

ENEA

Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Modello short-cut dinamico di un reattore catalitico per la cattura dell'anidride carbonica con dolomite

S. Stendardo, P. Deiana, A. Calabrò





Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Modello short-cut dinamico di un reattore catalitico per la cattura
dell'anidride carbonica con dolomite

S. Stendardo, P. Deiana, A. Calabrò

MODELLO SHORT-CUT DINAMICO DI UN REATTORE CATALITICO PER LA CATTURA
DELL'ANIDRIDE CARBONICA CON DOLOMITE

S. Stendardo, P. Deiana, A. Calabrò (ENEA)

Aprile 2009

Report Ricerca 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

MODELLO SHORT-CUT DINAMICO DI UN REATTORE CATALITICO PER LA CATTURA DELL'ANIDRIDE CARBONICA CON DOLOMITE.

INDICE

MODELLO SHORT-CUT DINAMICO DI UN REATTORE CATALITICO PER LA CATTURA DELL'ANIDRIDE CARBONICA CON DOLOMITE.	2
INDICE	2
NOMENCLATURA	3
1. S OMMARIO	5
2. I NTRODUZIONE	5
3. DESCRIZIONE DEL REATTORE DI CARBONATAZIONE	6
3.1. Cinetica delle reazioni di steam reforming e CO shift	6
3.2. Cinetica della reazione eterogenea gas – solido	7
3.2.1. <i>Sinterizzazione della particella di sorbente</i>	8
3.2.2. <i>Cambiamento strutturale del sorbente</i>	8
4. BILANCIO DI ENERGIA E DELLE SPECIE CHIMICHE	9
4.1. Bilancio delle singole specie chimiche	10
4.2. Bilancio di energia	11
5. P RESENTAZIONE DEI RISULTATI	11
5.1. Calcolo dei parametri di progetto del carbonatatore	13
6. I NTERFACCIA GRAFICA	17
7. C ONCLUSIONI	18
B IBLIOGRAFIA	20
A PPENDICE	21
A.1. DESCRIZIONE DEL MODELLO DELLA PARTICELLA	21
A.2. E QUAZIONI DI CONSERVAZIONI PER IL REAGENTE SOLIDO E GASSOSO .	24
A.3. E QUAZIONI ADIMENSIONALI.	25
A.4. PROCEDURA NUMERICA.	26

NOMENCLATURA

\bar{c}_{pg}	calore specifico a pressione costante del syngas	[kJ/(kmol-K)]
\dot{N}_i	portata molare della specie i	[kmol/h]
\mathcal{R}_{cbn}	velocità di cattura della CO ₂	[kmol/(s-m ³)]
\mathcal{R}_i	velocità di formazione della specie i-esima	[kmol/(s·kg _{at})]
A	superficie interna del reattore in contatto con il letto di particelle	[m ²]
a ₀	parametro di fitting	[s ⁻¹]
C	concentrazione del syngas all'interno del reattore	[kmol/m ³]
C _{Ae}	concentrazione all'equilibrio della CO ₂	[kmol/m ³]
C _f	concentrazione molare iniziale del syngas	[kmol/m ³]
C _i	concentrazione della specie i	[kmol/m ³]
c _{pgi}	calore specifico a pressione costante della specie i	[kJ/(kmol-K)]
c _{ps}	calore specifico a pressione costante del letto di solidi	[kJ/(kg-K)]
D _{in}	diametro interno del reattore di carbonatazione	[m]
d _p	diametro della particella di sorbente	[μm]
D _{pl}	coefficiente di diffusività attraverso il carbonato di calcio	[m ² /s]
H _i	entalpia della specie i	[kJ/kmol]
h _L	altezza del letto fluidizzato	[m]
k	costante cinetica	[m/s]
K _i	costante di assorbimento per la specie i [i=CH ₄ , H ₂ , CO: bar ⁻¹ ; i=H ₂ O: -]	
K _j	costante di equilibrio delle reazioni j [j=1,2: bar ² ; j=3: -]	
k _j	costante cinetica delle reazioni j [j=1,2: kmol bar ^{0.5} /(kg-cat-s); j=3: kmol/(kg-cat-s-bar)]	
M _{CaO}	massa dell'ossido di calcio	[kg]
M _{cat}	massa del catalizzatore	[kg]
N _{0ca}	moli dell'ossido di calcio per unità di volume della particella	[kmol/m ³]
N _{ca}	moli dell'ossido di calcio per unità di volume del reattore	[kmol/m ³]
n _i	moli della specie i	[kmol/h]
n _{tot}	numero totale delle moli del syngas	[-]
P	pressione all'interno del reattore	[atm]
p _i	pressione parziale della specie i-esima	[atm]
Q	Portata volumetrica del syngas	[m ³ /h]
Q _f	portata volumetrica iniziale del syngas	[m ³ /h]
R _j	velocità delle reazioni I, II, III	[kmol/(s·kg _{at})]
T	temperatura del syngas durante il processo	[K]
t	tempo	[h]
T _{bed}	temperatura iniziale del letto di solidi	[K]
t _c	tempo in cui inizia la modifica della struttura del CaCO ₃	[s]
T _f	temperatura di ingresso del syngas	[K]
t _S	tempo di residenza $\varepsilon_{bed} V_L/Q$	[h]
T _w	temperatura della superficie interna del reattore	[K]

U	coefficiente globale di trasferimento del calore	[kJ/(s-K-m ²)]
u	velocità di fluidizzazione	[m/s]
V _g	volume occupato dal syngas all'interno del reattore	[m ³]
V _L	volume del letto di solidi	[m ³]
V _S	volume occupato dai solidi	[m ³]
X	avanzamento della reazione di carbonatazione	[-]
x _Q	portata volumetrica adimensionale Q/Q _f	[-]
x _T	temperatura adimensionale T/T _f	[-]
y _i	frazione molare della specie i nel syngas	[-]
Z	rapporto tra i volumi molari del CaCO ₃ e del CaO (V _{CaCO3} /V _{CaO})	[-]
ΔH _{cbn}	entalpia della reazione di carbonatazione	[kJ/kmol]
ΔH _j	entalpia della reazione i-esima	[kJ/kmol]

Lettere greche

α _{i,j}	coefficiente stechiometrico della specie i nella reazione j	[-]
δ _{CaO}	diametro medio del grano di CaO	[m]
ε	porosità del letto	[-]
ρ _{cat}	densità reale del catalizzatore	[kg/m ³]
τ	tempo dimensionale t/t _s	[-]

1. SOMMARIO

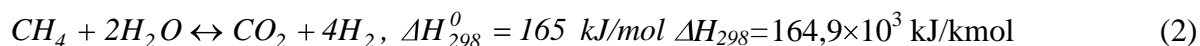
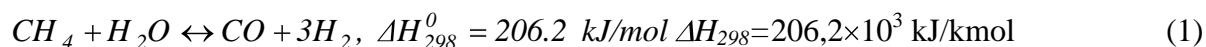
Nella piattaforma sperimentale Zecomix, che sarà realizzata presso il centro ricerche Casaccia dell'ENEA, è prevista la separazione della CO₂ da gas di sintesi ottenuto da gassificazione del carbone in un letto fluido. Il syngas da decarbonizzare verrà fatto passare attraverso un letto costituito da particelle di sorbente a base di calcio e particelle di catalizzatore a base di ossido di nichel necessario per far avvenire la reazione di reforming del metano contenuto nel syngas. Il progetto Zecomix ha come obiettivo lo sviluppo di tecnologie, componenti e sistemi innovativi al fine di promuovere la diffusione dell'idrogeno come vettore energetico. In questo documento verrà presentato un modello dinamico sviluppato in ambiente Matlab, per il reattore sperimentale di decarbonizzazione utile per studiarne il comportamento durante l'evoluzione temporale dello stesso e determinare, in tal modo, le condizioni operative del reattore. Lo scopo principale di questo modello è dimostrare la fattibilità tecnica dell'intero processo di produzione di idrogeno attraverso la reazione di steam reforming del metano con cattura "in situ" della CO₂. Sarà possibile in tal modo definire le principali variabili di progetto del reattore in esame (temperatura, pressione, portata volumetrica, diametro interno del reattore, altezza del letto in fase di carbonatazione), soggetto alle condizioni operative richieste dalla piattaforma Zecomix.

2. INTRODUZIONE

Una tecnologia matura per la produzione di idrogeno è basata sul processo di reforming del metano. Questo tipo di tecnologia può essere migliorata attraverso l'introduzione di un sorbente per la cattura della CO₂ formata durante il processo di reforming.

In questo modo, nel reattore di carbonatazione si viene a realizzare l'integrazione in un'unica apparecchiatura dei tre passaggi fondamentali di un impianto con gas di sintesi decarbonizzato: il reforming del metano, la reazione di CO-shift e l'adsorbimento dell'anidride carbonica nel sorbente solido a base di dolomite calcinata. La reazione di reforming del metano (MSR) e la separazione della CO₂ vengono previsti in un unico reattore al fine di trarre i vantaggi di una loro interazione.

Infatti, l'anidride carbonica così rimossa sposta l'equilibrio della reazione di steam reforming del metano e CO – shift verso una maggiore produzione di H₂. In presenza di un sorbente della CO₂ a base di ossido di calcio, le principali reazioni sono:



Il calore rilasciato durante la reazione di separazione dell'anidride carbonica viene utilizzato dalla reazione di steam reforming migliorando in tal modo l'efficienza dell'intero processo di produzione dell'idrogeno. La velocità della reazione endotermica è migliorata attraverso l'utilizzo di un catalizzatore commerciale a base di ossido di nichel. Precedenti lavori sull'assorbimento della CO₂ hanno dimostrato che la dolomite [1, 2] sottoposta ad un processo di calcinazione può essere utilizzata sotto forma di ossido di calcio come sorbente di anidride carbonica ad alta temperatura. I sorbenti solidi a base di ossido di calcio raggiungono, durante il processo di carbonatazione, una percentuale di conversione a

carbonato di calcio minore del 100 % [1, 3, 7].

