzatore a base di Nichel rimangono miscelati insieme durante tutto il processo che si svolge (quando si opera a pressione ambiente) tra la T di 650 °C del reattore di decarbonatazione e quella di circa 900°C del calcinatore.

Il reattore di decarbonatazione opera a $T = 650$ °C e $P = 1.2$ bar. Il primo vincolo richiede di ottenere, nella corrente di uscita dal decarbonatore, 5 kmol/h di H_2 essendo tale quantità il fabbisogno di idrogeno in turbina. Il secondo vincolo richiede una conversione di CaO nella sezione di decarbonatazione pari al 60% nella sua forma carbonatata.

Il prodotto gassoso ottenuto dal reattore di decarbonatazione e reforming è costituito da idrogeno e vapor d'acqua, con piccole quantità di CO, CO_2 e CH_4 . La corrente di alimentazione $CH_4 + H_2O$ consente di bilanciare la produzione di energia termica dovuta al sequestro della CO_2 da parte del sorbente solido (CaO) e, in minor misura dalla reazione di WGS, mantenendo costante la temperatura del letto fluidizzato a 650 °C.

Nella sezione di decarbonatazione/reforming si effettuano i calcoli considerando due casi in alimentazione (Tabella 12):

- **caso 1:** $CH_4/H_2O = 1/3$
- **caso 2:** $CH_4/H_2O = 1/4$

Insieme alla miscela $CH_4 + H_2O$, si invia N_2 pari al 2% in moli della corrente di metano entrante.

Tabella 12. Portate in alimentazione al reattore di decarbonatazione e reforming

kmol/h	caso 1	caso 2
F_1 (metano)	1.35	1.35
F_2 (vapore)	4.05	5.40
F_3 (azoto)	0.03	0.03
F_{tot}	5.43	6.78

La quantità di solido da immettere nel decarbonatore, fissata la portata di gas entrante, dipende dai tempi di contatto richiesti dalle reazioni di *steam reforming* e cattura della CO_2 . Si assume in questo lavoro che la fase solida nel reattore sia costituita da catalizzatore e sorbente, in rapporto 1/3 kg di catalizzatore per kg di dolomite calcinata. In Tabella 13 si riassumono i parametri più significativi delle caratteristiche chimico-fisiche della dolomite oggetto di studio [9] e in Tabella 14 si riportano le portate di solido in ingresso ($CaO + MgO + Ni/Al_2O_3$) necessarie per assorbire la CO_2 con una conversione di CaO pari al 60% nella sua forma carbonatata [10].

Tabella 13. Caratteristiche chimico-fisiche della dolomite oggetto di studio [9]

Parametri	Valori
f_{CaO}	0.215
f_{MgO}	0.164
CaO	55.1 % in peso
MgO	44.9% in peso
ϵ_0	0.62
$\rho_{\text{MgO-CaO}} [\text{kg/m}^3]$	1307
$\rho_{\text{MgO-CaO-CaCO}_3} [\text{kg/m}^3]$	1588
$\rho_{\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3} [\text{kg/m}^3]$	2517
$\rho_{\text{cat}} [\text{kg/m}^3]$	1150
$\epsilon_{\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3}$	0.13
$d_p [\text{kg/m}^3]$	500 μm

Tabella 14. Portate di solido in ingresso alla sezione di decarbonatazione/reforming [10]

	kg/h
$W_1 (\text{CaO})$	103
$W_2 (\text{MgO})$	84
$W_3 (\text{Ni/Al}_2\text{O}_3)$	62
$W_{s,d}$	249

La verifica dell'equilibrio termodinamico si effettua minimizzando l'energia libera di Gibbs e si valuta la distribuzione dei prodotti attraverso il bilancio di materia in condizioni isoterme. Attraverso il simulatore di calcolo in ambiente CHEMCADTM si caratterizza il sistema di reazioni eterogenee gas – solido inserendo la lista delle specie coinvolte nel processo e la soluzione viene calcolata senza la conoscenza a priori delle reazioni in gioco e dai tempi con cui esse avvengono. Il metodo di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs non è un modello dipendente dal tempo e i risultati rappresentano rigorosamente l'ipotetica miscela di equilibrio che sarebbe stata raggiunta dopo un certo tempo richiesto. Inoltre, è ben noto che l'attività di un solido è unitaria, pertanto la quantità di solido presente non influenza la funzione di minimizzazione. Nella simulazione in ambiente CHEMCADTM si considera pertanto una quantità di dolomite in eccesso rispetto a quella necessaria per assorbire la CO₂ (Tabella 14) per tenere conto anche dei fenomeni che interessano la reazione di cattura della CO₂ su sorbente solido (cinetica chimica e resistenze diffusive all'interno della particella di CaO) [11].

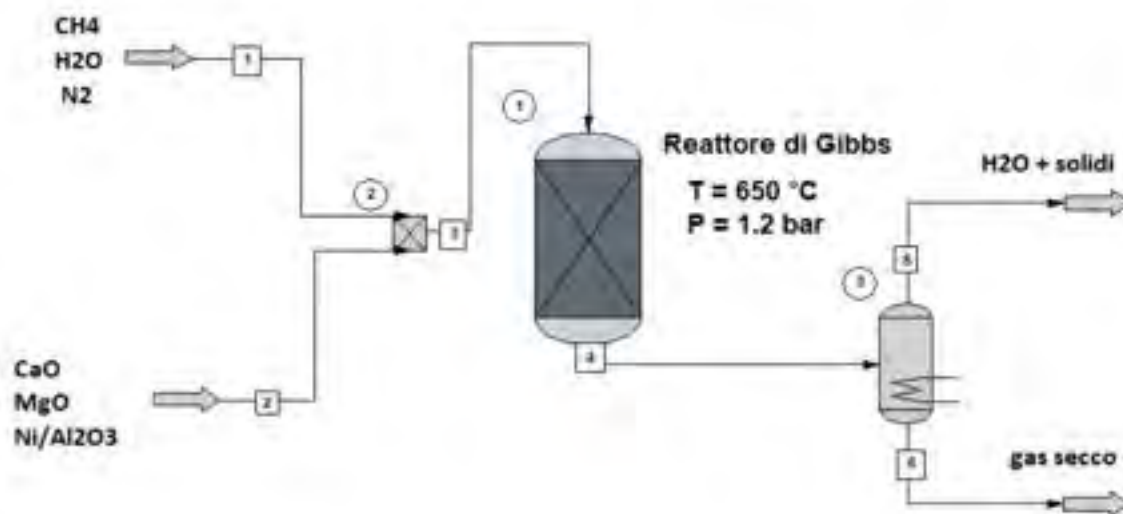


Figura 15. Schema del reattore di Gibbs per la sezione di decarbonatazione e reforming in ambiente CHEMCAD™

I risultati ottenuti con la simulazione in CHEMCAD™ del reattore di Gibbs, si riportano in Tabella 15 e la composizione di equilibrio su base secca per i componenti H₂, CH₄, CO e CO₂ in Tabella 16.

Tabella 15. Condizioni di lavoro e risultati per la sezione di decarbonatazione e reforming

T = 650 °C P = 1.2 bar		
	Caso 1	Caso 2
IN		
Alimentazione	kmol/h	
CH ₄	1.31	1.31
H ₂ O	3.93	5.24
N ₂	0.03	0.03
Prodotti di reazione		
Prodotti gassosi	kmol/h	
H ₂	5.00	5.12
CO	0.11	0.08
CO ₂	0.07	0.08
CH ₄	0.03	0.01
H ₂ O	1.49	2.71
N ₂	0.03	0.02

Tabella 16. Composizione di equilibrio su base secca

	Caso 1	Caso 2
y _{H2} (su base secca)	0.95	0.96
y _{CH4} (su base secca)	6 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³
y _{CO} (su base secca)	0.022	0.014
y _{CO2} (su base secca)	0.013	0.015

Un calcolo rigoroso della composizione del gas in uscita dal reattore SMR, è stato condotto in ambiente MATLAB® con il metodo delle costanti di equilibrio. Imponendo il raggiungimento dell'equilibrio chimico simultaneamente per tutte e tre le reazioni (1 – 3), e note le costanti di equilibrio [11] si calcola una composizione del gas in uscita con circa il 95 % in moli di H₂ su base secca se si opera nel caso 1 e concentrazioni maggiori di H₂ (97 % in moli su base secca) quando si esegue la simulazione con un rapporto H₂O/CH₄ = 4. Tale risultato è ben in accordo con la simulazione condotta con il metodo della minimizzazione dell'energia libera di Gibbs.

