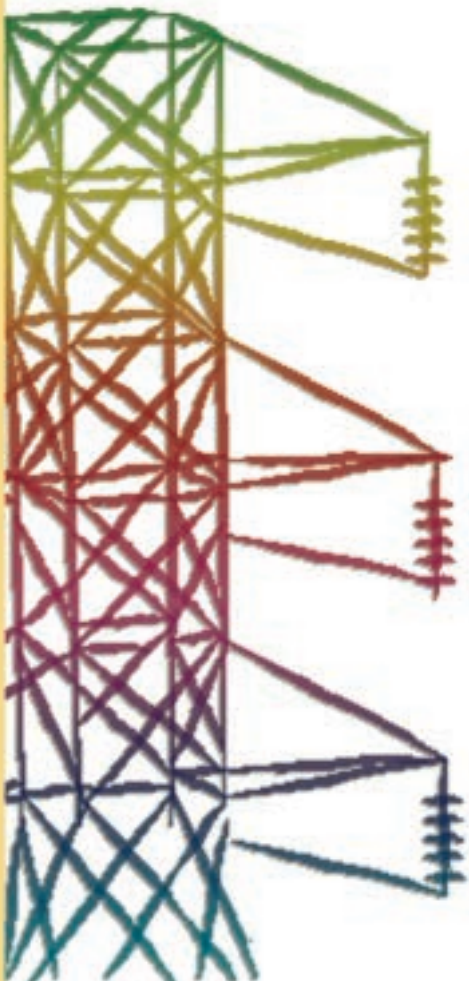


RICERCA SISTEMA ELETTRICO

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





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



Ministero delle Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

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

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

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

UNIVERSITA' DELL'AQUILA

Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali

Accordo di Collaborazione tra ENEA e Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università dell'Aquila, di seguito denominato UNIVAQ per una attività di ricerca dal titolo: “Studi e sperimentazioni sulle tecnologie impiantistiche per la produzione di elettricità e idrogeno da syngas da carbone”

Rendicontazione Tecnica:

Descrizione dello stato di avanzamento delle attività e dei risultati

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

L'Aquila, Aprile 2009

INDICE

1. LA PRODUZIONE DI IDROGENO ₃	3
2. SEZIONE DI DECARBONATAZIONE E REFORMING	6
2.1. ANALISI DELL'EQUILIBRIO TERMODINAMICO	6
2.2. MODELLO DI SIMULAZIONE	9
2.3. PIANIFICAZIONE DELLA SIMULAZIONE E RISULTATI.....	10
2.4. ANALISI DEI RISULTATI	14
3. MODELLO PER LA REAZIONE DI ASSORBIMENTO DELLA CO ₂ ALL'INTERNO DI UNA PARTICELLA DI SORBENTE	16
4. STUDIO SPERIMENTALE DELLO STEAM REFORMING DI IDROCARBURI, IN COMBINAZIONE CON LA CATTURA DI CO ₂ SU SORBENTE SOLIDO	18
APPENDICE A	15
APPENDICE B	21
APPENDICE C	33

INDICE FIGURE E TABELLE

TABELLA 1- COMPOSIZIONE DI EQUILIBRIO DEL GAS OTTENUTA CON IL SIMULATORE IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA DEL REATTORE.....	7
FIGURA 1-GRAFICO DELLA COMPOSIZIONE DI EQUILIBRIO DEL GAS OTTENUTA CON IL SIMULATORE IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA DEL REATTORE	7
FIGURA 2-COMPOSIZIONE DI EQUILIBRIO DEL GAS IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA DEL REATTORE, OTTENUTA CON CALCOLI DIRETTI.....	8
TABELLA 2-CARICO TERMICO DISPONIBILE PER LE PERDITE AL REATTORE DI DECARBONATAZIONE E REFORMING	10
TABELLA 3 - RISULTATI RELATIVI ALLA DECARBONATAZIONE (CONDIZIONI P=10 ATM E T=850°C) ..	13
TABELLA 4 - RISULTATI RIASSUNTIVI.....	13
TABELLA 5-PORTATE DI ALIMENTAZIONE AL REATTORE DI DECARBONATAZIONE E REFORMING.....	14
TABELLA 6- FRAZIONE DI C CHE SI ASSORBE NEL SOLIDO, E CHE RIMANE PRESENTE NELLA CORRENTE GASSOSA IN USCITA.....	14