In questo lavoro, la incompleta conversione dell'ossido di calcio (anche per particelle di dimensioni dell'ordine di 200 μm) è stata messa in relazione ad un cambiamento strutturale del sorbente solido in maniera tale che la diffusione attraverso lo strato di CaCO_3 diventi il meccanismo controllante dell'intero processo di decarbonizzazione del syngas.

Al fine di valutare le dimensioni di massima del reattore di reforming del metano, è venuto ad imporsi uno studio sulla cinetica delle principali reazioni chimiche che avvengono simultaneamente all'interno del volume dello stesso reattore. Nella formulazione del modello, pertanto, bisogna conoscere la velocità di reazione e l'insieme di reazioni intermedie che portano da uno stato iniziale ad un finale la trasformazione chimica in esame.

In seguito si deve stabilire la tipologia di reattore da studiare per potere definire i flussi di materia ed energia all'interno dello stessa apparecchiatura al fine di scrivere in maniera adeguata le equazioni di bilancio di materia ed energia che reggono il modello matematico del reattore sperimentale.

3. DESCRIZIONE DEL REATTORE DI CARBONATAZIONE

La particolarità del problema della gestione della cinetica del carbonatatore è che questa riguarda reazioni chimiche di specie che si trovano in fase diversa tra loro e che queste avvengono con velocità diverse fra loro. Dunque particolare importanza risiede la scrittura delle equazioni che reggono la cinetica delle reazioni sia che queste avvengano tra specie che si trovano nella stessa fase (ad esempio il processo catalitico di steam reforming) sia che procedano in fase eterogenea (processo di carbonatazione del CaO).

3.1. Cinetica delle reazioni di steam reforming e CO shift

Il modello cinetico delle reazioni in fase omogenea, analizzate in [4] viene riportato qui di seguito:

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

Tenuto conto delle 5, la velocità di formazione delle specie prodotte e di reazione delle singole specie reattive sono calcolate secondo la seguente formula:

$$\mathfrak{R}_i = \sum_{j=1}^3 \alpha_{i,j} R_j \tag{6-a}$$

Nel caso in esame abbiamo le seguenti equazioni:

$$\begin{aligned}
\mathfrak{R}_{CH_4} &= -(R_1 + R_2) \\
\mathfrak{R}_{H_2O} &= -(R_1 + 2R_2 + R_3) \\
\mathfrak{R}_{H_2} &= 3R_1 + 4R_2 + R_3 \\
\mathfrak{R}_{CO} &= R_1 - R_3 \\
\mathfrak{R}_{CO_2} &= R_2 + R_3
\end{aligned}
\tag{6}$$

Definite le velocità di reazione del reforming del metano e dello shift del monossido di carbonio si passa alla descrizione del modello a grani sferici utile per determinare il tasso di carbonatazione del sorbente solido.

3.2. Cinetica della reazione eterogenea gas – solido

Particolare attenzione si deve porre alla scelta del modello di reazione eterogenea dell'ossido di calcio con l'anidride carbonica. La Fig.1 riporta i risultati sperimentali [1] di una reazione di carbonatazione di una particella di CaO con diametro di 165 μm a due livelli di temperatura.

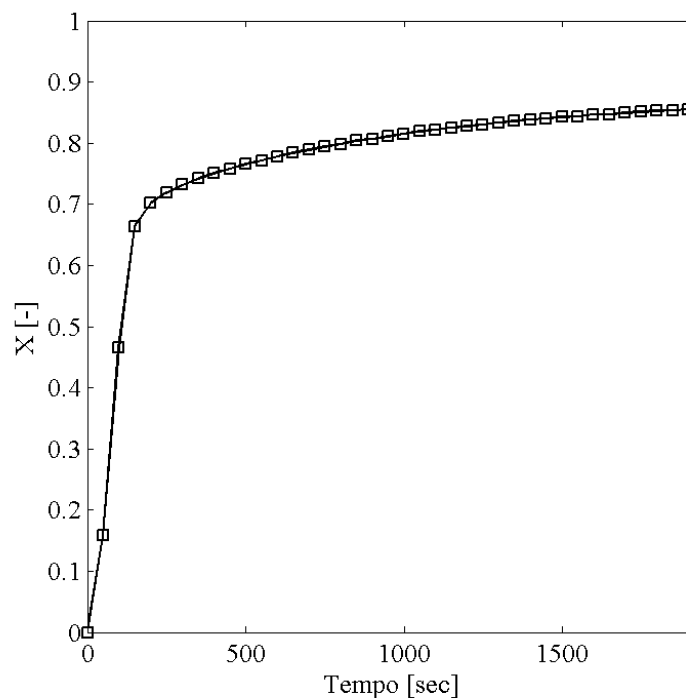


Figura 1 Risultati sperimentali di un processo di carbonatazione di una particella di CaO del diametro di 165 μm .

Vari modelli sono stati considerati in letteratura per descrivere la reazione eterogenea tra gas e solido. I più conosciuti sono il modello di reazione uniforme e il modello di reazione progressiva. Come dimostrato in [5] entrambi i modelli mal si adattano a determinare la conversione dell'ossido di calcio in carbonato di calcio proponendo a tale scopo il modello a grani proposto in [6].

In tale modello la superficie per unità di volume di solido è supposta proporzionale al numero di grani di carbonato di calcio, supposti di forma sferica, contenuto in quel dato volume.

In tal modo la velocità di cattura dell'anidride carbonica è:

$$\mathfrak{R}_{cbn} = N_{0Ca} \frac{dX}{dt} = \frac{k\sigma_{0,CaO}(I-X)^{\frac{2}{3}}(C_A - C_{Ae})}{I + \frac{k}{D_{pl}} \cdot \frac{I}{2} \delta_{CaO} \sqrt[3]{I-X} \left[I - \sqrt{\frac{I-X}{I+X(Z-1)}} \right]} \quad (6)$$

Nel modello a grani preso in considerazione si è supposto che il prodotto solido della reazione di carbonatazione si depositi sulla superficie di ogni singolo grano che costituisce la struttura della particella di dolomite calcinata. Si ipotizza inoltre che il singolo grano reagisce con l'anidride carbonica secondo il modello cinetico di reazione progressiva e che il carbonato di calcio si depositi sul cuore del grano non reagito mantenendo inalterata la forma sferica del grano stesso.

Come mostra la Fig.1, durante il processo di separazione dell'anidride carbonica si assiste al raggiungimento di un plateau inferiore al 100 % della conversione del sorbente, indice del fatto che parte dell'ossido di calcio non è raggiunto dal reagente gassoso. Questo fenomeno viene spiegato attraverso una modificazione strutturale del sorbente solido durante il processo di cattura dell'anidride carbonica.

3.2.1. Sinterizzazione della particella di sorbente

La sinterizzazione è un processo spontaneo che avviene in seguito ad una esposizione ad alta temperatura di un solido compatto di grani. La forza motrice di questo fenomeno è la minimizzazione delle superfici dei granuli. Il sistema iniziale è costituito da grani slegati con elevata energia superficiale solido – vapore con un solido formato da cristalli ben organizzati e con una minore energia superficiale solido – vapore. Il risultato diretto del processo di sinterizzazione è, quindi, la densificazione del solido accompagnata sia dalla diminuzione della porosità tra i grani che compongono la particella di sorbente sia dalla crescita della dimensione dei grani stessi. Durante il processo di sinterizzazione si riconosce, quindi, una prima fase in cui si ha un riarrangiamento dei granuli e la formazione di robusti legami tra di essi (denominati *colli*), una fase intermedia in cui cresce la dimensione dei colli e la porosità risulta racchiusa entro la superficie dei granuli (*porosità chiusa*) ed una terza fase finale in cui si ha un aumento della densificazione del compatto accompagnato da una graduale diminuzione della porosità chiusa. Tale fase si conclude quando la pressione dai gas intrappolati all'interno della porosità chiusa uguaglia la forza motrice della sinterizzazione dei granuli arrestando in tal modo la sinterizzazione del compatto.

Come anticipato prima, la differenza di energia libera tra le due parti di un bordo granulo è la forza motrice del processo di sinterizzazione del granulo spingendone il bordo verso il suo centro di curvatura. In questo modo si diminuisce l'area superficiale e quindi l'energia dell'intero sistema che diventa, così, più stabile. La porosità, durante il processo di minimizzazione della superficie dei granuli, può rimanere legata al bordo in movimento del granulo ed essere trasportata. In questo caso la porosità chiusa del compatto viene rapidamente ridotta. Se invece la velocità del bordo del grano è molto veloce, la porosità può venire intrappolata nel granulo stesso ed in questo caso i pori si muoveranno lentamente rispetto al caso di pori legati in superficie e non verranno, in tal modo, eliminati.

3.2.2. Cambiamento strutturale del sorbente

Nel modello a grani analizzato in [6], si fa l'ulteriore ipotesi che il prodotto solido della reazione di carbonatazione, durante la cattura di CO₂ cambia la propria struttura. La scelta di introdurre il cambiamento strutturale è legato al fatto che è stata osservata in [1] una

riduzione della conversione finale anche per particelle di 165 μm per le quali è difficile immaginare che la diffusione nei pori diventi il meccanismo controllante soprattutto se si tratta di dolomite dove l'ossido di magnesio non reagisce.