3.3 Sezione di calcinazione

L'unità di calcinazione è interconnessa a quella di decarbonatazione e reforming e riceve i solidi da essa uscenti, rispettando le seguenti condizioni:

- il calcinatore lavora a pressione atmosferica ed elevata temperatura (1 bar e 900 °C), perché il desorbimento della CO₂ è favorito in queste condizioni;
- la corrente di solidi entranti è nota e corrisponde a quella uscente dal decarbonatore (in questi calcoli si esamina il caso 1 con un minore rapporto H₂O/CH₄).

Il principio di funzionamento dell'unità di calcinazione dell'impianto è il seguente: la combustione del metano (altamente esotermica) fornisce il calore per bilanciare quello necessario per la rigenerazione del sorbente (reazione endotermica) nonché il calore richiesto per riscaldare i solidi e i fluidi entranti fino alla temperatura di reazione (900 °C).

Il set di reazioni che avvengono nel calcinatore sono le seguenti:



Per potere ottenere una corrente di anidride carbonica pura, disponibile per il sequestro, si sceglie di operare la combustione di metano con ossigeno puro, attraverso l'utilizzo di membrane ceramiche di tipo perovskitico in rapporto stechiometrico per la combustione totale (reazione 1b). Per evitare il raggiungimento di temperature eccessivamente elevate, l'ambiente di reazione viene diluito con la ricircolazione parziale di CO₂, introdotta nel sistema ad una temperatura di 400 °C. Il metano e ossigeno nel letto di calcinazione entrano, invece, a 25 °C. Un primo passo nei bilanci energetici del calcinatore è stabilire le condizioni ottimali per la temperatura adiabatica di fiamma del sistema O₂/CH₄/CO₂. Si sceglie che tale temperatura non superi 2000 °C, per evitare condizioni operative troppo difficili dal punto di vista dei materiali da adottare nel bruciatore, ed assicurarsi una condizione ottimale per il trasporto di calore.

Il bilancio energetico, per mole di metano, è il seguente:

$$E_{in} = \Delta H_{CH_4}^0 + 2 \Delta H_{O_2}^0 + x_{CO_2} [\Delta H_{CO_2}^0 + \overline{cp}_{CO_2}(T_{400} - T_{25})]$$

$$E_{out} = 2[\Delta H_{H_2O}^0 + \overline{cp}_{H_2O}(T - T_{25})] + (1 + x_{CO_2})[\Delta H_{CO_2}^0 + \overline{cp}_{CO_2}(T - T_{25})]$$

dove al variare del coefficiente x_{CO_2} varia la temperatura adiabatica di fiamma, che rappresenta l'incognita del sistema di equazioni. Il calore specifico per ogni singolo composto è mediato tra la temperatura di riferimento e la temperatura effettiva. In Figura 16, si riporta il grafico relativo alla variazione di temperatura in funzione della CO₂ alimentata (x_{CO_2}) per mole di metano. Si sceglie di lavorare con un rapporto CO₂/CH₄ = 8 che garantisce una temperatura adiabatica di fiamma inferiore a 2000 °C (T = 1749 °C). Tale rapporto corrisponde ad una concentrazione di O₂ in CO₂ pari al 20 % in volume (Figura 17).

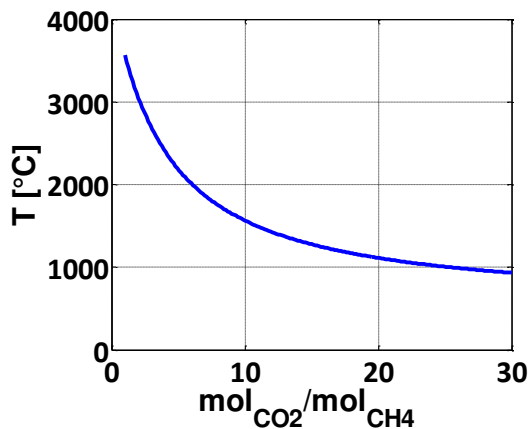


Figura 16. Variazione della temperatura adiabatica di fiamma per il sistema $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$

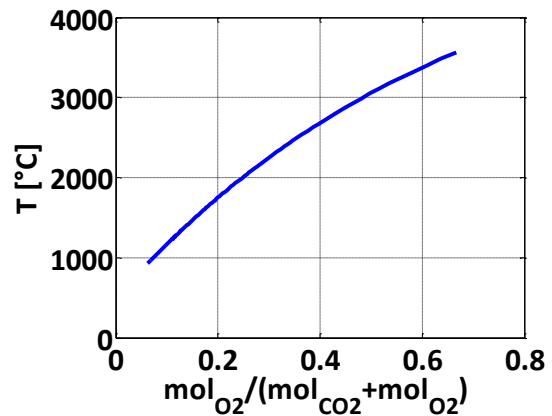


Figura 17. Variazione della temperatura adiabatica di fiamma in funzione della frazione volumetrica di O_2 in CO_2

La portata di metano verrà calcolata sapendo che la sua combustione dovrà fornire il calore necessario:

1. a riscaldare il letto da $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$; la massa del letto all'inizio della calcinazione è pari a 319 kg/h ($W_{s,c}$), fissando un calore specifico di $0.3\text{ kcal/kg/}^{\circ}\text{C}$, si ottiene un fabbisogno di 23925 kcal/h ;
2. a calcinare tutte le moli di CaCO_3 in uscita dalla sezione di decarbonatazione e reforming; dalla Tabella 4, $F_{\text{CaCO}_3} = 1.10\text{ kmol/h}$, essendo la variazione di entalpia legata alla reazione (2b) pari a 40051 kcal/kmol a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, si calcola un ulteriore fabbisogno di 44056 kcal/h ;
3. a riscaldare il gas di fluidizzazione CO_2 (= 8 volte la portata di CH_4) da 400 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.
4. a riscaldare l'ossigeno in ingresso dalla temperatura ambiente a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Risolvendo il bilancio energetico si ottiene una portata di metano pari a 0.83 kmol/h .

3.4 Dimensionamento del modulo di permeazione dell'ossigeno

Il processo di ossi-combustione del metano (necessario per fornire il fabbisogno energetico alla reazione endotermica di calcinazione) è realizzato mediante utilizzo di membrane perovskitiche a trasporto ionico studiate sperimentalmente nella FASE I. Una possibile configurazione del fascio di membrane all'interno del letto del reattore di calcinazione è schematizzata in Figura 18.

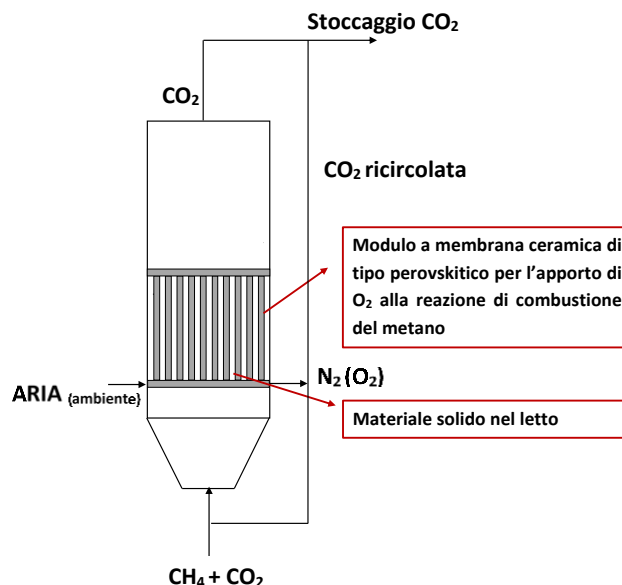


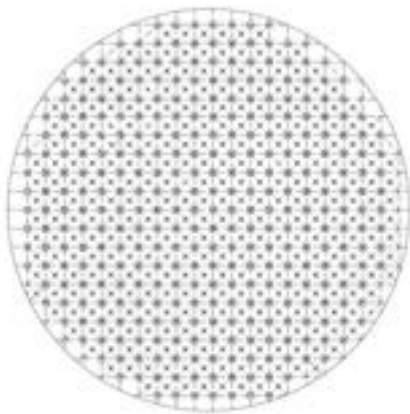
Figura 18. Schema del reattore di calcinazione con la tecnologia ITM

Le moli di O_2 da fornire al sistema, sono pari a $2 \cdot 0.83 = 1.66 \text{ kmol/h}$ (N_{O_2}). Di conseguenza, considerata una permeabilità di riferimento dell' O_2 (a 900°C) di $4 \mu\text{mol/cm}^2/\text{s}$ (J_{O_2}), si calcola la superficie totale delle membrane necessaria a soddisfare il fabbisogno di O_2 ($\approx 11 \text{ m}^2$). Fissato il diametro esterno delle membrane, OD_m , pari a 10 mm e, stimata la superficie globale si fa riferimento al layout *square pitch* [12] adottata per il dimensionamento degli scambiatori a fascio tubiero. Il numero di membrane che si riescono ad alloggiare all'interno del calcinatore di diametro interno 60 cm è pari a 341 con un pitch di 28.9 mm (Figura 19).