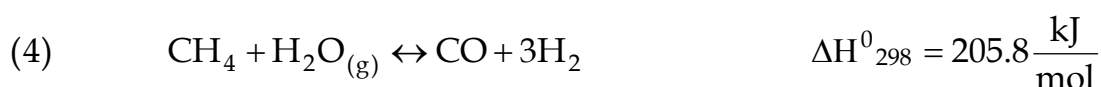
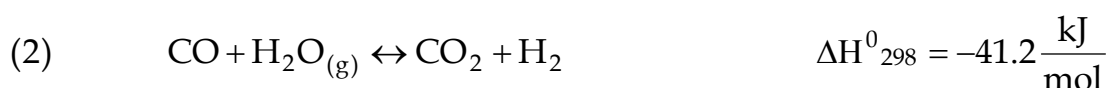
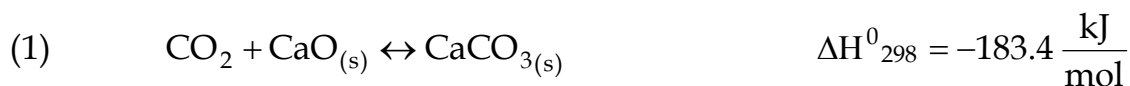
1. La produzione di idrogeno

La produzione di idrogeno da fonti energetiche fossili o rinnovabili può essere raggiunta purificando il syngas ottenuto dalla loro gassificazione: tale purificazione può avvenire attraverso l'utilizzo di membrane selettive permeabili solo alle piccole molecole di H₂ o per cattura dei componenti del gas contenenti carbonio per mezzo di un appropriato sorbente.

In quest'ambito si colloca la tecnologia ZECOMIX poiché basata su un processo di gassificazione di una fonte energetica solida come il carbone e finalizzata alla produzione di vettori energetici "puliti", quali Gas di Sintesi e Idrogeno, con "Zero Emissioni di Carbonio". Nella tecnologia ZECOMIX si distinguono due macroprocessi: la gassificazione vera e propria con produzione di syngas, e il processo di separazione dell'anidride carbonica da quest'ultimo, con simultaneo reforming del metano.

Nel presente lavoro di ricerca è stato analizzato il secondo dei due processi: esso è costituito da due sezioni, una di decarbonatazione e reforming e una di calcinazione.

Il set di reazioni che avvengono nella sezione di decarbonatazione e reforming hanno lo scopo di produrre H₂ e di sequestrare dalla corrente gassosa la CO₂ 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 CO₂ 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 multi ciclico carbonatazione-calcinazione.

Poiché le prime 3 reazioni sono esotermiche, per realizzare condizioni autotermiche di funzionamento, si combina la reazione endotermica di steam reforming del metano (4)

bilanciando così la produzione di energia termica legata al sequestro dell'anidride carbonica e, in misura minore, alla reazione di WGS, con il fabbisogno di energia richiesto dal processo di steam reforming del metano, anch'esso tendente a produrre idrogeno. Tale reazione necessita di catalizzatori al Nichel per poter avvenire a valori di temperatura non troppo elevati e con cinetiche industrialmente interessanti.

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 600-650°C del reattore di decarbonatazione e quella di circa 850-900°C del calcinatore.

Ci si propone di studiare la possibilità di ridurre il salto di temperatura tra decarbonatore e calcinatore agendo sulla pressione per diverse ragioni:

1. in applicazioni di scala medio-piccola, risulta preferibile operare il reattore a letto fluidizzato in condizioni semi-continue, "a campagne" (decarbonatazione del gas seguita da calcinazione), piuttosto che far circolare il materiale solido del letto tra due reattori (carbonatore e calcinatore), sempre a letto fluidizzato, operanti in condizioni rigorosamente continue. In tali condizioni, è evidente il vantaggio economico di ridurre il salto termico tra le due fasi del processo;
2. la riduzione del salto di temperatura porta inoltre ad una diminuzione dei tempi morti del processo;
3. un regime quasi-isotermo consente una maggiore efficienza dell'intero processo.

Data l'esotermicità della reazione di cattura della CO₂, essa è svantaggiata da un aumento della temperatura ed è necessario ricorrere alle simulazioni per studiarne l'effetto termodinamico.

Dati sperimentali termochimici disponibili in letteratura forniscono le condizioni di equilibrio per la reazione (1) (Baker, 1962) e possono essere descritti attraverso la seguente equazione:

$$P_{\text{CO}_2\text{eq}} = \exp\left(16,315 - \frac{19135,03}{T}\right)$$

T [=] K

P_{CO₂eq} [=] bar

Come previsto nel report "SPECIFICHE IMPIANTO ZECOMIX", è stato inizialmente ipotizzato di utilizzare un unico reattore (impianto pilota Casaccia), nel quale le diverse fasi del processo sono

eseguite in successione temporale: decarbonatazione e reforming a 650°C; calcinazione della dolomite a 850-900°C, entrambe a pressione atmosferica.