L'introduzione del cambiamento strutturale della particella di sorbente implica una diminuzione della diffusività effettiva nel layer del carbonato di calcio. Si propone per il coefficiente di diffusività la seguente relazione:

$$D_{pl} = D_{pl0} \cdot \exp(-aX^b) \quad (7)$$

dove a è detto *decay parameter* mentre b è un parametro di fitting del modello. Per i punti sperimentali riportati in Fig. 1 e per il solo caso a 700 °C, otteniamo i seguenti valori:

a [-]	12,4
b [-]	1,45

Tabella 1 Parametri di fitting dei punti sperimentali

Con i dati riportati in Tab. 1 otteniamo i risultati numerici riportati in Fig. 2:

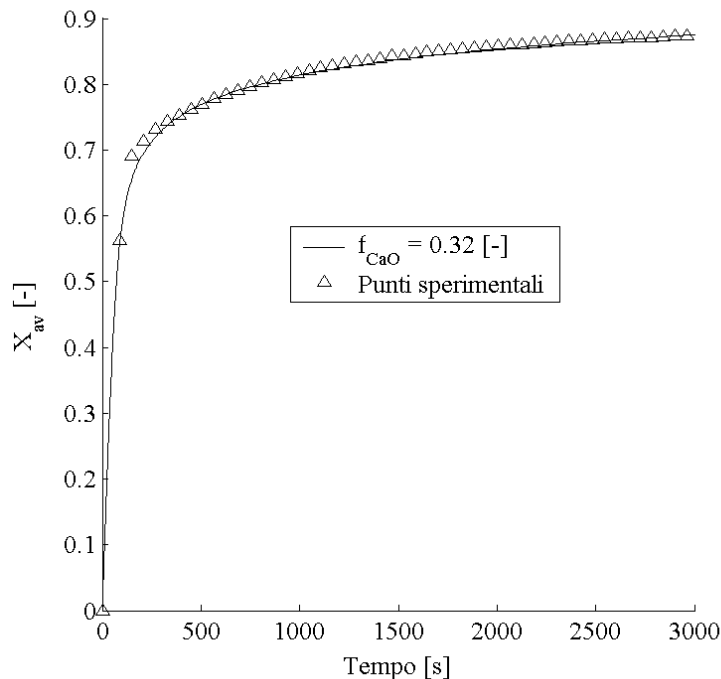


Figura 2 Confronto dei risultati numeri e dei punti sperimentali a 700 °C.

Come si vede in Fig. 2 si ha una buona sovrapposizione dei risultati numerici ai punti sperimentali.

4. BILANCIO DI ENERGIA E DELLE SPECIE CHIMICHE

In questa sezione si introdurranno le equazioni di bilancio di materia ed energia che stanno alla base dello studio del comportamento del carbonatore durante l'intero processo di reforming del metano e cattura *in situ* della CO₂ prodotta. Per poter assicurare un buon grado di mescolamento tra la fase solida del sorbente e del catalizzatore con la fase gassosa, si suggerisce l'uso della tecnologia a letto fluido in quanto la rapidità con cui avviene il mescolamento dei solidi permette di avvicinarsi molto a condizioni isoterme in tutto il

volume del letto rendendo in tal modo il processo facilmente controllabile, inoltre viene favorita, rispetto ad altre tecnologie (ad esempio il letto fisso) il trasporto di materia ed energia da una fase all'altra.

Uno strumento fondamentale che sta alla base della risoluzione di un tale problema è l'equazione di bilancio delle singole specie chimiche e dell'energia scambiata dal reattore sperimentale di carbonatazione. Un'equazione generale di bilancio può esprimersi nel seguente modo:

$$(input\ di\ \theta) - (output\ di\ \theta) + (generazione\ di\ \theta) = (accumulo\ di\ \theta) \quad (8)$$

Questa equazione esprime il bilancio di una qualsiasi grandezza per unità di tempo attraverso un ben determinato volume di controllo. Di seguito verrà applicata un'equazione di bilancio alle singole specie chimiche e all'energia scambiata attraverso il volume del letto di particelle. In questo modo, le variabili dipendenti come la temperatura e la concentrazione di anidride carbonica all'interno del volume del letto di particelle solide sono considerate uniformi in tutto il sistema reattivo. Le equazioni di bilancio, così determinate formeranno in tal modo un sistema di equazioni differenziali ordinarie in cui la variabile indipendente è il tempo.

4.1. Bilancio delle singole specie chimiche

Per quanto detto prima il reattore viene modellato in termini di un CSTR (Continuously Stirred tank Reactor). In questo tipo di reattore ideale, i vari reagenti sono supposti essere perfettamente mescolati in tal modo la temperatura e la concentrazione dei vari componenti del syngas decarbonizzato hanno lo stesso valore sia all'interno del reattore che all'uscita dello stesso.

Il bilancio delle specie chimiche scritto in termini di moli coinvolte nelle reazioni (1), (2), (3)

$$(n_i)_{in} - (n_i)_{out} + V_L \rho_{cat} \mathcal{R}_i = \frac{d}{dt}(n_i) \quad (9-a)$$

dove $i = CH_4, H_2O, CO, H_2$. Nel caso dell'anidride carbonica bisogna considerare il termine che tiene conto della reazione di carbonatazione

$$(n_{CO_2})_{in} - (n_{CO_2})_{out} + V_L \rho_{cat} \mathcal{R}_{CO_2} - V_L \mathcal{R}_{cbn} = \frac{d}{dt}(n_{CO_2}) \quad (9-b)$$

Supponendo che il volume del sistema reagente sia fisso nel tempo, l'equazione di bilancio delle varie specie chimiche per $i = CH_4, H_2O, CO, H_2$ diviene:

$$(QC_i)_{in} - (QC_i)_{out} + V_L \rho_{cat} \mathcal{R}_i = V_L \frac{d}{dt}(C_i) \quad (10-a)$$

mentre per l'anidride carbonica si ha:

$$(QC_{CO_2})_{in} - (QC_{CO_2})_{out} + V_L \rho_{cat} \mathcal{R}_{CO_2} - V_L \mathcal{R}_{cbn} = V_L \frac{d}{dt}(C_{CO_2}) \quad (10-b)$$

mentre per la specie inerte l'Eq. 9-a si riduce nella seguente:

$$(QC_{N_2})_{in} - (QC_{N_2})_{out} = V_L \frac{d}{dt}(C_{N_2}) \quad (10-c)$$

Adimensionalizzando in maniera opportuna le Eq. 10 otteniamo:

$$\begin{aligned}
\frac{dy_i}{d\tau} &= y_i \frac{1}{x_T} \frac{dx_T}{d\tau} + y_{i,in} x_T - y_i x_Q + \frac{x_T}{n_{tot,in}} \mathfrak{R}_i \rho_{cat} V_L \\
i &= CH_4, H_2O, CO, H_2 \\
\frac{dy_{N_2}}{d\tau} &= y_i \frac{1}{x_T} \frac{dx_T}{d\tau} + y_{i,in} x_T - y_i x_Q \\
\frac{dy_{CO_2}}{d\tau} &= y_i \frac{1}{x_T} \frac{dx_T}{d\tau} + y_{CO_2,in} x_T - y_i x_Q + \frac{x_T}{n_{tot,in}} \mathfrak{R}_{cbn} V_L - x_T \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{N_{Ca}}{C_f} \frac{dX}{dt}
\end{aligned} \tag{11}$$

Per poter descrivere in maniera adeguata il comportamento del sistema reagente, insieme al bilancio delle specie chimiche coinvolte, viene analizzata l'equazione del bilancio di energia scambiata durante il processo di decarbonizzazione.

4.2. Bilancio di energia

In questo paragrafo verrà introdotta l'equazione di bilancio dell'energia scambiata attraverso il volume di controllo durante la reazione di decarbonizzazione del syngas. Nel caso di reattore CSTR l'equazioni di bilancio dell'energia assume la forma:

$$\begin{aligned}
Q_{in} \sum_{i=1}^{specie} C_{i,in} (H_{i,in} - H_i) - M_{cat} \sum_{j=1}^{III} R_j \Delta H_j + \\
+ UA(T_w - T) - V_L N_{Ca} \frac{dX}{dt} \Delta H_{cbn} = (V_S \rho_{bed} c_{ps} + V_G C \bar{c}_{pg}) \frac{dT}{dt}
\end{aligned} \tag{13}$$

Adimensionalizzando in maniera opportune l'Eq. 13 otteniamo:

$$\begin{aligned}
\frac{dx_T}{d\tau} &= \frac{1 - \left(\frac{1}{\bar{c}_{pg,in}} \sum_{i=1}^{specie} y_{if} c_{pgi} \right) x_T - \left(\sum_{j=1}^{III} R_j \Delta H_{Rj} \right) \cdot \rho_{cat} V_L}{\frac{1}{\varepsilon} \frac{\rho_{bed}}{C_{in}} \frac{c_{ps}}{\bar{c}_{pg,in}} + \frac{1}{x_T} \frac{\bar{c}_{pg,out}}{\bar{c}_{pg,in}}} + \\
&+ \frac{UA \left(\frac{T_w}{T_f} - x_T \right)}{\frac{n_{tof} \bar{c}_{pg,in}}{\varepsilon} \frac{N_{Ca}}{C_f} \frac{\Delta H_{cbn}}{\bar{c}_{pg,in}} \frac{dX}{dt}} - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{N_{Ca}}{C_f} \frac{\Delta H_{cbn}}{\bar{c}_{pg,in}} \frac{dX}{dt} \\
i &= CH_4, H_2O, CO, CO_2, H_2, N_2 \\
j &= I, II, III
\end{aligned} \tag{14}$$

Dopo avere introdotto le equazioni di bilancio di materia ed energia e averle scritte in forma dimensionale, di seguito verrà integrato in ambiente Matlab il sistema di Eq. (11, 14) per determinare la risposta del carbonatore a diverse condizioni operative.