Per soddisfare la superficie richiesta ($\approx 11 \text{ m}^2$) le membrane dovrebbero avere una lunghezza di circa 1000 mm. Si propongono, pertanto, diverse configurazioni del modulo ad ossigeno da alloggiare nel reattore ad alta temperatura.

1. 341 membrane disposte su maglia quadrata, pitch 28.9 mm, lunghe 1000 mm, $OD = 10 \text{ mm}$ con $S_m = N \cdot \pi \cdot OD_m \cdot L \approx 11 \text{ m}^2$
2. 2 fasci di tubi-membrana ITM costituiti ciascuno da 341 membrane, pitch 28.9 mm, lunghe 500 mm, $OD = 10 \text{ mm}$ dove $S_m = N \cdot \pi \cdot OD_m \cdot L \approx 11 \text{ m}^2$
3. 341 membrane disposte su maglia quadrata, pitch 28.9 mm, lunghe 500 mm, $OD = 10 \text{ mm}$ con $S_m = N \cdot \pi \cdot OD_m \cdot L \approx 5.5 \text{ m}^2$, alimentando così la metà dell'ossigeno richiesto attraverso membrane semipermeabili.

(1)



(2)

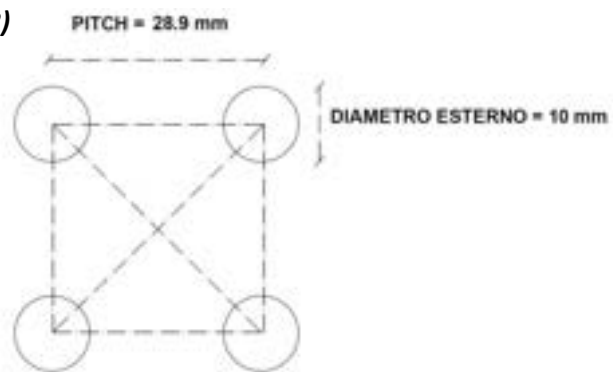


Figura 19. (1) Sezione del calcinatore con l'alloggiamento di 341 membrane ($OD = 10 \text{ mm}$, pitch = 28.9 mm). (2) Particolare della maglia quadrata per la disposizione delle membrane perovskitiche

Con riferimento alla terza configurazione, il volume di letto risulta essere:

$$V_{\text{letto}} = \pi \cdot \frac{ID_{\text{bed}}^2}{4} \cdot L - N \cdot \pi \cdot \frac{OD_m^2}{4} \cdot L = 0.13 \text{ m}^3$$

Nota la densità della dolomite calcinata pari a 1307 kg/m^3 , la densità del letto risulta 653.5 kg/m^3 con un grado di vuoto di 0.5. La massa del letto M_{letto} risulta pari a 85 kg.

Da questi risultati si ricava che il tempo di residenza del solido nel letto è:

$$\tau = \frac{M_{\text{letto}}}{W_{s,c}} \approx 16 \text{ min}$$

3.5 Condizioni fluidodinamiche del calcinatore

3.5.1 Velocità di minima fluidizzazione, velocità terminale e condizioni utilizzate

I parametri utilizzati per caratterizzare le condizioni fluidodinamiche del calcinatore sono riportati in Tabella 17. Si sceglie un diametro medio per il catalizzatore e la dolomite pari a $500 \mu\text{m}$.

Tabella 17. Parametri usati per caratterizzare le condizioni fluidodinamiche del calcinatorio

ρ_g	[kg/m ³]	0.46
$\rho_{\text{MgO-CaO}}$	[kg/m ³]	1307
d_p	[μm]	500
μ	[$\mu\text{Pa s}$]	44
ϵ_{mf}	[-]	0.42
ψ	[-]	1

Un primo passo per il dimensionamento del calcinatorio è calcolare la velocità di minima fluidizzazione.

Essa è calcolata a partire dal bilancio tra la forza peso del letto e le forze di attrito, che provocano le perdite di carico:

$$\frac{\Delta P}{h} = g(\rho_{\text{MgO-CaO}} - \rho_g)(1 - \epsilon) \quad (28)$$

dove, secondo l'equazione di Ergun [13],

$$\frac{\Delta P}{h} = \rho_f u^2 \left[\frac{150(1-\epsilon)}{\psi Re_p} + 1.75 \right] \frac{1-\epsilon}{\psi d_p \epsilon^3} \quad (29)$$

Con il numero di Reynolds:

$$Re_p = \frac{d_p \rho_g u}{\mu} \quad (30)$$

Eguagliando la (28) e la (29) si ottiene la formula per valutare la velocità u nelle condizioni di minima fluidizzazione:

$$\rho_g u_{mf}^2 \left[\frac{150(1-\epsilon_{mf})}{\psi Re_p} + 1.75 \right] \frac{1-\epsilon_{mf}}{\psi d_p \epsilon_{mf}^3} = g(\rho_{\text{MgO-CaO}} - \rho_g)(1 - \epsilon_{mf}) \quad (31)$$

dove il grado di vuoto (in condizioni di minima fluidizzazione) viene stimato mediante la seguente relazione [13]:

$$\epsilon_{mf} = 0.586 \psi^{-0.72} \left(\frac{\mu}{\rho_g g(\rho_{\text{MgO-CaO}} - \rho_g) d_p^2} \right)^{0.029} \left(\frac{\rho_g}{\rho_{\text{MgO-CaO}}} \right)^{0.021} \quad (32)$$

La velocità terminale viene calcolata come segue [13]:

$$u_t = \left(1.78 * 10^{-2} \frac{[g(\rho_{\text{MgO-CaO}} - \rho_g)]^2}{\mu \rho_g} \right)^{\frac{1}{3}} d_p \quad \text{per } 0.4 \leq Re \leq 500 \quad (33)$$

Applicando le equazioni (31) - (33), si ottengono i seguenti valori:

- $u_{mf} = 0.06 \text{ m/s}$;
- $u_t = 2.63 \text{ m/s}$.

Dalla caratterizzazione della sezione di calcinazione e dalla risoluzione dei bilanci di materia e di energia, si calcola la velocità effettiva, tenendo conto che la CO_2 prodotta dalla reazione di calcinazione è parzialmente ricircolata nel letto fluidizzato. La portata volumetrica totale che attraversa il letto si calcola con riferimento alle condizioni di uscita, perché il reattore a letto fluidizzato è ben approssimato da un mescolatore perfetto: moli in ingresso di CH_4 , O_2 , CO_2 di fluidizzazione + la CO_2 prodotta dalla calcinazione. Essa risulta pari a $0.27 \text{ m}^3/\text{s}$, pertanto con una sezione di letto effettiva:

$$S_e = \pi \cdot \frac{d_{ibed}^2}{4} - \mathcal{N} \cdot \pi \cdot \frac{d_{om}^2}{4} = 0.27 \text{ m}^2$$

si ottiene una velocità superficiale di 1 m/s ($u/u_{mf} \approx 17$).