Oltre allo studio di tali condizioni, prese come riferimento, si è pensato di effettuare un studio di sensitività, variando sia la temperatura che la pressione, per la sezione di decarbonatazione. Sono state invece mantenute costanti le condizioni della calcinazione.

Il reattore opera in modalità “quasi adiabatica”, essendo prevista una certa quantità di calore in esubero (perdite verso l’ambiente esterno) sulle condizioni adiabatiche ideali, valutato in circa 10 – 15 kW, e in condizioni “autotermiche”, ottenute variando opportunamente la portata di metano-acqua (vincolo 1).

Il secondo vincolo richiede di ottenere, nella corrente in uscita dal dacarbonatore, 5 kmol/h di H₂ essendo tale quantità il fabbisogno di idrogeno in turbina.

In accordo con quanto definito nell’ambito del progetto di ricerca TEPSI, si assume che la fase solida nel reattore sia costituita da catalizzatore e sorbente (dolomite), in rapporto 0.5 kg di catalizzatore per kg di dolomite calcinata, e si assume che la capacità media di assorbimento della CO₂ da parte della dolomite sia il 70% di quella teorica, per tener conto di fenomeni di sinterizzazione e riduzione della superficie attiva che, in processi multiciclici, portano ad un progressivo incremento della quantità di solido necessaria per “decarbonizzare” un determinato volume di gas.

Al termine della fase di decarbonatazione, l’ossido di calcio è trasformato in carbonato di calcio, mentre, come già osservato in precedenza, l’ossido di magnesio non subisce alcuna trasformazione nel campo di temperature considerato.

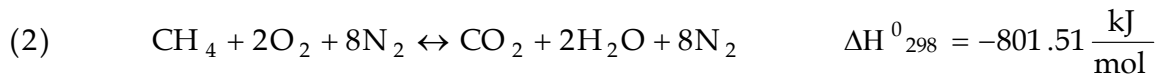
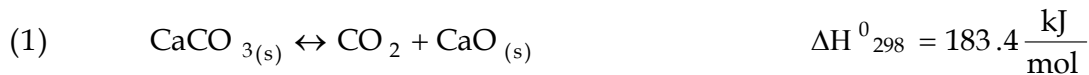
Si passa quindi alla successiva fase di calcinazione in cui, tramite apporto di calore, viene realizzata la rigenerazione del solido, attraverso la reazione inversa della decarbonatazione. Pertanto in tale fase bisogna fornire il calore necessario a:

- riscaldare il letto solido fino alla temperatura desiderata
- calcinare tutte le moli di CaCO₃ presenti nel letto.

Questa quantità di calore viene fornita mediante combustione di metano, che ha luogo nel letto di solidi del reattore, dove il metano alimentato mediante ugelli disposti lungo la parete laterale si mescola con l’aria alimentata nel wind box (vedi Rapporto tecnico prodotto nell’ambito del Progetto FISR-TEPSI).

Naturalmente, poiché i fumi di combustione lasciano il reattore alla temperatura di circa 850°C, una parte non trascurabile dell’energia termica fornita rimane disponibile per ulteriori utilizzi e/o recuperi.

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



La reazione di combustione del metano prevede il consumo, in condizioni stechiometriche, di 10 kmol di aria per kmol CH₄; tuttavia in genere si alimenta un certo eccesso di aria, per limitare la T massima raggiungibile nel reattore.

In alternativa al metano, per la calcinazione si può utilizzare anche il syngas: esso risulta avere un potere calorifico inferiore di 8670 kJ/Nm³, per cui 4,125 moli di syngas sostituiscono una mole di metano. Poiché la portata di CH₄ alimentata è pari a 0,77 kmol/h, è necessario fornire in sua vece una portata di syngas pari a 3,176 kmol/h (questi dati fanno riferimento alla elazione fornita da UNIVAQ ad ENEA nell'ambito del progetto FISIR-TEPSI già citato).