5. PRESENTAZIONE DEI RISULTATI

Per come è stata concepita la piattaforma sperimentale, il carbonatore viene collocato a valle del gassificatore e a monte dell'isola di potenza. Lo scopo principale del reattore di

carbonatazione è quello di fornire una portata di 5 kmol/h di idrogeno ad una microturbina. Supponendo la composizione del syngas da decarbonizzare mostrata in Tab 1

Specie chimica	Portata [kmol/h]
CH ₄	0,94
H ₂	0,98
H ₂ O	4,69
CO	0,65
CO ₂	0,36

Tabella 2 Composizione del syngas da carbone

ed una data conversione dei reagenti coinvolti nelle reazioni (1-2-3) si ottiene la portata molare al reattore, la carica di dolomite e di catalizzatore. Noto il valore della portata molare e la temperatura operativa del reattore sperimentale, è possibile calcolare la portata volumetrica. Supponendo, inoltre, una velocità di fluidizzazione si può determinare il diametro interno del carbonatore.

Quindi la scelta del valore della temperatura operativa del reattore di carbonatazione ha un'importanza fondamentale nel suo dimensionamento.

L'obiettivo principale di questo documento è determinare la temperatura ottimale del sistema reagente attraverso uno studio di sensitività del sistema di Eq. (11, 14) e calcolare, quindi, il periodo di pre-breakthrough del carbonatore superato il quale il letto di particelle di sorbente deve essere avviato ad un processo di calcinazione.

Pertanto, verranno mostrate varie simulazioni in cui si analizza il comportamento del reattore in condizioni adiabatiche ed isoterme. Il carbonatore, nella piattaforma sperimentale, verrà fatto lavorare in condizioni isoterme al fine di condurre in maniera adeguata l'intero processo di decarbonizzazione del syngas.

Il calore specifico a pressione delle varie specie chimiche sono stati ottenuti attraverso una correlazione polinomiale del tipo:

$$c_{pgi} = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^5 + gT^6 \quad (15)$$

dove i coefficienti per le varie specie chimiche e per l'intervallo analizzato (400 °C ÷ 700 °C) sono riportate nella seguente Tab. 2:

Parametri di correlazione	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂
g	2.10e-017	-7.62e-020	-1.52e-017	-6.31e-018	3.41e-017	-2.3e-018
f	-1.44e-013	-3.35e-015	1.02e-013	4.58e-014	-2.39e-013	1.25e-014
e	4.04e-010	2.29e-011	-2.79e-010	-1.33e-010	6.80e-010	-2.14e-011
d	-5.86e-007	-5.69e-008	3.95e-007	1.96e-007	-1.e-006	4.99e-009
c	0.00044	6.395e-005	-0.00031	-0.000148	0.00081	2.00e-005
b	-0.1029	-0.025	0.1587	0.0555	-0.32	-0.0121
a	39.92	32.56	9.944	21.19	86.87	31.02

Tabella 3 Parametri di correlazione per l'Eq. 15

Per la fase solida, si è supposto che il calore specifico a pressione costante sia pressoché costante al variare della temperatura operativa del reattore.

Riassumendo le ipotesi fondamentali del modello dinamico sono:

- Il reattore di carbonatazione si può schematizzare attraverso un CSTR in cui le grandezze all'uscita sono rappresentative dell'intero processo di decarbonizzazione (l'obiettivo fondamentale, infatti, non è conoscere puntualmente la temperatura e la concentrazione delle varie specie chimiche all'interno del reattore);
- Le specie gassose hanno un comportamento ideale, il loro calore specifico varia al variare della temperatura;
- Lo schema chimico preso in esame è quello costituito dalle reazioni (1,2,3,4);
- Per l'analisi delle reazioni di steam reforming, CO-shift è stato utilizzato il modello di Xu-Froment;
- Per la cattura dell'anidride carbonica si usa un modello cinetico a grani in cui si suppone che la struttura del prodotto solido vari durante la reazione di carbonatazione.

In conclusione, i passi fondamentali della stesura del modello sono:

1. calcolo della carica di dolomite, del catalizzatore e della portata molare elaborata dal reattore di carbonatazione;
2. implementazione del modello di Xu-Froment;
3. implementazione del modello a grani;
4. scrittura delle equazioni di bilancio di materia ed energia;
5. adimensionalizzazione delle equazioni che reggono il modello;
6. integrazione del sistema di equazioni (11,14);
7. calcolo della temperatura della composizione del syngas decarbonizzato e dell'intervallo di pre-breakthrough del carbonatatore;
8. determinazione della portata volumetrica del syngas che interessa il carbonatatore;
9. calcolo del diametro interno del reattore e dell'altezza del letto in regime di fluidizzazione;

5.1. Calcolo dei parametri di progetto del carbonatatore

I principali parametri imposti nella simulazione sono la portata molare del syngas e la sua composizione (si suppone trascurabile la presenza dell'azoto), la carica dei solidi e la dimensione media delle particelle di dolomite e catalizzatore, i parametri stimati sono, invece, la velocità di fluidizzazione e la densità media del letto in regime di fluidizzazione, questi parametri verranno in seguito verificati in sede di sperimentazione. La Tab. 4 mostra un riepilogo dei principali parametri utilizzati per le simulazioni:

d_p	200 [μm]
u	0,2 [m/s]
M_{CaO}	216 [kg]
M_{cat}	104 [kg]
ε	0,7 [-]
Q_{in}	7,62 [kmol/h]

Tabella 4 Parametri utilizzati per la simulazione del reattore

Come anticipato, viene mostrato in questa sezione del documento, uno studio di sensitività del sistema reagente al variare sia della temperatura che della pressione al fine di determinare il valore ottimale di questi parametri. La temperatura operativa del reattore viene scelta in maniera tale da avere una buona resa nella produzione di idrogeno.

Pertanto di seguito vengono raccolti in forma di grafici i risultati di uno studio di sensitività del sistema al variare del valore di temperatura del sistema reattivo.

Per scegliere la temperatura più favorevole alla conduzione del processo in esame si è scelto di portare avanti una serie di simulazioni del reattore sperimentale in condizioni isoterme in

maniera tale da individuare la temperatura ideale cui sottoporre il processo per avere una buona tenore di idrogeno nel syngas decarbonizzato.

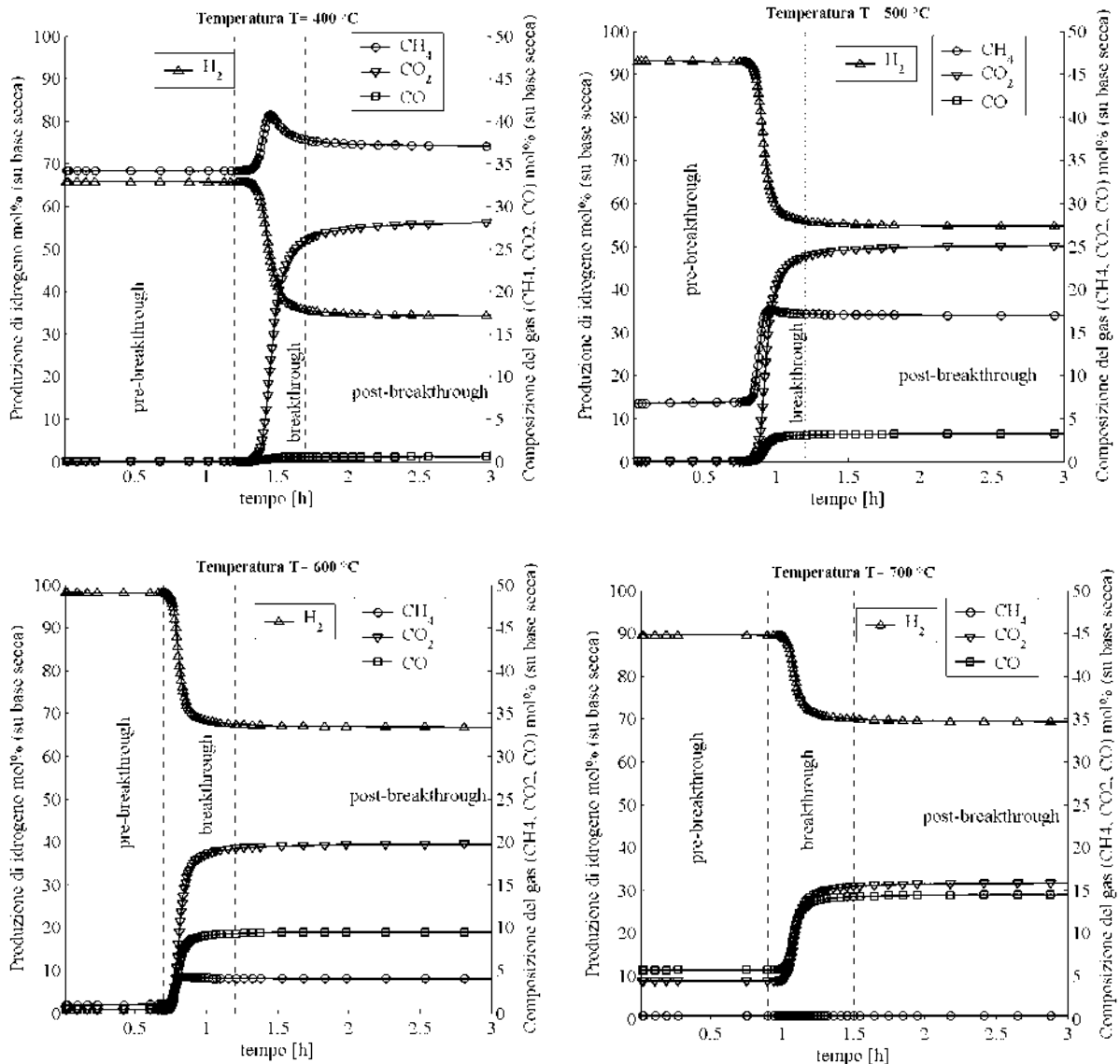


Figura 3 Curve di breakthrough del carbonatare a diversi valori della temperatura

Si nota come il reattore di carbonatazione durante l'evoluzione temporale presenta tre diversi intervalli di comportamento:

- un primo periodo di pre-breakthrough in cui si ha il massimo della produzione di idrogeno grazie alla cattura “*in situ*” della CO_2 con il conseguente spostamento dell'equilibrio verso la produzione di idrogeno;
- un periodo di break-through in cui la capacità sorbente del letto di dolomite calcinata inizia a diminuire a causa dell'aumento della resistenza offerta dallo strato di carbonato di calcio alla diffusione dell'anidride carbonica verso l'ossido di calcio.
- Un terzo ed ultimo periodo di post-breakthrough durante il quale, nel reattore, esaurita la capacità sorbente del letto, prendono luogo le sole reazioni chimiche (1, 2, 3).