4 Fase III: Test sperimentali in condizione ambiente mediante “cold” model

4.1 Rapporti di similitudine geometrica e dinamica tra il reattore ad alta temperatura ed il cold model

Gli studi su modelli freddi consentono di valutare le condizioni ottimali di fluidizzazione e del mescolamento solido-gas, fattori che saranno combinati con la cinetica della reazione chimica di combustione del metano e del trasporto di ossigeno nel calcinatore attraverso il sistema di membrane perovskitiche. In particolare sono state utilizzate le relazioni di scala presenti nel lavoro di Gibilaro [14] che si basano sull'uguaglianza di un set di gruppi adimensionali caratteristici, che definiscono la similitudine geometrica e dinamica tra il reattore ad alta temperatura (calcinatore) ed il *cold model*. Il requisito della similitudine geometrica porta a fissare le dimensioni caratteristiche del *cold model* sulla base del *length number*, Le ; mentre la similitudine dinamica è data dall'uguaglianza dei corrispondenti numeri di Archimede, Ar , del *density number*, De , e del *flow number*, Fl . Di seguito vengono riportati i gruppi adimensionali sopra citati:

$$\text{Length number: } Le = \frac{L}{d_p} \quad (34)$$

$$\text{Archimede number: } Ar = \frac{d_p^3 \rho_p (\rho_p - \rho) g}{\mu^2} \quad (35)$$

$$\text{Density Number: } De = \frac{\rho}{\rho_p} \quad (36)$$

$$\text{Flow Number: } Fl = \frac{u_0}{u_{mf}} \quad (37)$$

Grazie ai quattro numeri adimensionali è stato possibile realizzare un letto in plexiglass in scala di laboratorio in grado di emulare il comportamento fluidodinamico del reattore reale con il sistema ITM, ma utilizzando aria a temperatura ambiente come mezzo per la fluidizzazione.

A partire dai dati del calcinatore e scegliendo la terza soluzione proposta per l'alloggiamento del modulo ad ossigeno, si sono stimati i valori dei quattro gruppi adimensionali per il sistema reale, scegliendo come dimensione caratteristica lo *square pitch* della maglia quadrata:

$$Ar^{Calc.} = 1.08 \cdot 10^6$$

$$De^{Calc} = 3.5 \cdot 10^{-4}$$

$$Fl^{Calc} = 17$$

$$Le^{Calc, Pitch} = 58$$

Successivamente, sfruttando le regole di similitudine, ovvero, l'uguaglianza dei quattro gruppi adimensionali per i due sistemi, sono stati calcolati i parametri del modello freddo (Tabella 18), come viene riportato di seguito:

$$\rho_p^{CM} = \frac{\rho_g^{CM}}{De^{CM}} \quad (38)$$

$$d_p^{CM} = \sqrt[3]{\frac{Ar^{CM} \cdot (\mu_g^{CM})^2}{\rho_p^{CM} \cdot (\rho_p^{CM} - \rho_g^{CM}) g}} \quad (39)$$

$$L^{CM} = Le^{CM} \cdot d_p^{CM} \quad (40)$$

$$U^{CM} = Fl^{CM} \cdot U_{mf}^{CM} \quad (41)$$

Tabella 18. Condizioni operative e scelta del *cold model* sulla base delle caratteristiche del calcinatore reale

	Calcinatore (T=900 °C, P=1 bar)	Cold Model (CM) (T=20 °C, P=1 atm)
ρ_g (kg/m ³)	0.46	1.1
μ_g (Pa*s)	$4.4 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
ρ_p (kg/m ³)	1307	2800
d_p (μ m)	500	167
D(mm)	600	200
H(mm)	500	167
Pitch (mm)	28.9	10
u_{mf} (m/s)	0.06	0.035
u (m/s)	1.07	0.62
Q_g (m ³ /s)	0.27	0.02

Dalle dimensioni e condizioni operative del modello a freddo, si calcolano i rapporti di similitudine per i due sistemi (Tabella 19). Si sceglie, inoltre, di operare il modello freddo con un letto di particelle di olivina aventi la densità e la dimensione desiderate, come di seguito specificato.

Tabella 19. Rapporti di similitudine modello freddo/reale

Rapporto tra dimensioni lineari $L_{\text{calcinatore}}/L_{\text{CM}}$	3
Rapporto tra le velocità $u_{\text{calcinatore}}/u_{\text{CM}}$	1.7
Rapporto tra le portate volumetriche $Q_{\text{calcinatore}}/Q_{\text{CM}}$	14

Come si nota dalla similitudine dinamica è possibile studiare il comportamento del reattore vero con un modello freddo che lavora con portate molto più piccole; a ciò si aggiunge, anche l'ulteriore vantaggio di operare con un reattore di piccole dimensioni.

4.2 Misura sperimentale della velocità di minima fluidizzazione

Gli studi di fluidizzazione sul modello freddo, vengono condotti in due fasi; una prima che prevede studi di fluidizzazione con la colonna riempita del solo materiale solido (Figura 20); una seconda in cui si inserisce il modulo membrana (Figura 21) per simulare il comportamento del letto fluidizzato in presenza del fascio di membrane. Un primo passo nello studio del modello freddo è la misura della velocità di minima fluidizzazione. Si utilizza un banco sperimentale presente in laboratorio costituito da una colonna in plexiglas per la fluidizzazione del solido particellare con il gas, ed una serie di rotametri che ci consentono di introdurre nella colonna una portata di gas nota, le cui tarature sono riportate nelle Figure 23 – 26.



Figura 20. Colonna in plexiglas per la fluidizzazione del solido (olivina) con aria, diametro interno = 144 mm



Figura 21. Colonna in plexiglas con il sistema modulo membrana per la fluidizzazione del solido (olivina) con aria, diametro interno = 144 mm