2. Sezione di decarbonatazione e reforming

2.1 Analisi dell'equilibrio termodinamico

Sulla base del documento "Hydrogen from Biomass Gassification and CO₂ Capture" redatto in occasione di "First Mediterranean Conference Chemical Engineering for the Environmental" (Venice, October 4–6, 2006) e del report FISIR-TEPSI "Specifiche Impianto Zecomix" (Maggio 2006), sono state realizzate le simulazioni, assumendo come correnti alimentate al reattore quelle riportate nel primo dei due documenti citati:

	T _{input} (°C)	Molar fractions					Input
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	molar ratio N/N _{syn gas}
Syn gas	650	0.22	0.17	0.22	0.07	0.32	1
Methane	20	-	-	-	1.0	-	0.17
Water	20	-	-	-	-	1.0	0.73

La verifica dell'equilibrio termodinamico è stata effettuata minimizzando l'energia libera di Gibbs e ottenendo i risultati riportati di seguito:

T [°C]	FH ₂ (su base secca)	FCO (su base secca)	FCO ₂ (su base secca)	FCH ₄ (su base secca)
500	0,98	0,00013	0,00025	0,02002
550	0,98	0,00102	0,00133	0,01872
600	0,97	0,00599	0,00577	0,01679
650	0,94	0,02762	0,02141	0,01282
700	0,83	0,09367	0,07053	0,00588
750	0,62	0,19672	0,18434	0,00106
800	0,61	0,21298	0,17305	0,00031
850	0,61	0,22755	0,16306	0,00010
900	0,61	0,24073	0,15406	0,00003

Tabella 1- composizione di equilibrio del gas ottenuta con il simulatore in funzione della temperatura del reattore

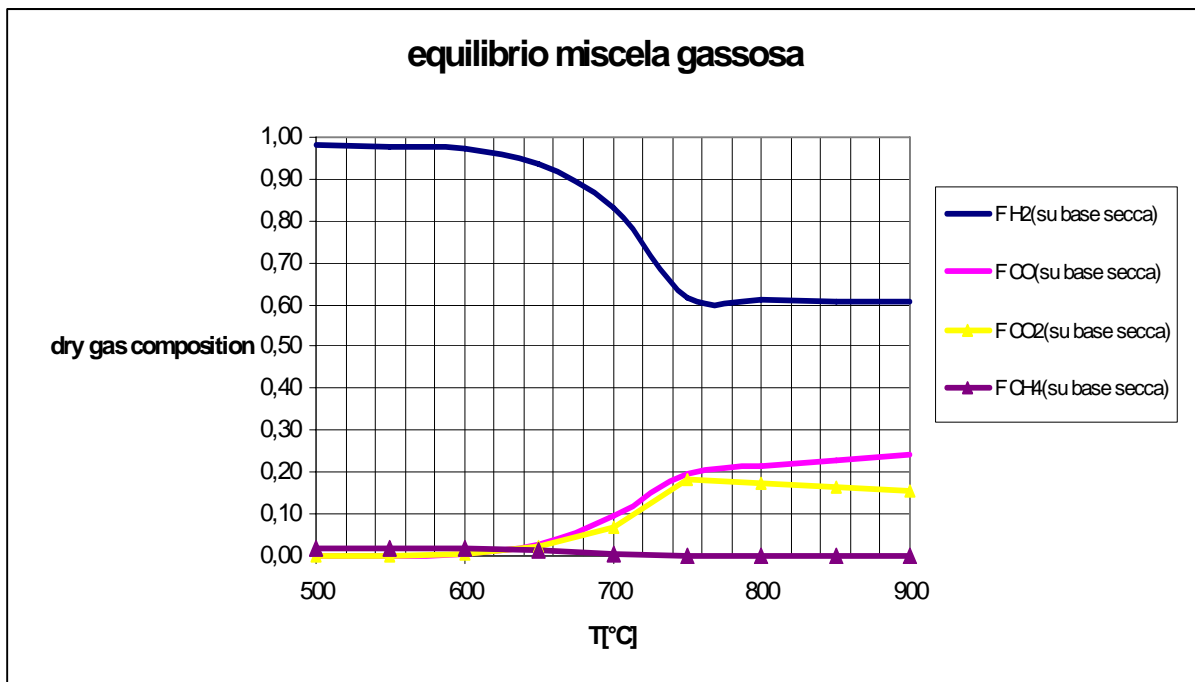


Figura 1-grafico della composizione di equilibrio del gas ottenuta con il simulatore in funzione della temperatura del reattore

Si nota che l'andamento della frazione molare delle specie ottenute su base secca è confrontabile con la figura 2, a suo tempo ottenuta con calcoli diretti. Questa verifica consente di poter attribuire ai risultati ottenuti con il simulatore un elevato livello di confidenza.