Al fine di condurre un confronto tra le risposte del carbonatare alle varie temperature imposte, riportiamo nella seguente Fig. il tenore di idrogeno del syngas una volta che questo viene sottoposto al processo di cattura “*in situ*” della CO_2 .

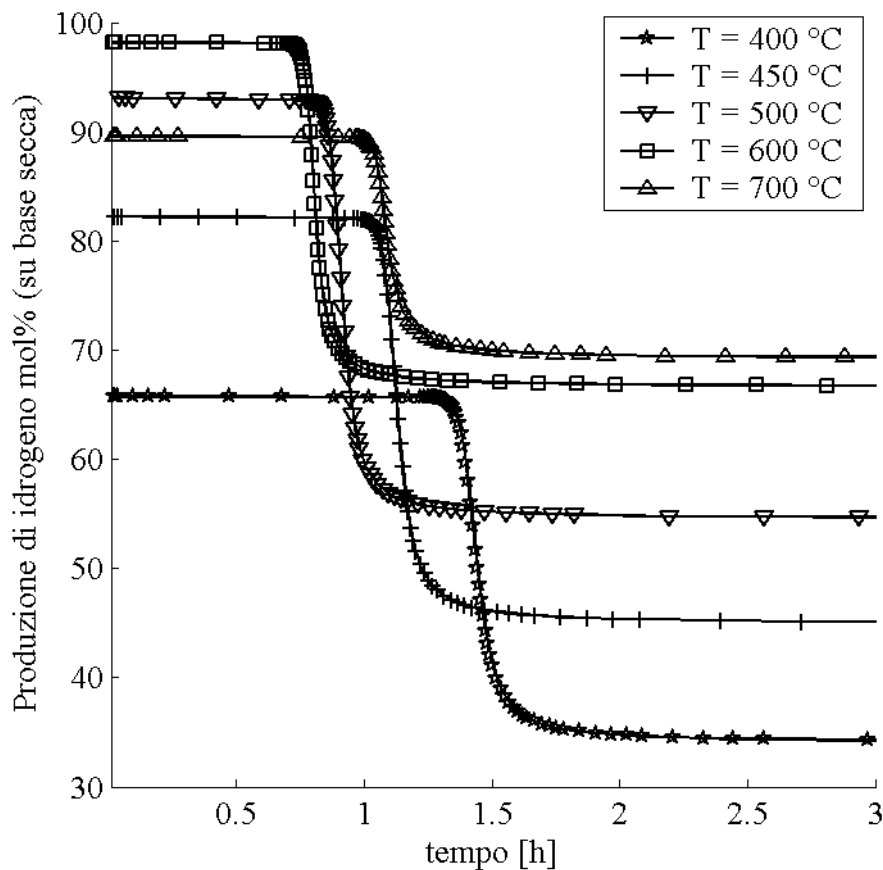


Figura 4 Confronto della produzione di idrogeno a diverse temperature

Spostiamo la nostra attenzione, in particolare, sul comportamento del reattore nel periodo di pre-breakthrough in cui si ha la separazione della CO₂ e che quindi è il periodo di interesse per il processo in esame.

Si vede come all'aumentare della temperatura il tenore d'idrogeno in equilibrio, durante la cattura dell'anidride carbonica, cresce fino ad un massimo relativo alla temperatura di 600 °C.

A questo valore di temperatura compete un periodo di break-through di circa 1 h dopo il quale, la cattura dell'anidride carbonica si riduce. Infine, durante il periodo di post-breakthrough, il tenore di idrogeno cresce al crescere della temperatura non presentando, quindi, nel range di temperatura analizzato alcun massimo.

Questa conclusione è del resto congruente con l'osservazione fatta prima. Infatti, nel periodo di post-breakthrough la reazione principale è quella di steam-reforming che, essendo fortemente endotermica, è favorita ad alte temperature.

Individuata, quindi, la temperatura di 600 °C, si verificare che la produzione di idrogeno durante il periodo di cattura della CO₂ sia congrua al fabbisogno richiesto dalla micro-turbina.

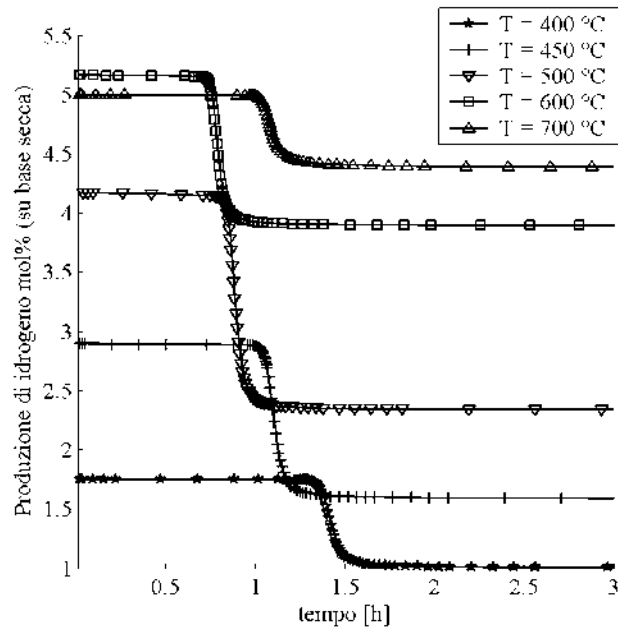


Figura 5 Portata molare di idrogeno prodotta dal carbonatatore al variare della temperatura

Si nota come a temperatura di 600 °C si ha effettivamente la portata molare richiesta dalla turbina. A questa temperatura, per quanto detto prima, il modello restituisce il valore del diametro interno del reattore alla temperatura richiesta. Alla temperatura ottimale, il modello restituisce un valore per il diametro interno di $D_{in}=0,98$ m ed un'altezza del letto in condizioni di fluidizzazione pari a $h_L=0,55$ m.

Individuata la temperatura operativa del reattore e le sue grandezze geometriche principali, si analizza, attraverso uno studio di sensitività della pressione (alla temperatura di 600 °C), il comportamento del reattore sottoposto a diversi livelli di pressione.

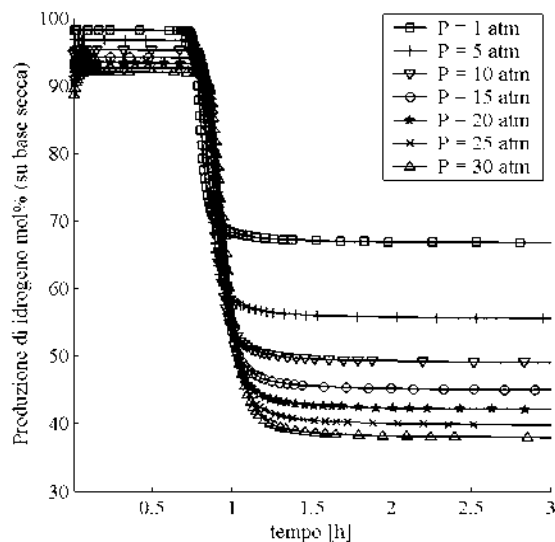


Figura 6 Analisi di sensitività della pressione.

La Fig 6 mostra come un aumento della pressione sfavorisce la produzione di idrogeno durante tutto l'intervallo esaminato (conclusione, questa, ovvia in quanto le reazioni (1, 2)

procedono con un aumento di numero di moli). Questa diminuzione di produzione di H_2 è più contenuta nel periodo di pre-breakthrough in quanto durante questo intervallo la separazione della CO_2 favorisce la produzione dell'idrogeno attenuando, quindi, gli effetti di un aumento di pressione sull'equilibrio chimico. Si sceglie, quindi, come valore di pressione cui condurre il processo di reforming del metano con separazione "in situ" della CO_2 il valore della pressione atmosferica (1 atm). Riportiamo in Tab. 5 un riepilogo dei risultati ottenuti attraverso lo studio di sensitività:

T	600 [°C]
P	1 [atm]
D_{in}	0,98[m]
h_L	0,55[m]
Q_f	545,8[m ³ /h]
\dot{n}_{H_2}	5,1[kmol/h]
Pre-breakthroughf	50-60 [min]

Tabella 5 Parametri di progetto del carbonatatore

6. INTERFACCIA GRAFICA

Per rendere fruibile il modello si è sviluppata un interfaccia grafica (GUI) in ambiente Matlab che consente l'immissione di dati di progetto (dimensione della particella, dimensione dei grani, portata volumetrica e composizione del syngas da decarbonizzare), l'avvio della simulazione, il salvataggio e la visualizzazione dei risultati numerici. L'interfaccia è dotata di oggetti grafici intuitivi come pulsanti, assi per la visualizzazione delle curve di breakthrough e pop-up menù. Ad esempio, come si vede in fig. 7, digitando opportuni valori di pressione e temperature in caselle di immissione è possibile variare le condizioni operative del reattore di carbonatazione.