Figura 22. Banco rotametri "Varisco Cariatì" alimentati con aria di rete

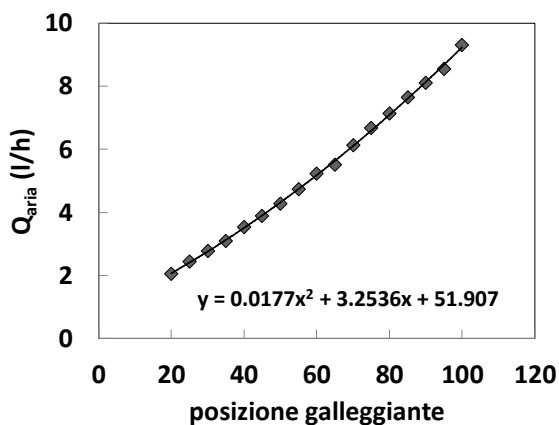


Figura 23. Taratura rotametro numero 4 con aria di rete, P = 1 bar

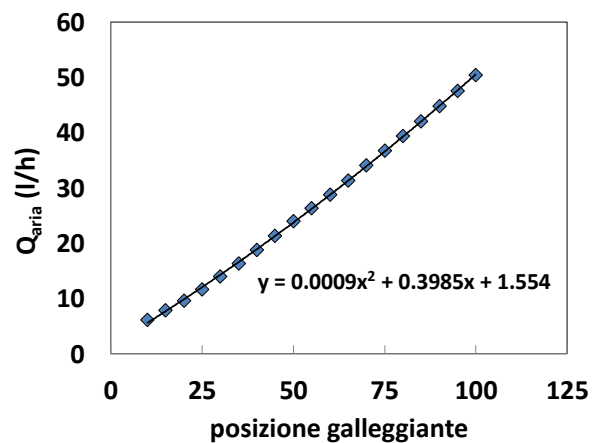


Figura 24. Taratura rotametro numero 3 con aria di rete, P = 1 bar

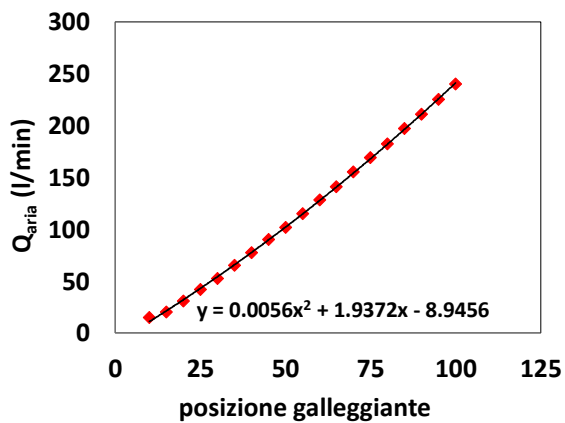


Figura 25. Taratura rotametro numero 2 con aria di rete, P = 1 bar

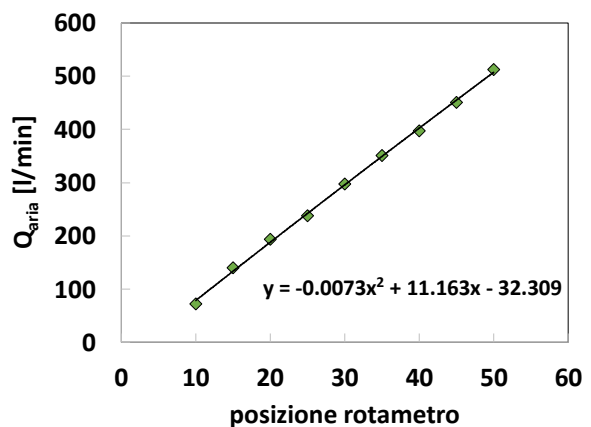


Figura 26. Taratura rotametro numero 1 con aria di rete, P = 1 bar

La colonna ha alla base un piatto distributore poroso di bronzo sinterizzato posizionato tra due flange, il quale consente di realizzare una perdita di carico sufficiente a far sì che il gas si distribuisca uniformemente su tutto il piatto. La tipologia di solido scelta per i test sperimentali è olivina, opportunamente setacciata a partire dal suo diametro medio iniziale ($D[3,2] = 267 \mu\text{m}$) per ottenere diametri congrui alle regole di scala riassunte in Tabella 18. Il valore del diametro medio, ottenuto setacciando 10 kg di materiale (olivina) con un setaccio da $250 \mu\text{m}$ (Figura 27), è pari a $182 \mu\text{m}$. In Figura 28, si riporta la curva granulometrica dell'olivina setacciata ottenuta con il granulometro laser *Mastersizer 2000*.



Figura 27. Setaccio INOX ISO – 565, diametro 250 μm

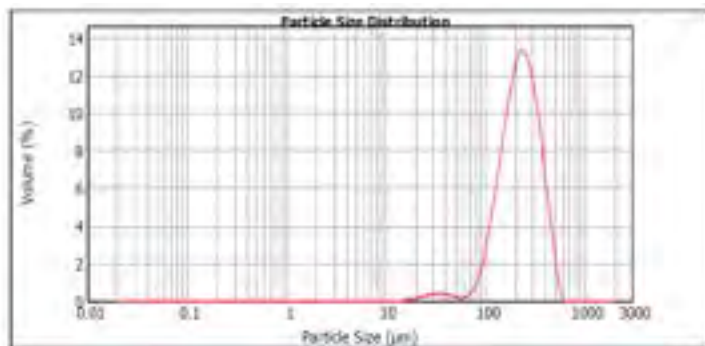


Figura 28. Curva granulometrica misurata tramite Mastersizer 2000 Ver 5.60 (Malvern Instruments Ltd): $D[3,2] = 182 \mu\text{m}$

Alla velocità di minima fluidizzazione la forza di attrito eguaglia il peso effettivo del letto (peso – spinta di Archimede) ed il letto fisso si trasforma in letto ad incipiente fluidizzazione. Quando la portata di fluido (aria) nel letto fisso viene aumentata progressivamente, il trascinamento del fluido esercitato sulle particelle diventa più grande, fino al punto (punto di minima fluidizzazione) in cui la perdita di pressione del fluido in tutto il letto è uguale al peso netto per unità di sezione trasversale:

$$\Delta P (u = u_{mf}) = \frac{M_p \cdot g}{S} \quad (42)$$

4.3 Sperimentazione sul cold model senza modulo membrana nel letto

Nella prima configurazione, la quantità di solido (olivina) caricata nel letto è pari a 4068 g ed è costituita da particelle che appartengono al gruppo B della classificazione di Geldart ($d_p = 182 \mu\text{m}$, $\rho_p = 2800 \text{ kg/m}^3$). Dall'Eq. (42) si calcola che la perdita di carico in condizione di minima fluidizzazione è pari a 2.45 kPa. L'altezza statica del letto è 153 mm.

La velocità di minima fluidizzazione si misura sperimentalmente attraverso la misura della perdita di carico letto fisso – letto fluidizzato utilizzando un manometro differenziale con due attacchi: uno, che misura la pressione maggiore collegato ad un tubo metallico immerso nel letto fino al piatto distributore, e l'altro che misura la pressione sopra il letto, atmosferica (pressione minore). I dati sperimentali ottenuti inviando aria a temperatura ambiente con il banco rotametri (Figura 22), sono riassunti in Tabella 20.

Tabella 20. Risultati delle perdite di carico nel letto in funzione della velocità superficiale del gas

Portata di gas	Velocità superficiale	Altezza del letto	Perdita di carico
Q [l/min]	u [cm/s]	H letto [mm]	ΔP [kPa]
2.76	0.28	153	0.17
5.20	0.53	153	0.32
8.17	0.84	153	0.52
9.89	1.01	153	0.63
12.09	1.24	153	0.75
14.34	1.47	153	0.90
16.63	1.70	153	1.05
18.96	1.94	153	1.20

21.35	2.19	153	1.35
23.77	2.43	153	1.50
26.25	2.69	153	1.66
28.77	2.95	153	1.83
31.34	3.21	153	1.96
33.95	3.48	153	2.10
36.61	3.75	156	2.15
39.31	4.03	157	2.21
42.06	4.31	159	2.24
44.86	4.59	160	2.30
47.70	4.88	164	2.34
54.23	5.55	164	2.34
65.74	6.73	165	2.40
77.53	7.94	170	2.39
89.60	9.17	170	2.39
101.96	10.44	172	2.39

La velocità di minima fluidizzazione si misura sperimentalmente riportando in un grafico la perdita di carico attraverso il letto in funzione della velocità superficiale del gas (Figura 29), fino alla condizione che corrisponde ad un ΔP costante, propria della fluidizzazione. Intersecando la curva relativa alla perdita di carico nel letto fisso e quella che corrisponde ad una perdita di carico costante (Figura 30) si ottiene che la velocità di minima fluidizzazione misurata sperimentalmente è pari a 3.9 cm/s che corrisponde ad un'altezza di minima fluidizzazione di circa 156 mm. La velocità di minima fluidizzazione teorica, calcolata con l'equazione di Ergun (Eq. 31), con un grado di vuoto pari a 0.42, risulta pari a 3.5 cm/s, risultato ben in accordo con il dato sperimentale.

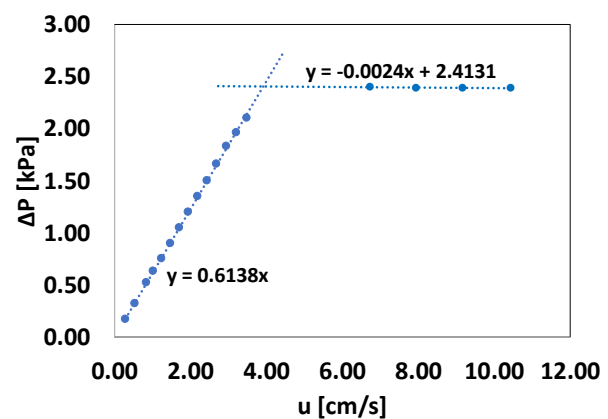
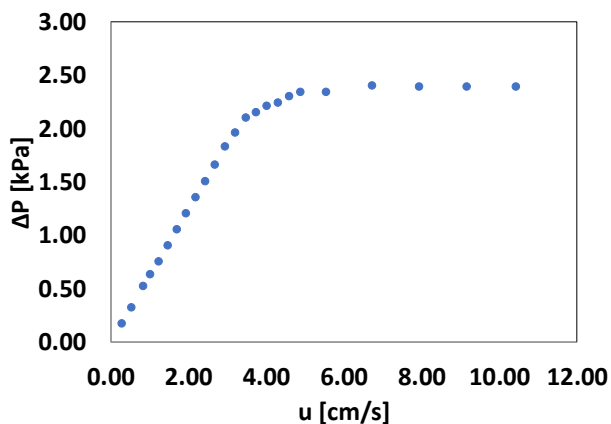


Figura 29. Perdita di carico registrata dal manometro differenziale in funzione della portata di aria immessa nel letto

Figura 30. Soluzione grafica per la misura sperimentale della velocità di minima fluidizzazione

4.3.1 Confronto dei risultati sperimentali con l'espressione di Darton per la caratterizzazione delle bolle

Quando la portata di gas aumenta rispetto alla condizione di minima fluidizzazione, il gas in eccesso rispetto a quello necessario per fluidizzare le particelle forma delle bolle che attraversano il letto e scoppiano sulla superficie.