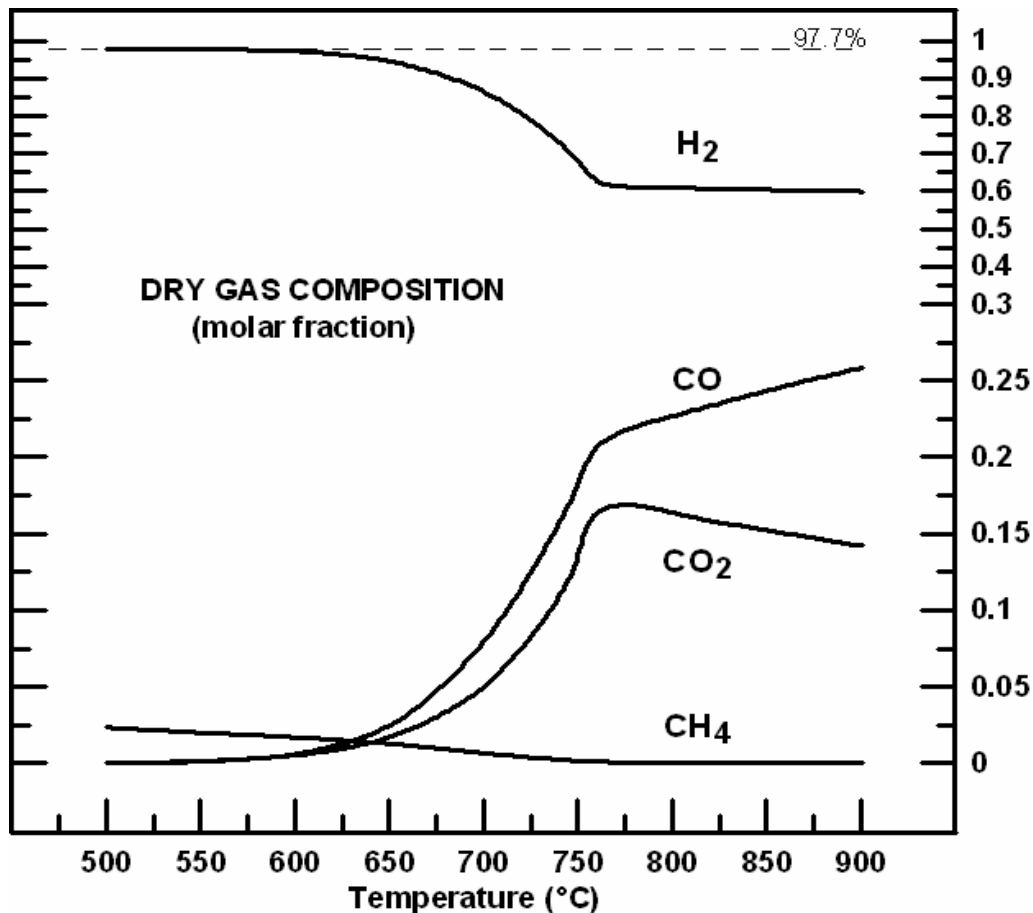


Figura 2-composizione di equilibrio del gas in funzione della temperatura del reattore, ottenuta con calcoli diretti.

Tenendo presente che la simulazione della sola reazione (1) con minimizzazione dell'energia libera di Gibbs produce risultati che non sono in accordo con quelli sperimentali (è stato già ricordato che la relazione prima riprodotta è stata ottenuta mediante risultati termo-chimici), allo scopo di evitare questa discrepanza ed utilizzare i dati corretti, è stato utilizzato il modello dei reattori in serie: le reazioni sono state condotte in due reattori separati, a seconda che avvengono in fase omogenea o eterogenea; in particolare, la reazione di steam reforming del metano e di WGS nel primo reattore di equilibrio e la reazione di cattura della CO₂ in un secondo reattore, posto a valle, in cui è stata specificata la relazione per la K_{eq} disponibile. La simulazione è avvenuta ciclicamente, fino a che le composizioni ottenute non hanno subito più alcuna variazione, come previsto dal modello stesso.

La reazione (3), che porta alla formazione di C, ha come conseguenza diretta la sua deposizione sulle particelle di catalizzatore, fatto non preoccupante dal momento che nella successiva fase di calcinazione l'intero letto sarà esposto ad atmosfera ossidante in cui il coke che si è depositato brucia e fornisce l'energia termica necessaria per il processo di calcinazione. La sua formazione dovrà essere comunque verificata.