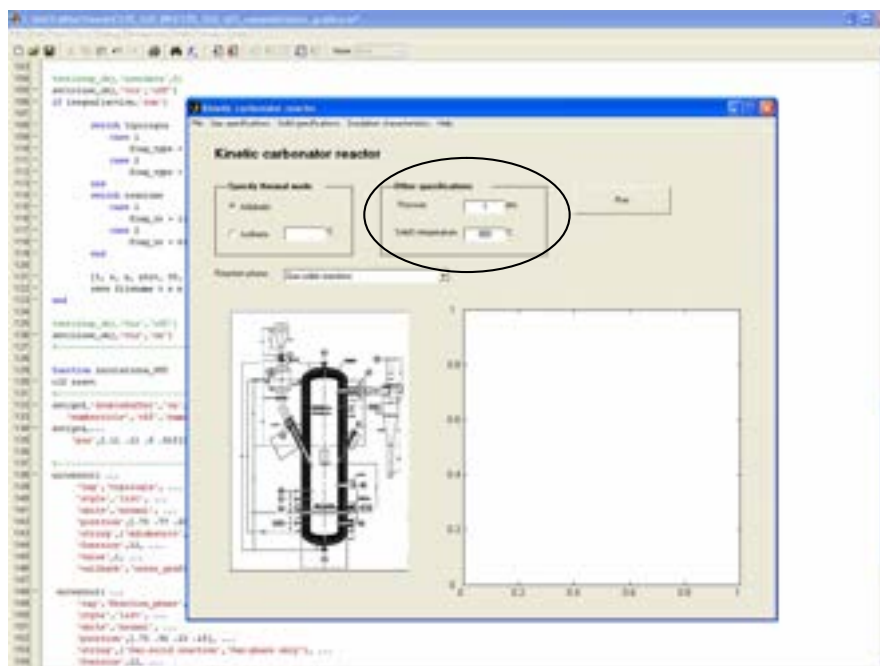


Figura 7 Interfaccia grafica del modello short-cut

Inoltre si può utilizzare un particolare pop-up menu di cui l'interfaccia grafica è dotata, in modo da poter selezionare il modello per la simulazione di un reformer convenzionale.

Attraverso l'utilizzo di radio button si può selezionare la tipologia di reattore (isotermo o adiabatico).

Pop-up menù richiamano ulteriori finestre di dialogo, come mostrato nella seguente fig. 8, per l'immissione della composizione media del syngas e delle grandezze che caratterizzano il sorbente solido

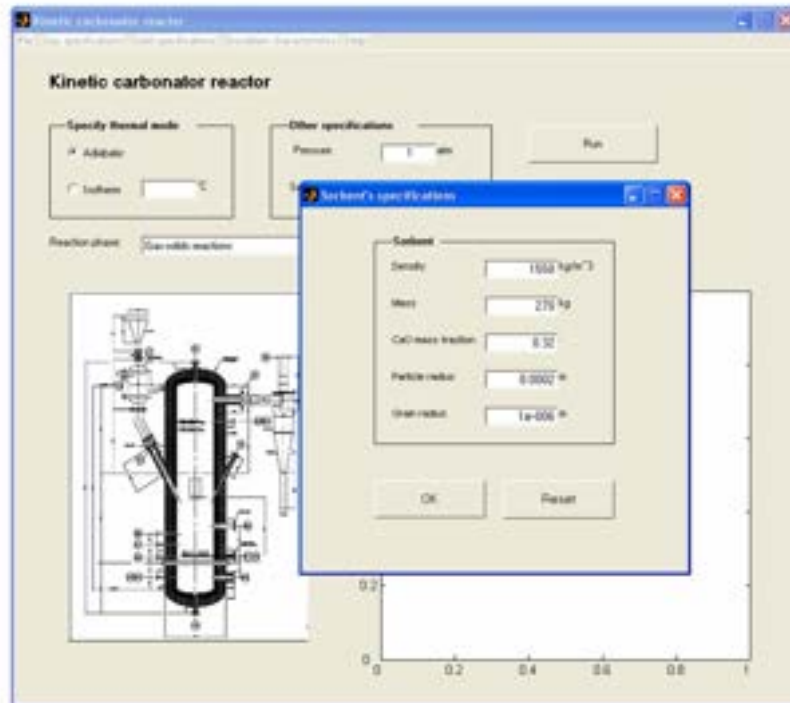


Figura 8 Finestra di dialogo per l'immissione di ulteriori parametri utili per la simulazione.

Dopo aver inserito i dati richiesti dal modello, è possibile avviare la simulazione del reattore catalitico attraverso il pulsante *Run*. In conclusione, fornendo questa interfaccia tra l'utente ed il codice, la GUI permette all'utente di utilizzare il codice senza la conoscenza di comandi specifici che verrebbero, altrimenti, richiesti.

7. CONCLUSIONI

In questo documento è stato affrontato il problema della progettazione del reattore di carbonatazione in cui avviene la reazione di steam-reforming del metano, la reazione di water gas-shift e separazione “*in situ*” dell'anidride carbonica prodotta. Lo studio è stato condotto mediante un modello non stazionario sviluppato in ambiente Matlab introducendo un modello a grani come modello cinetico della reazione di cattura della CO₂ ed il modello di Xu-Froment per la base dello studio cinetico delle reazioni di steam reforming e CO-shift.

Poiché da dati sperimentali sulla conversione dell'ossido di calcio si è riscontrato, anche per particelle di sorbente dell'ordine di 100 μm, una conversione inferiore a uno si è ipotizzato un cambiamento strutturale del prodotto solido della reazione di carbonatazione. In tal modo si è introdotta una formula del coefficiente di diffusività dell'anidride carbonica attraverso lo strato di carbonato di calcio che potesse bene fittare tali valori sperimentali.

L'implementazione dei modelli cinetici di cui sopra, ha permesso la scrittura dell'equazioni differenziali di bilancio di materia e di energia che stanno alla base del modello introdotto. Per il particolare regime in cui verrà fatto lavorare il letto di particelle di sorbente e catalizzatore, si è modellato l'intero reattore di carbonatazione attraverso un mescolatore perfetto. Tale scelta di non determinare puntualmente la temperatura e la concentrazione delle

varie specie chimiche all'interno del reattore è stata dettata dall'esigenza di avere tempi di calcolo veloci e compatibili con un simulatore di impianti energetici.

Si sono individuati, quindi tre intervalli in cui il sistema presenta un diverso comportamento, nel primo intervallo di pre-breakthrough in cui avviene la reazione di steam-reforming, CO-shift e la contemporanea cattura della CO₂, un secondo intervallo detto di breakthrough in cui inizia ad esaurirsi la capacità sorbente del letto di dolomite calcinata seguita dal terzo intervallo in cui nel reattore di carbonatazione avvengono le sole reazioni di steam reforming e CO-shift. In particolare è stato analizzato l'effetto della temperatura operativa del carbonatore nella produzione di idrogeno e nell'estensione del periodo di pre-breakthrough. Uno studio di sensibilità della temperatura ha poi mostrato qual è il valore ottimale di questa variabile di progetto portando alla determinazione del diametro interno del reattore e l'altezza del letto fluidizzato. Oltre all'analisi di sensibilità della pressione è stato condotto uno studio di sensibilità sulla pressione per determinare la pressione ottimale cui condurre il processo di produzione di idrogeno.

I risultati ottenuti dal modello hanno permesso, dunque, di determinare la temperatura e la pressione adeguata al processo in esame consentendo la determinazione delle grandezze geometriche significative del reattore di carbonatazione quali il diametro interno, altezza del letto. Inoltre è stato possibile calcolare il periodo di pre-breakthrough durante il quale nel reattore avviene la separazione dell'anidride carbonica dal syngas. La conoscenza di tale intervallo di tempo è un dato importante nella conduzione del carbonatore. Concluso l'intervallo di pre-breakthrough in cui il sorbente ha esaurito la loro capacità sorbente, infatti, l'intero letto particelle deve essere avviato ad un processo di calcinazione al fine di ripristinare le condizioni iniziali del reattore di carbonatazione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Gallucci, K., Stendardo, S., Foscolo, P.U. *CO₂ capture in hydrogen production from renewable sources*. HYSYDays – 2nd World Congress of Young Scientists on Hydrogen Energy Systems 2007;
- [2] Johnsen, K.; Ryu, H.J.; Grace, J.R. Lim, C.J. *Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO₂ acceptor*. Chemical Engineering Science 2006, 61, 1195-1202.
- [3] Bhatia, S.K., Perlmutter, D.D. *Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction*. A.I.Ch.E J. 1983; 29: 79-86.
- [4] Xu, J., Froment, G.F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift : I Intrinsic kinetics. A.I.Ch.E. J. 1989; 35: 88-96.
- [5] Lee, D.K. An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide. Chemical Engineering J. 2004,100, 71-77;
- [6] Stendardo, S., Girardi, G., Calabrò, A., Deiana P., Foscolo P.U. *A model for the uptake of a gaseous compound by a particulate sorbent: the case of carbon dioxide sequestration with dolomite*. Third International Conference on Clean Coal Technologies 2007.
- [7] Abanades, J.C.; Rubin, E.S.; Anthony, E.J. *Sorbent cost and performance in CO₂ capture systems*. Industrial and Engineering Chemistry Research 2004, 43, 3462-3466.
- [8] Stanmore, B.R.; Gilot, P. *Review – calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration*. Fuel Processing Technology 2005, 86, 1707-1743.
- [9] Szekeley, J., Evans, J. W. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary – II. Chemical Engineering Science 1971, 26, 1901-1913.