La velocità di risalita di una singola bolla è data da:

$$u_{B\infty} = 0.71\sqrt{g \cdot d_B} \quad (43)$$

La dimensione della bolla definita per mezzo del diametro equivalente d_B , corrispondente ad un'altezza z sopra il piatto distributore è funzione dell'area del singolo foro, A_0 , e della velocità superficiale del gas attraverso la fase bolle, $(u - u_{mf})$ [15]:

$$d_B = \frac{0.54 \cdot (u - u_{mf})^{0.4} \cdot (z + 4 \cdot \sqrt{A_0})^{0.8}}{g^{0.2}} \quad (44)$$

In presenza di un piatto poroso, come nella nostra apparecchiatura, $A_0 \rightarrow 0$ e l'equazione si semplifica in:

$$d_B = \frac{0.54 \cdot (u - u_{mf})^{0.4} \cdot (z)^{0.8}}{g^{0.2}} \quad (45)$$

Quando molte bolle sono presenti nel letto, la velocità di risalita aumenta ulteriormente, proporzionalmente al flusso globale in eccesso rispetto alla minima fluidizzazione, cioè quello delle bolle:

$$u_B = u_{B\infty} + (u - u_{mf}) \quad (46)$$

In definitiva il letto fluidizzato è costituito da due distinte fasi: la *fase densa*, contenete il materiale particellare solido nelle sue condizioni di minima fluidizzazione, e la *fase bolle (teoria delle due fasi)*. L'espansione del letto, poiché il flusso gassoso è aumentato, è interamente attribuibile al volume crescente di bolle nel letto e può essere calcolata:

$$\delta = \frac{\text{volume occupato dalle bolle}}{\text{volume del letto fluidizzato}} \quad (47)$$

che corrisponde a:

$$\delta = \frac{H - H_{mf}}{H} = \frac{u - u_{mf}}{u_{B\infty} + (u - u_{mf})} \quad (48)$$

dove H è l'altezza del letto alla velocità u , H_{mf} è l'altezza del letto alla velocità u_{mf} e $u_{B\infty}$ è il valore della velocità di risalita della bolla isolata.

L'espressione (45) integrata su tutta l'altezza del letto diventa:

$$\bar{d}_B = \frac{0.54 \cdot (u - u_{mf})^{0.4} \cdot \int_0^{z_{\max}} z^{0.8} dz}{g^{0.2} \int_0^{z_{\max}} dz} \quad (49)$$

4.3.2 Risultati e discussione

Con l'espressione (49), si calcolano i valori del diametro medio equivalente della bolla fino all'altezza massima della sua risalita ($H_{\max}$) stimata dai fotogrammi ottenuti nelle prove sperimentali alle diverse portate (velocità) di aria nel letto. Purtroppo i limiti di portata d'aria del compressore disponibile in laboratorio non consentono di operare ad una velocità del gas pari a 17 volte u_{mf} , pertanto l'espansione del letto nel modello freddo viene misurata sperimentalmente fino a circa 12 volte u_{mf} . I valori delle portate di aria utilizzate per queste prove senza il fascio di membrane nel letto sono riassunti in Tabella 21. In Figura 31 si riporta l'espansione del letto alle diverse velocità del gas, da cui si calcola il diametro medio della bolla con l'espressione (49).

Tabella 21. Condizioni operative nella fase di espansione del letto senza il modulo

Test	Velocità del gas ($u_{mf} = 3.9 \text{ cm/s}$)	POSIZIONE ROTAMETRO 1	Portata di gas [l/min]
1	5 u_{mf}	20	190
2	7 u_{mf}	27	267
3	10 u_{mf}	38	381

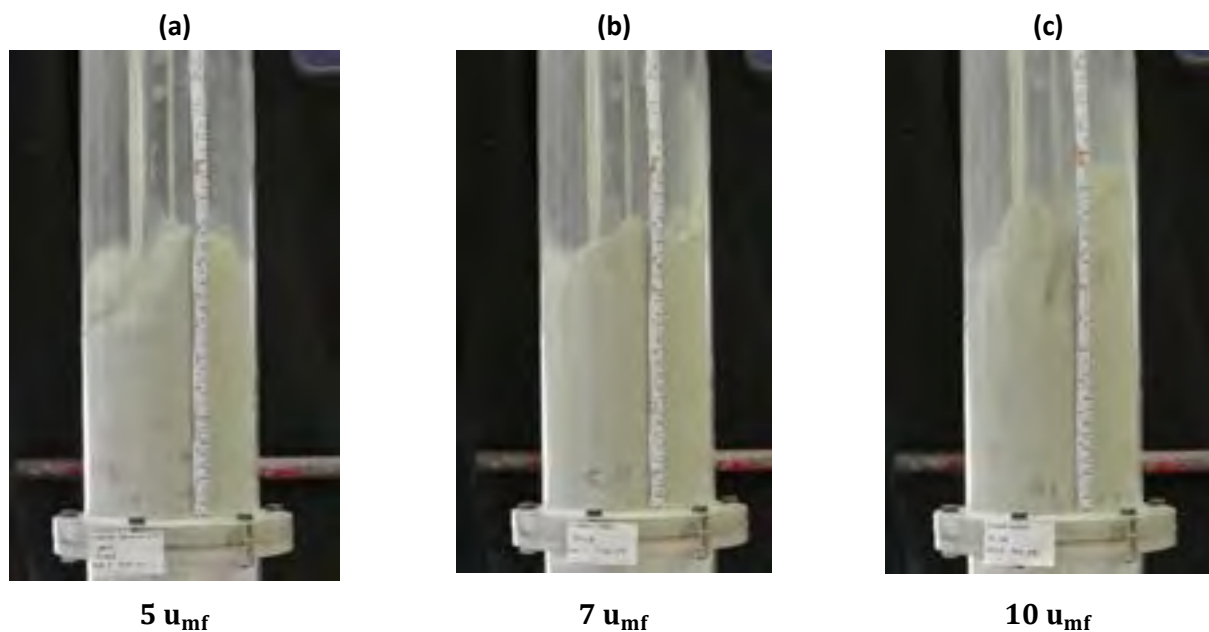


Figura 31. Espansione del letto senza il modulo in condizioni di regime bollente

I risultati ottenuti per il calcolo del diametro medio della bolla, a partire dai dati sperimentali (altezza massima e velocità), sono riassunti in Tabella 22.

Tabella 22. Calcolo del diametro delle bolle nelle diverse condizioni investigate con l'apparecchiatura sperimentale (Figura 20)

Test	u [m/s]	$u - u_{mf}$ [m/s]	H_{max} [m]	δ [-]	$\bar{d}_B$ [cm] Eq. (48)	$\bar{d}_B$ [cm] Eq. (49)
1	0.20	0.16	0.25	0.37	1.4	3.0
2	0.27	0.23	0.26	0.41	2.3	3.7
3	0.39	0.35	0.27	0.42	4.7	4.4

Per il modello freddo che opera a 17 volte u_{mf} , il diametro medio delle bolle calcolato con l'espressione di Darton [15] è pari a 5.04 cm. Applicando la similitudine dinamica al calcinatore che lavora a 17 volte u_{mf} il diametro medio di bolla previsto è di 14.6 cm senza il fascio di tubi-membrana.

4.4 *Sperimentazione con il cold model contenente il modulo membrana nel letto*

Per simulare il comportamento del letto fluido in presenza del sistema ITM, si realizza un fascio di tubi membrana disposti su due reticoli a maglia quadrata con passo di circa 10 mm da inserire nella colonna in plexiglas per la sperimentazione a temperatura ambiente (Figura 32). Le membrane lunghe 500 mm sono state incollate con una pistola per colla a caldo nelle rispettive sedi, raggiungendo un numero pari a 136 (Figura 33).



Figura 32. Modulo costituito da 136 'tubi-membrana' lunghi 500 mm, con diametro esterno di 5 mm



Figura 33. Particolare della maglia quadrata con PITCH = 10 mm

La quantità di materiale granulare nel letto, in questa configurazione, è pari a 3692 g, con un'altezza statica uguale alla precedente configurazione (153 mm). In condizione di minima fluidizzazione si calcola una perdita di carico (Eq. 42) pari a 2.22 kPa. Ripetendo le misure delle perdite di carico in questa nuova configurazione, si ottiene un valore di u_{mf} sperimentale pari a 3.8 cm/s con $H_{mf} = 156$ mm, prossimo a quello ottenuto senza il modulo membrana.