2.2 Modello di simulazione

La corrente di syngas proviene da un impianto di gassificazione in pressione ed è disponibile ad una temperatura di 700°C e a pressioni fino a 10 atmosfere.

La corrente di metano-acqua è disponibile a 120°C ad una pressione pari a quella di esercizio del reattore ovvero 6 e 10 atm: si è visto che a tali pressioni non si raggiunge comunque mai il punto di rugiada per l'acqua.

Le composizioni sono riportate nella tabella seguente:

STREAM	YH ₂	YCO	YCO ₂	YH ₂ O	YCH ₄
SYNGAS	0,22	0,17	0,22	0,32	0,07
Miscela CH ₄ -H ₂ O	-	-	-	0,83	0,17

Il reattore è in realtà semicontinuo: la carica di sorbente solido ne costituisce il letto fisso su cui vengono alimentate le correnti di syngas e di metano-acqua: assumendo che la fase di decarbonatazione del gas abbia la durata di un'ora, la portata di solido che appare in Tabella 3 e 6 (dolomite calcinata in ingresso, e dolomite carbonatata al 70% in uscita) rappresenta l'hold-up di sorbente nel reattore, a cui va aggiunta la quantità di catalizzatore.

Esisteranno dei transitori durante la fase di raffreddamento del reattore e della sua pressurizzazione. Il sistema è comunque autoregolante: avvenuto il primo ciclo, dopo che per la calcinazione sono state raggiunte temperature di circa 900°C, il set di reazioni relative al nuovo ciclo di decarbonatazione non avvengono finché la temperatura non si è abbassata. Una volta che la T ha raggiunto valori accettabili, le reazioni avvengono e si raggiunge una condizione di temperatura stabile, a valle del transitorio. Per conoscere la reale temperatura a cui il reattore si porta, serve un modello dinamico (conoscenza degli holdup, cinetiche delle reazioni, perdite verso l'esterno, etc.).

La difficoltà di analizzare un modello dinamico ha condotto ad effettuare lo studio con un modello termodinamico, in regime stazionario.

Le prove, volte a simulare il comportamento del reattore a varie temperature, forniscono anche la quantità di calore persa verso l'esterno: sono valori positivi in quanto per raggiungere le suddette temperature di esercizio, il reattore deve perdere proprio tali carichi termici. Si è assunto che essi siano crescenti al crescere della temperatura di esercizio, secondo una relazione lineare.

T [°C]	P [atm]	Carico termico disponibile per le perdite al reattore [kW]
650	1	8
750	6	10
750	10	10
800	6	12
800	10	12
850	6	-
850	10	15

Tabella 2-carico termico disponibile per le perdite al reattore di decarbonatazione e reforming

2.3 Pianificazione della simulazione e risultati

Oltre alle condizioni di riferimento, temperatura di 650°C e pressione atmosferica, per studiare l'effetto di T e di P sul modello termodinamico, è stata scelta:

- una variazione della temperatura su tre livelli: 750 – 800 - 850°C (TEMPERATURE SWING)
- una variazione della pressione su due livelli: 6 – 10 atm (PRESSURE SWING)

lasciando invariate le condizioni operative della sezione di calcinazione.

Per quanto riguarda l'effetto della pressione, ci si è limitati a considerare una pressione massima pari a 10 volte la pressione ambiente per ragioni tecniche e di costo. Tali condizioni sono compatibili con la turbina a gas alla quale il combustibile deve essere alimentato.

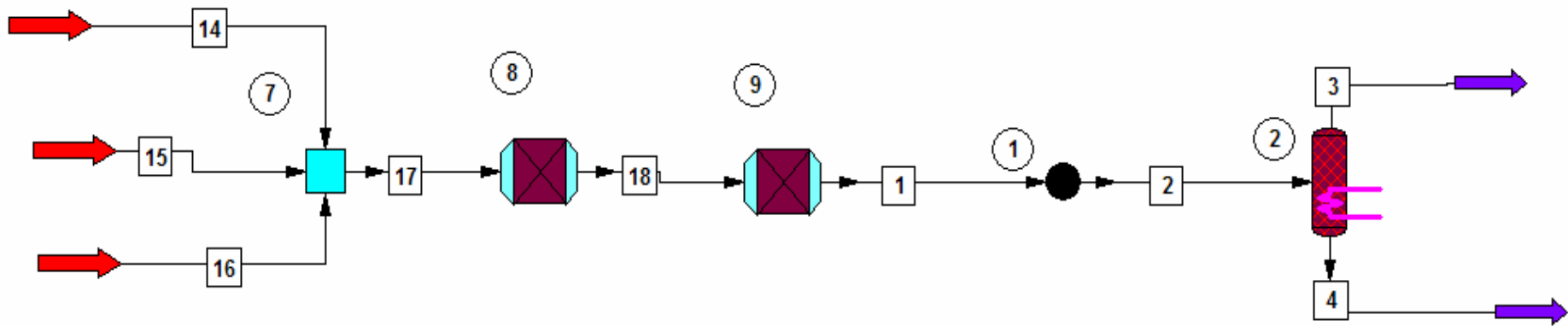
Il calcolo termico è stato eseguito in Aspen®, importando i dati ottenuti da CHEMCAD® per il bilancio di materia.