APPENDICE

A.1. DESCRIZIONE DEL MODELLO DELLA PARTICELLA

A causa dell'elevata porosità di una particella di dolomite calcinata un modello a nucleo non reagente non sembra essere pienamente adeguato a descrivere il caso in esame. Per questo motivo è stato utilizzato un modello a grani sferici che prevede che dopo un processo di calcinazione la struttura porosa di cui è costituita la particella di sorbente calcinato sia costituita da una matrice di grani. La dimensione di questi grani influenza sia la superficie di reazione disponibile per la reazione che il raggio medio dei pori di cui è costituita la particella porosa. L'anidride carbonica diffonde all'interno degli spazi vuoti tra i grani e, contemporaneamente, reagisce sulla loro superficie formando carbonato di calcio; a causa del maggiore volume molare di quest'ultimo rispetto a quello dell'ossido di calcio, la porosità della particella progressivamente diminuisce in questo modo sia la diffusione che la reazione sono sempre più inibiti durante la conversione del solido. In più, la superficie attiva di ogni grano di CaO è continuamente ricoperta da uno strato di CaCO₃ di spessore crescente.

Nel modellare la particella si è supposto che questa sia una sfera di raggio R_0 , costituita da dolomite che contiene solamente CaCO₃ con frazione massica f , ed MgCO₃ con frazione massica $(1-f)$. Prima della calcinazione la porosità della particella di sorbente, ε , è supposta zero e la densità teorica della dolomite, noti i volumi molari di CaCO₃ ed MgCO₃, è:

$$\frac{\rho_D f}{M_{CaCO_3}} V_{CaCO_3} + \frac{\rho_D (1-f)}{M_{MgCO_3}} V_{MgCO_3} = N_{0Ca} V_{CaCO_3} + N_{0Mg} V_{MgCO_3} = 1 \quad (1)$$

N_{0Ca} e N_{0Mg} indicano, rispettivamente, le moli di carbonato di calcio e magnesio per unità di volume della particella di dolomite. Supponiamo, inoltre, che se sottoponiamo la particella di dolomite al processo di calcinazione, i carbonati sono trasformati nei loro rispettivi ossidi e quindi la porosità del sorbente all'inizio del processo di decarbonizzazione è data da:

$$(1 - \varepsilon_0) = N_{0Ca} V_{CaO} + N_{0Mg} V_{MgO} \quad (2)$$

Il carbonato di magnesio si decompone a più basse temperature rispetto al carbonato di calcio (Stanmore and Gilot, 2005), e quindi nell'intervallo di temperatura previsto per questa applicazione (600 – 650 °C) non contribuisce alla cattura dell'anidride carbonica (rinforza la struttura della particella e ne aumenta la porosità); per quanto detto fin qui, la porosità della particella della dolomite calcinata può essere scritta come funzione del grado di carbonatazione, X , del materiale solido:

$$(1 - \varepsilon) = N_{0Ca} [V_{CaO}(1 - X) + V_{CaCO_3} X] + N_{0Mg} V_{MgO} = 1 - \varepsilon_0 + N_{0Ca} X (V_{CaCO_3} - V_{CaO}) \quad (3)$$

$$\partial \varepsilon = -N_{0Ca} (V_{CaCO_3} - V_{CaO}) \partial X \quad (4)$$

L'anidride carbonica (reagente A) è presente nel film gassoso che avvolge la particella alla concentrazione C_{A0} . Se la dimensione della particella è sufficientemente piccola e la velocità relativa tra la particella ed il gas è relativamente elevata, la resistenza al trasferimento di materia attraverso il layer gassoso può essere trascurato. In caso contrario, deve essere

introdotto un coefficiente di trasferimento di materia e delle appropriate condizioni al contorno per l'equazione di bilancio del reagente gassoso all'interno del volume sferico della particella. Per descrivere la cattura della CO₂ all'interno della particella di dolomite calcinata, viene introdotto, un processo di reazione e simultanea diffusione con coefficiente variabile di diffusività effettiva, inoltre la diffusività attraverso il prodotto solido non poroso di carbonato di calcio che copre la superficie attiva di ogni singolo grano di CaO è supposta costante. La struttura solida della particella è supposta omogenea con una dispersione uniforme di ossido di calcio che fornisce siti attivi per il processo in esame. In questo lavoro viene adottato un modello a grani sferici in cui la superficie attiva σ_{CaO} è proporzionale al numero di grani di ossido di calcio per unità di volume di particella e alla superficie di ogni singolo grano corrispondente al volume occupato dall'ossido di calcio non reagito, che a sua volta è supposta sferica:

$$\sigma_{CaO} = \frac{N_{0Ca} V_{CaO}}{\frac{\pi}{6} \delta_{CaO}^3} \pi \delta_{CaO}^2 (1 - X)^{2/3} = N_{0Ca} V_{CaO} \frac{6}{\delta_{CaO}} (1 - X)^{2/3} \quad (5)$$

La velocità di reazione locale (numero di moli di anidride carbonica per unità di tempo e per ogni grano) è supposta funzione lineare, secondo quanto riportato dalla letteratura tecnica, della concentrazione in fase gassosa della CO₂ in eccesso rispetto alla concentrazione di equilibrio e della superficie attiva del CaO:

$$-r_A = 4\pi R_C^2 k (C_{AC} - C_{Ae}) \quad (6)$$

dove R_C è il raggio del grano che diminuisce nel tempo e C_{AC} è la concentrazione dell'anidride carbonica all'interfaccia CaO/CaCO₃ di ogni singolo grano.

La superficie di reazione è uguale al prodotto tra numero di grani contenuto del volume della particella e la superficie del singolo grano:

$$4\pi R_C^2 = \frac{\frac{\pi}{6} \delta_{CaO}^3}{N_{0Ca} V_{CaO}} \sigma_{CaO} \quad (7)$$

La pressione di equilibrio della CO₂ (in atm) è ricavata dalla seguente relazione (Stanmore et al., 2005):

$$P_{Ae} = 4.137 \cdot 10^7 e^{-\frac{20474}{T}}; \quad C_{Ae} = \frac{P_{Ae}}{RT}$$

La relazione (5) suggerisce una dipendenza della superficie di reazione dalle proprietà fisiche e chimiche della dolomite presa in esame, dalla matrice porosa della particella (la dimensione media del grano dell'ossido di calcio, δ_{CaO}), e dalla conversione dell'ossido di calcio. Secondo quanto riportato da lavori scientifici, valori accettabili per la superficie, σ_{CaO} , sono nell'intervallo 10-50 m²/cm³, quindi valori plausibili per la dimensione dei grani sono 33-166 nm.

Il trasporto di materia all'interno di una struttura porosa è governato da due differenti fenomeni:

- diffusione volumetrica che è una funzione della temperatura e della pressione. Per calcolare la diffusione volumetrica, D_{AB} , (B indica il componente gassoso attraverso il quale la CO₂ diffonde), si fa riferimento alla formula di Chapman-Enskog riportata in letteratura (Smith, 1981);
- diffusione di Knudsen che dipende dalla velocità media delle molecole e dal raggio del poro (Smith, 1981); nei micropori (in cui si possono riscontrare valori del raggio medi di

100 Å o meno) la diffusività di Knudsen sarà il meccanismo controllante. Se si assume una struttura cilindrica per i pori della particella, si può mettere in relazione r_{av} alla porosità della stessa e alla superficie per unità di volume della particella, σ :

$$r_{av} = 2 \frac{\varepsilon}{\sigma} \quad (8)$$

Nella nostra schematizzazione ideale della dolomite, σ è funzione della dimensione dei grani sia dell'ossido di calcio che dell'ossido di magnesio e dal grado di carbonatazione della particella di sorbente:

$$\sigma = \sigma_{CaCO_3} + \sigma_{MgO} = \left[N_{O_{Ca}} V_{CaO} \frac{6}{\delta_{CaO}} [I + X(Z - I)]^{2/3} + N_{O_{Mg}} V_{MgO} \frac{6}{\delta_{MgO}} \right] \quad (9)$$

$$\text{dove } Z = \frac{V_{CaCO_3}}{V_{CaO}}$$

Si noti che nel modello a grani proposto, la porosità che rimane dopo che la particella è completamente trasformata in carbonato di calcio, dipende dal contenuto di magnesio della dolomite e, nel caso della calcite la porosità residua è nulla se avviene la carbonatazione completa della particella. Il coefficiente di diffusività globale che risulta dal contributo dei due meccanismi precedentemente illustrati è:

$$D = \frac{1}{(1 - y_A)/D_{AB} + 1/D_K} \quad (10)$$

dove y_A rappresenta la frazione molare dell'anidride carbonica. Nell'equazione (10) si è considerato che la diffusione nel gas avviene in mezzo stagnante. I pori all'interno della particella del solido non sono perfettamente cilindrici, questi risultano essere, in realtà, dei cunicoli tortuosi con sezione trasversale variabile. Quindi, lo studio della diffusione all'interno di ogni singolo poro non sarebbe molto semplice. Per questo motivo, come suggerito in letteratura, [Smith, 1981, per sistemi eterogenei, viene introdotto un coefficiente di diffusività effettiva in maniera tale da poter considerare una diffusività media all'interno della particella:

$$D_e = D\varepsilon^2 \quad (11)$$

A causa dell'ostruzione dei pori, viene introdotto un terzo meccanismo che partecipa al processo di separazione della CO₂: la diffusione attraverso il prodotto solido inerte di carbonato di calcio che si viene a formare attorno i grani di CaO. Questo fenomeno è più probabile che avvenga nel caso di particelle di sorbente a base di calcite a causa della minore porosità dovuta all'assenza di MgO nella struttura cristallina della calcite. L'ostruzione dei pori a causa della formazione del prodotto solido può essere messa in relazione col fenomeno spesso osservato del raggiungimento di un plateau ad un valore di conversione, $X=X_f$, minore di uno, dopo il quale il processo di separazione dell'anidride carbonica procede ad un velocità lenta tale da non essere di alcun interesse pratico. In questo caso, il coefficiente di diffusività attraverso il layer di carbonato di calcio ha ordini di grandezza inferiori rispetto alla diffusività di Knudsen e molecolare. Nel nostro tentativo di modellare la cattura di CO₂, è stata utilizzata l'equazione empirica per X_f trovata da Abanades et al., (2004). Ogni singolo grano reagisce secondo il modello a grani sferici dove il meccanismo controllante è la diffusione attraverso il prodotto solido che lo avvolge. Pertanto possiamo scrivere:

$$4\pi R_c^2 D_{pl} \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R_c} = 4\pi R_c^2 k (C_{AC} - C_{Aeq}) \quad (12)$$

Quindi, le moli di CO₂ che reagiscono per unità di tempo e per ogni grano contenuto nella particella di dolomite è:

$$N_A = \frac{4\pi R_c^2 (C_A - C_{Aeq})}{\frac{1}{k} + \frac{R_c}{D_{pl}} \left(1 - \frac{R_c}{R_s}\right)} \quad (13)$$

dove R_s rappresenta il raggio del grano che si espande.