4.4.1 Risultati e discussione

Aumentando la velocità del gas si passa al regime di fluidizzazione bollente e si valuta l'espansione del letto in presenza del modulo al suo interno. Si nota dalla Figura 34 come le bolle raggiungono la superficie del letto formando delle creste lungo tutto il perimetro del letto espanso. Ciò è dovuto alla presenza del sistema modulare che vincola il passaggio delle bolle nel reticolo a maglia quadrata, limitando così la loro dimensione, come la Figura 34f mostra con chiarezza. È ben evidente che il letto in queste condizioni si espande di meno.

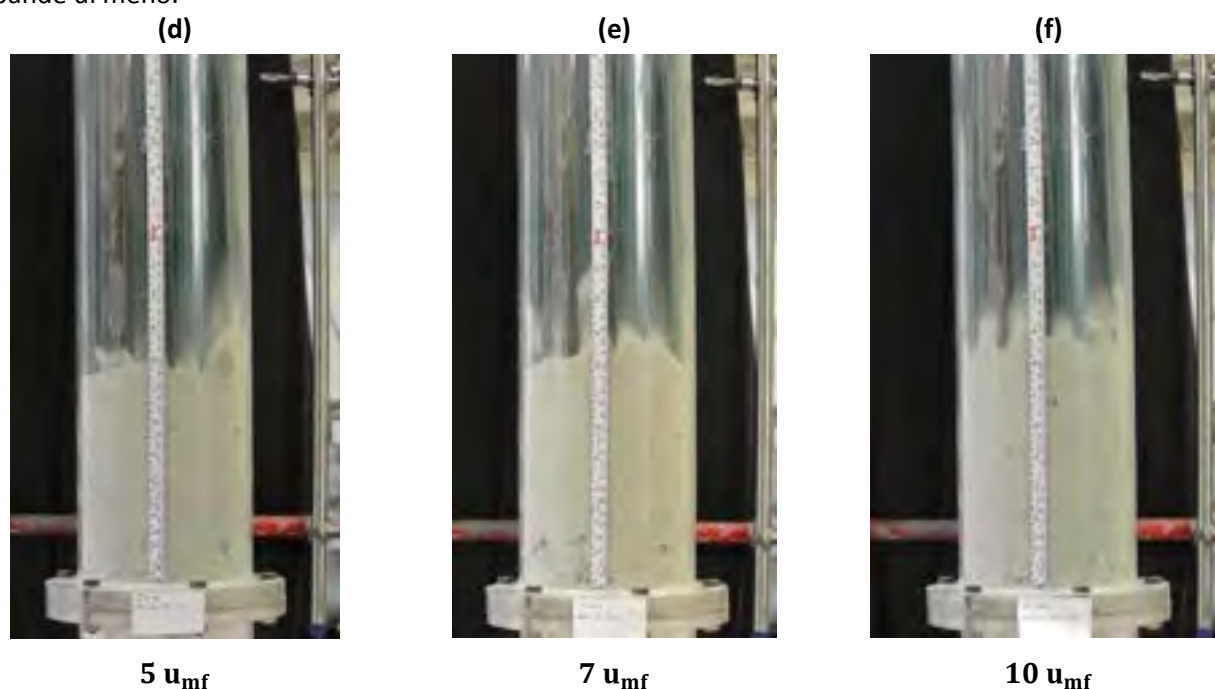


Figura 34. Espansione del letto con il modulo in condizioni di regime bollente

Nelle condizioni operative riportate in Tabella 23, si misura sperimentalmente l'altezza del letto nella fase di espansione alle diverse portate di aria (Tabella 24).

Tabella 23. Condizioni operative nella fase di espansione del letto con il modulo

Test	Velocità del gas ($u_{mf} = 3.8$ cm/s)	POSIZIONE ROTAMETRO 1	Portata di gas [l/min]
1b	5 u_{mf}	20	186
2b	7 u_{mf}	27	260
3b	10 u_{mf}	37	371

Tabella 24. Altezza totale del letto e holdup delle bolle nelle diverse condizioni investigate con l'apparecchiatura sperimentale (Figura 21)

Test	u [m/s]	$(u - u_{mf})$ [m/s]	H_{max} [m]	δ [-]
1b	0.19	0.15	0.20	0.20
2b	0.27	0.23	0.21	0.26
3b	0.38	0.34	0.22	0.29

Va sottolineato che la (44) – equazione di Darton [15] – si applica nel caso in cui le bolle sono libere di crescere senza ostacoli durante la loro risalita nel letto; pertanto il confronto con i dati sperimentali ha senso solo nel caso delle prove senza il modulo membrana. È ben evidente che nella configurazione con il modulo, il letto si espande di meno; inoltre, il diametro medio delle bolle per le portate investigate risulta essere inferiore rispetto alla configurazione in cui il letto non contiene il modulo membrana. È possibile spiegare questo risultato ipotizzando che nel primo caso le bolle, anche se di piccole dimensioni, salgono più velocemente nel letto, lungo i tubi membrana che rappresentano una sorta di percorso preferenziale per il loro cammino verso la superficie.

Le condizioni sperimentali del modello freddo sono state quindi estrapolate fino alle condizioni di funzionamento del calcinatore ($u = 17 u_{mf}$).

Per far ciò, si adimensionalizza l'Eq. (49), scegliendo come dimensione caratteristica il *pitch* della maglia quadrata e come velocità caratteristica quella di minima fluidizzazione.

I parametri adimensionali sono:

$$u^* = \frac{u}{u_{mf}}; \bar{d}_B^* = \frac{\bar{d}_B}{pitch}; g^* = \frac{g}{\frac{u_{mf}^2}{pitch}}; z^* = \frac{z}{pitch} \quad (50)$$

e l'espressione di Darton adimensionale diventa:

$$\bar{d}_B^* = \frac{0.54 \cdot (u^* - 1)^{0.4} \cdot \int_0^{z^*_{max}} z^{*0.8} dz^*}{g^{*0.2} \int_0^{z^*_{max}} dz^*} \quad (51)$$

In Figura 35, si riporta l'andamento dell'altezza massima adimensionale H_{max}^* in funzione di $(u^* - 1)^{0.4}$: si nota che con queste coordinate l'andamento dei punti sperimentali è ben approssimato da una retta ($R^2 = 0.99$). La Figura 35 consente di estrapolare il valore di H_{max}^* adimensionale alle condizioni di funzionamento del calcinatore ($u = 17 u_{mf}$, Tabella 25).

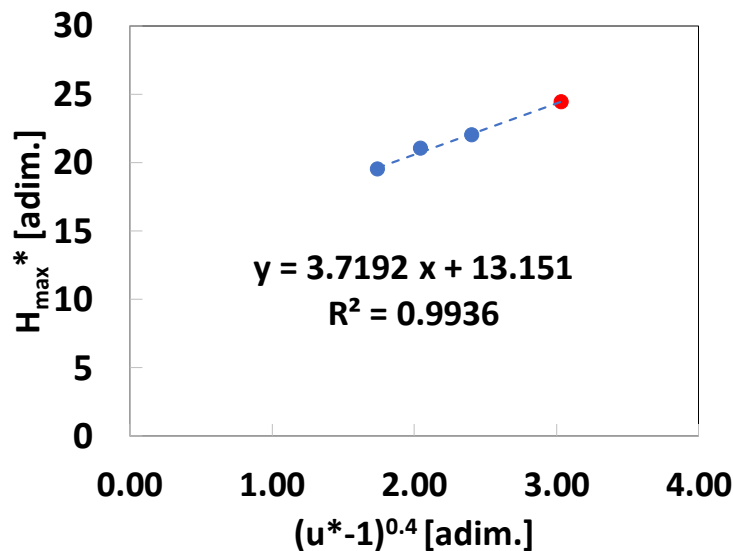


Figura 35. Estrapolazione dai dati sperimentali del modello freddo alle condizioni di funzionamento del calcinatore

Tabella 25. Estrapolazione dai dati sperimentali del modello freddo quando $u = 17 u_{mf}$

$u^* [-]$	$(u^* - 1)^{0.4} [-]$	$H_{max}^* [-]$	$\delta [-]$
17	3.03	24.4	0.29

In questo modo, è possibile prevedere che, quando il modello freddo opera con $u = 17 u_{mf}$, il letto si espande da 153 mm (altezza statica di letto) a 244 mm. Applicando la similitudine dinamica, per il calcinatore che opera a $17 u_{mf}$ si ottiene che il letto si espande da 500 a 706 mm. Come si evince dalla Figura 34f, l'effetto del fascio di tubi membrana consiste nel ridurre molto il diametro delle bolle rispetto a

quello previsto per un letto senza *internals*, in quanto esse rimangono confinate in una dimensione dello stesso ordine del pitch del fascio dei tubi-membrana.