Nei calcoli riportati in questa relazione non è stata effettuata la verifica della formazione di coke sul catalizzatore. Tale verifica potrebbe essere effettuata scegliendo come componente rappresentativo del coke il carbonio grafítico, e inserendo un terzo reattore di equilibrio che si aggiunge agli altri due reattori in serie. specificando la reazione $2\text{CO} \rightarrow \text{C (s)} + \text{CO}_2$. Le frazioni di vapor d'acqua

con cui si opera portano però ad escludere tale evento. Inoltre, l'eventuale formazione di coke sul sorbente/catalizzatore solido non costituisce un problema dal momento che, come precedentemente accennato, nella fase di calcinazione il letto e, quindi, anche le particelle di catalizzatore saranno esposte ad atmosfera ossidante in cui il coke, eventualmente depositatosi, brucia.

Si riporta lo schema di simulazione e i risultati relativi al caso di pressione pari a 10 atmosfere e temperatura di 850 °C; per gli altri casi è stata inserita una tabella riassuntiva che contiene alcune caratteristiche della corrente in uscita dal reattore:

- portata di H₂ in kmol/h;
- portata totale prodotta in kmol/h, per avere un'idea di quale dev'essere il volume totale di gas per soddisfare la richiesta di 5 kmol/h di H₂;
- portata di acqua, per tenere presente la quantità di umidità in uscita.
- Potere calorifico inferiore in kJ/kg della corrente in uscita in quanto tale valore è un indice della presenza di componenti contenenti carbonio.



stream no.	14	3	16	8
name	solid	syngas	methane/ water	gasout
overall				
molar flow kmol/h	9,05	6,18	2,01	7,71
mass flow kg/h	410,75	134,65	35,59	80,43
temp °C	850	700	120	850
Pres atm	10	10	10	10
Enth MMkcal/h	-1,235	-0,240	-0,116	-0,113
Heating value				

Gross kJ/kg		8,61E+03	4,42E+04	2,05E+04
Net kJ/kg		7,23E+03	3,94E+04	1,69E+04
flowrates in kmol/h				
carbon monoxide	0	1,051	0,000	0,520
carbon dioxide	0	1,360	0,000	0,628
water	0	1,979	1,669	1,562
hydrogen	0	1,360	0,000	5,000
methane	0	0,433	0,344	0,000
calcium carbonate	0	0	0	2,040
magnesium oxide	6,135	0	0	6,1350
calcium oxide	2,915	0	0	0,875
Carbon	0	0	0	0

Tabella 3 - risultati relativi alla decarbonatazione (condizioni P=10 atm e T=850°C). Le portate di solido (hold-up di solido nel reattore nel caso di un ciclo di un'ora) si riferiscono al sorbente senza catalizzatore.

T [°C]	P [atm]	FH2 [kmol/h]	Ftot [kmol/h]	Fsteam [kmol/h]	Heating value net [kJ/kg] - Fout	YH2 (dry basis)
650	1	5,000	7,259	2,123	2,46E+04	97,4%
750	6	5,000	7,108	1,999	2,55E+04	97,9%
750	10	5,000	7,010	1,917	2,61E+04	98,2%
800	6	5,000	7,169	1,752	2,23E+04	92,3%
800	10	5,000	7,238	1,728	2,14E+04	90,7%
850	6	-	-	-	-	-
850	10	5,000	7,710	1,562	1,69E+04	81,3%

Tabella 4 - risultati riassuntivi

2.4 Analisi dei risultati

Si riportano le portate di syngas, miscela metano-acqua e di solido (nell'ipotesi del modello di condizioni di funzionamento stazionarie; come già accennato, se il solido è stazionario nel reattore, la portata di solido corrisponde alla quantità di sorbente e catalizzatore che bisogna caricare per avere un tempo di funzionamento di un'ora) che è necessario alimentare al reattore di decarbonatazione per potere rispettare la specifica richiesta dagli impianti a valle di 5 kmol/h di H₂ prodotte.