A.2. EQUAZIONI DI CONSERVAZIONI PER IL REAGENTE SOLIDO E GASSOSO.

L'equazione di bilancio del reagente solido (CaO) è dato da:

$$\frac{\pi}{6} \frac{\delta_{CaO}^3}{V_{CaO}} \frac{\partial X}{\partial t} = -r_A \quad (14)$$

con la condizione iniziale:

$$X = 0 \quad \text{at} \quad r \leq R_0 \quad \text{e} \quad t = 0 \quad (15)$$

Il primo membro della (14) rappresenta il tasso di rimozione della CO₂ per ogni grano di ossido di calcio. Quindi, grazie alle equazioni (13) e (14), otteniamo la conversione locale del reagente solido in termini di R_c ed R_s.

$$\frac{\pi}{6} \frac{\delta_{CaO}^3}{V_{CaO}} \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{4\pi R_c^2 (C_A - C_{Aeq})}{\frac{1}{k} + \frac{R_c}{D_{pl}} \left(1 - \frac{R_c}{R_s}\right)} \quad (16)$$

Andando a sostituire l'equazione (5) nella (7) otteniamo:

$$4\pi R_c^2 = \frac{\pi}{6} \frac{\delta_{CaO}^3}{N_{0Ca} V_{CaO}} \sigma_{0,CaO} (1 - X)^2 \quad (17)$$

dove $\sigma_{0,CaO}$ è la superficie iniziale di attacco per unità di volume della particella:

$$\sigma_{0,CaO} = N_{0Ca} V_{CaO} \frac{6}{\delta_{CaO}}$$

Sostituendo (17) in (16), il tasso di conversione del reagente solido può essere rappresentato come funzione della conversione locale X:

$$N_{0Ca} \frac{dX}{dt} = \frac{k_0 (1 - X)^2 (C_A - C_{Ae})}{1 + \xi \beta(X)} \quad (18)$$

dove:

$$k_0 = k N_{0Ca} V_{CaO} \frac{6}{\delta_{CaO}}$$

Nella velocità di reazione dell'ossido di calcio è presente il termine:

$$\xi\beta(X) \quad (18a)$$

dove

$$\beta(X) = \sqrt[3]{I-X} \left[1 - \sqrt[3]{\frac{I-X}{I+X(Z-1)}} \right] \quad (19)$$

e

$$\xi = \frac{k}{D_{pl}} \cdot \frac{I}{2} \delta_{CaO}$$

è un numero adimensionale che tiene conto del processo in serie di diffusione e reazione dell'anidride carbonica. Il termine (18a) è ottenuto dall'applicazione del modello a nucleo non reagente al generico grano, questo termine è zero all'inizio del processo di separazione della CO₂, raggiunge un massimo per poi nuovamente annullarsi. Il bilancio del reagente gassoso A è:

$$\frac{I}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - \frac{k_0(I-X)^2(C_A - C_{Ae})}{I + \xi\beta(X)} = \frac{\partial(\varepsilon C_A)}{\partial t} \quad (20)$$

Le condizioni al contorno ed iniziale sono:

$$D_e \frac{\partial C_A}{\partial r} = h_m(C_{A0} - C_A) \text{ per } r = R_0 \text{ e } t \geq 0; \quad \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \text{ per } r = 0 \text{ e } t \geq 0; \quad (21)$$

$$C_A = 0 \text{ per } t = 0 \text{ e } r \leq R_0$$

dove h_m è il coefficiente di trasferimento di material attraverso il film gassoso presente attorno ogni singola particella si sorbente.

Le equazioni (18) e (4) permettono di modificare l'equazione di conservazione del reagente gassoso, ottenendo:

$$\frac{I}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - \frac{k_0(I-X)^2(C_A - C_{Ae}) \left[I - C_A(V_{CaCO_3} - V_{CaO}) \right]}{I + \xi\beta(X)} = \varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (22)$$

A.3. EQUAZIONI ADIMENSIONALI.

Le suddette equazioni di conservazione dei reagenti e le rispettive condizioni iniziali e al contorno, possono essere adimensionalizzate introducendo le seguenti variabili:

$$\lambda = \frac{r}{R_0}; \quad \tau^* = k_0 t; \quad C_A^* = \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (23)$$

In tal modo, possono essere ottenute le seguenti equazioni in forma dimensionale:

1) Equazione di conservazione per il reagente gassoso A:

$$\frac{D_e^*}{\lambda^2} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\lambda^2 \frac{\partial C_A^*}{\partial \lambda} \right) + \frac{\partial C_A^*}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial D_e^*}{\partial \lambda} - \Phi^2 \frac{(I-X)^{2/3}(C_A^* - C_{Ae}^*)}{I + \beta(X)} \left[I - C_{A0} V_{CaO} C_A^* (Z-1) \right] = \varepsilon \Phi^2 \frac{\partial C_A^*}{\partial \tau^*} \quad (24)$$

dove i volumi molari V_{CaO} , V_{CaCO_3} ed il coefficiente di diffusione effettiva D_e sono stati resi adimensionali, moltiplicandoli, rispettivamente, per V_{CaO} e D_{e0} , valore, quest'ultimo, del coefficiente di diffusione effettiva all'inizio del processo, $X=0$.

Il modulo di Thiele è:

$$\Phi = R_0 \sqrt{\frac{k_0}{D_{e0}}} \quad (25)$$

2) Condizioni al contorno ed iniziali:

$$\lambda = 1, \tau^* \geq 0 \rightarrow \frac{\partial C_A^*}{\partial r} = \frac{Sh_e}{D_e^*} (1 - C_A^*); \quad \lambda = 0, \tau^* \geq 0 \rightarrow \frac{\partial C_A^*}{\partial \lambda} = 0; \quad \tau^* = 0, \lambda \leq 1 \rightarrow C_A^* = 0 \quad (26)$$

$$\text{con } Sh_e = \frac{h_m R_0}{D_{e0}}.$$

3) Equazione di conservazione per il prodotto solido:

$$\Gamma \frac{\partial X}{\partial \tau^*} = \frac{(1-X)^{2/3} (C_A^* - C_{Ae}^*)}{1 + \xi \beta(X)} \quad (27)$$

dove:

$$\Gamma = \frac{N_{0Ca}}{C_{A0}} \quad (28)$$

4) Condizione iniziale:

$$\tau^* = 0, \lambda \leq 1 \rightarrow X = 0 \quad (29)$$

A.4. PROCEDURA NUMERICA.

Per risolvere il sistema di equazioni formato da (24) e (27), insieme alle loro condizioni iniziali e al contorno, è stato usato il metodo delle linee (MOL) che è una tecnica per risolvere le equazioni alle derivate parziali in cui una sola dimensione viene discretizzata. Nel nostro caso è stata discretizzata la coordinata radiale attraverso il metodo di collocazione ortogonale basato sui polinomi di Jacobi. Quindi il sistema di equazioni differenziali che governano il problema, scritte in forma adimensionale, si riduce al seguente un sistema algebrico – differenziale:

$$D_{ej}^* \sum_{i=1}^{N+1} B_{j,i} \cdot C_i^* + \left(\sum_{i=1}^{N+1} A_{j,i} \cdot D_{ei}^* \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^{N+1} A_{j,i} \cdot C_i^* \right) +$$

$$- \Phi^2 \frac{(1-X_j)^{2/3} (C_{A,j}^* - C_{Ae}^*)}{1 + \beta(X_j)} [1 - C_{A0} V_{Ca0} C_{A,j} (Z - 1)] = \varepsilon_j \Phi^2 \frac{\partial C_{A,j}^*}{\partial \tau^*}$$

$$\Gamma \frac{\partial X_j}{\partial \tau^*} = \frac{(1-X_j)^{2/3} (C_{A,j}^* - C_{Ae}^*)}{1 + \beta(X_j)} \quad (30)$$

$$\sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1,i} \cdot C_i^* = Sh_e \frac{1 - C_{N+1}^*}{D_{eN+1}^*}$$

$j = 1, 2, \dots, N.$

Nel sistema (30), N rappresenta il numero di punti di collocazione, mentre \mathbf{A} e \mathbf{B} sono matrici quadrate di dimensione $(N+1)$.

La conversione globale è stata calcolata secondo la formula:

$$\tilde{X}(\tau^*) = 3 \int_0^1 X(\tau^*, \lambda) \cdot \lambda^2 d\lambda \quad (31)$$

Quindi il sistema di equazioni (30) può essere integrato numericamente partendo dalle condizioni iniziali; in ambiente Matlab ricorrendo ad un solutore per problemi *stiff*.