5 CONCLUSIONI

Nel lavoro di ricerca il *test-rig* progettato nelle precedenti annualità, è stato adeguato ai nuovi parametri di rigenerazione del sorbente conducendo misure di permeazione di O_2 con una membrana perovskitica di tipo BSCF, alla temperatura di calcinazione ($T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) e a pressione atmosferica. Studi sperimentali in condizioni reagenti (ossi-combustione del metano) hanno dimostrato che la presenza di un combustibile (metano) nel lato permeato della membrana BSCF aumenta l'efficienza di separazione dell'ossigeno e l'effetto combinato dovuto all'aumento di temperatura ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) ed al consumo di comburente produce un incremento di permeabilità fino al 30 %.

È stato calibrato il modello di permeazione delle membrane perovskitiche alle nuove condizioni operative di rigenerazione del sorbente e sviluppato un modello bidimensionale della regione anulare di combustione, quella dove l'ossigeno permea e contemporaneamente reagisce con il metano. Le prove sperimentali condotte con il *test-rig* in condizioni riducenti, sono state quindi utilizzate per validare il modello cinetico, mostrando un buon accordo tra il risultato teorico ed il dato sperimentale. I risultati della prima fase sono stati utilizzati per il dimensionamento del reattore di calcinazione della piattaforma sperimentale ZECOMIX di Enea, stimando la portata di ossigeno in condizioni operative e, quindi, la superficie globale di membrana da prevedere per soddisfare il fabbisogno di energia termica del reattore ad alta temperatura. Diverse configurazioni, costituite ciascuna da 341 membrane, sono state proposte al fine di dimostrare la fattibilità tecnica di alimentare ossigeno con un sistema di membrane ceramiche a conduzione mista ionico-elettronica per la rigenerazione del sorbente in condizioni di interesse industriale.

Uno studio fluidodinamico è stato condotto in condizioni ambiente mediante un "*cold*" *model* per simulare l'accoppiamento membrana – letto fluidizzato in piccola scala e valutare l'espansione del letto in presenza del fascio di tubi membrana. Si è osservato che, in presenza del modulo a membrana, le bolle sono più piccole e veloci nella risalita attraverso il letto, in quanto il loro percorso è ostacolato dalla presenza del fascio di tubi. Di conseguenza, il letto in tali condizioni si espande di meno.

I risultati condotti in questa ultima fase, saranno utili per lo sviluppo futuro di un modello del calcinatore applicato ad un letto fluidizzato bollente che contiene un fascio multi – tubi di membrane perovskitiche per l'apporto di O_2 .

6 Riferimenti bibliografici

1. T. Antonini, P.U. Foscolo, K. Gallucci, "Realizzazione di un impianto da banco per misure di permeazione dell'ossigeno dall'aria attraverso membrane perovskitiche a trasporto ionico, ad alte temperature (850-1000 °C) Report RdS/PAR2014/249.
2. VITO (Vision on technology), Flemish Institute for Technological Research, in: <https://vito.be/en>.
3. J. Andersen, C. L. Rasmussen, T. Giselsson, P. Glarborg, "Global combustion mechanisms for usTae in CFD modeling under oxy-fuel conditions", *Energy & Fuels* 23 (2009) pp. 1379 – 1389
4. C. Westbrook, F. Dryer, "Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames", *Combustion Science and Technology* 27 (1981) pp. 31 – 43.
5. R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena* 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc, New York, 1924
6. X. Tan, K. Li, "Modeling of air separation in a LSCF hollow-fiber membrane module", *AIChE J.*, 48 (2002) pp. 1469–1477.
7. S.J. Xu, W.J. Thomson, "Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes", *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) pp. 3839–3850.
8. Definizione e progettazione di un dimostrativo innovativo completo di produzione di idrogeno ed elettricità con cattura della CO₂: condizioni operative del reattore di steam reforming, nelle fasi di assorbimento e rilascio (calcinazione) della CO₂. Modello per la reazione di assorbimento della CO₂ all'interno di una particella di sorbente. Studio sperimentale dello steam reforming di idrocarburi, in combinazione con la cattura di CO₂ su sorbente solido, Dipartimento di Chimica, ingegneria chimica e materiali dell'Università de L'Aquila, Report RSE/2009/196
9. S. Stendardo, P.U. Foscolo, "Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent", *Chem. Eng. Sci.*, 64 (2009) pp. 2343 – 2352.
10. B.R. Stanmore, P. Gilot, "Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration", *Fuel Process. Technol.*, 86 (2005) pp. 1707 – 1743.
11. I. Aloisi, N. Jand, S. Stendardo, P. U. Foscolo, "Hydrogen by sorption enhanced methane reforming: A grain model to study the behavior of bi-functional sorbent-catalyst particles", *Chem. Eng. Sci.*, 149 (2016) pp. 22 – 34.
12. D.Q. Kern, *Process Heat Transfer*, McGraw Hill, New Delhi, 1971
13. H.S. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 1992.
14. L.G. Gibilaro, *Fluidization-Dynamics*, Butterworth Heinemann, Oxford, 2001.
15. R.C. Darton, R.D. LaNauze, J.F. Davidson, D. Harrison, "Bubble Growth Due to Coalescence in Fluidised Beds", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 55 (1977) pp. 274 - 280

7 Abbreviazioni ed acronimi

BSCF	Membrana perovskitica Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}
ITM	Ion Transport Membrane
SMR	Steam methane reforming
TP	Temperatura lato permeato
TS	Temperatura lato shell
TF	Temperatura del forno

Simboli

A_m	supeficie effettiva di permeazione della membrana	cm^2
c_p	calore specifico	J/mol/K
C	concentrazione	mol/m^3
d_B	diametro della bolla	mm
d_i	diametro interno	mm
d_m	diametro medio della membrana	mm
d_o	diametro esterno	mm
d_p	diametro della particella	μm
ΔH_r	entalpia di reazione	kcal/mol
D	diffusività	
D_V	coefficiente di diffusione di bulk delle vacanze dell'ossigeno	m^2/s
f	frazione in volume	-
F	portata molare oraria	kmol/h
g	accelerazione di gravità	m/s^2
J_{O_2}	flusso di permeazione dell'ossigeno	$\mu\text{mol/cm}^2/\text{s}$
k_f	costante cinetica della reazione diretta	$\text{cm/atm}^{0.5}/\text{s}$
k_r	costante cinetica della reazione inversa	$\text{mol/cm}^2/\text{s}$
kR	raggio interno	mm
k_t	conduttività termica	$\text{W/m/}^\circ\text{C}$
L	lunghezza	mm
M	massa del letto	kg
$\mathcal{N}$	numero di membrane	
N	portata molare	mmol/min
P	pressione	atm
Q	portata volumetrica	m^3/s
R	costante universale dei gas	
R	raggio esterno	mm
r	coordinata radiale	-
$\mathcal{R}$	velocità di reazione	$\text{mol/m}^3/\text{s}$
Re	numero di Reynolds	-
S	sezione	m^2
T	temperatura	$^\circ\text{C}$
t	spessore	mm
u	velocità	m/s
v	velocità nel profilo laminare	m/s
V	volume di letto	m^3
W	portata ponderale dei solidi	kg/h
X	conversione	-
y	concentrazione volumetrica	$\% \text{ vol}$
z	coordinata assiale	-

Lettere greche

ε	grado di vuoto	-
μ	viscosità	$\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$
ρ	densità	kg/m^3

Pedici - apici

<i>air</i>	aria
<i>exp</i>	dato sperimentale
<i>g</i>	fase gas
<i>I</i>	lato aria
<i>II</i>	lato permeato
<i>mf</i>	minima fluidizzazione
<i>out</i>	uscita
<i>tot</i>	totale