T [°C]	P [atm]	Fsyngas IN [kmol/h]	F CH ₄ /H ₂ O IN [kmol/h]	F solido [kg/h]
650	1	3,89	3,93	467,78
750	6	3,89	3,78	467,78
750	10	3,89	3,68	467,78
800	6	4,62	3,08	449,63
800	10	4,82	2,95	444,66
850	6	-	-	-
850	10	6,18	2,01	410,75

Tabella 5-portate di alimentazione al reattore di decarbonatazione e reforming. Le portate di solido (hold-up di solido nel reattore nel caso di un ciclo di un'ora) si riferiscono al sorbente calcinato senza catalizzatore.

Pdecarbonatore [atm]	1	6				10	10	10
Tdecarbonatore [°C]	650	750	800	850	750	800	850	
C presente[g/h] in ingresso	29509,2	29200,7	31816,9	-	28998,5	32641,4	38264,5	
frazione di C che resta nella corrente gassosa	5,5%	4,5%	15,7%	-	3,8%	18,8%	36,0%	
frazione di C separata come solido	94,5%	95,5%	84,3%	-	96,2%	81,2%	64,0%	
Y H ₂ (dry basis)	97,4%	97,9%	92,3%	-	98,2%	90,7%	81,3%	
kmol H ₂ prodotte/kg C entranti	0,169	0,171	0,157	-	0,172	1,838	0,131	
kmol H ₂ prodotte/mole C entranti	2,033	2,055	1,886	-	2,069	2,069	1,568	

Tabella 6- frazione di C che si assorbe nel solido, e che rimane presente nella corrente gassosa in uscita

Si nota come, fissata una data pressione al decarbonatore, all'aumentare della T la portata di syngas richiesto è crescente, mentre quella di metano-acqua è via via minore. Inoltre, la frazione di C che rimane nella corrente gassosa in uscita aumenta a causa del fatto che la reazione che porta alla formazione di CaCO_3 è esotermica e, quindi, sfavorita da un aumento di T (TEMPERATURE SWING EFFECT).

Fissata una data T e impostando la P a due diversi livelli, si nota che in corrispondenza della P più alta, la quantità di C che rimane in fase gassosa (sottoforma di CO, CO_2 e CH_4) è minore: la pressione favorisce quindi la formazione di CaCO_3 e la cattura dell'anidride carbonica (PRESSURE SWING EFFECT).

Si nota infine che, operando ad una temperatura di 850 °C, pressioni di esercizio di 6 - 7 atmosfere non sono accettabili, essendo il sistema reagente globalmente endotermico in tali condizioni per qualsiasi valore della portata di metano-acqua, anche nulla; se si opera a questa temperatura, si è obbligati a scegliere senz'altro una pressione di esercizio maggiore.

3. Modello per la reazione di assorbimento della CO₂ all'interno di una particella di sorbente

B3 (Definizione e progettazione di un dimostrativo innovativo completo di produzione di idrogeno ed elettricità con cattura della CO₂)

Il problema di prevedere le prestazioni di un processo di reazione eterogenea è importante per lo sviluppo di nuove applicazioni di interesse industriale. La separazione dell'anidride carbonica prodotta da un flusso di gas e la sua cattura per mezzo di sorbente solido a base di calcio è ampiamente proposta nel campo della produzione integrata di idrogeno e di energia (ad esempio Perlmutter e Bhatia, 1983; Seitkaliyeva et al., 2006); il modello di reazione gas-solido rappresenta un fattore chiave per la valutazione della velocità di reazione nella cattura di CO₂ sotto diverse condizioni operative. Come è noto, una reazione gas-solido non catalitica, come il chemisorbimento di anidride carbonica, procede attraverso numerose fasi, che coinvolgono il trasferimento di materia all'esterno della particella, la diffusione intra-particellare, la diffusione attraverso lo strato superficiale di prodotto e la reazione alla superficie. Questi passaggi possono verificarsi contemporaneamente o successivamente, la loro importanza relativa dipende soprattutto della temperatura, dalle proprietà strutturali del sorbente solido, e dalla dimensione delle particelle. Di conseguenza, si è reso necessario lo sviluppo di un modello matematico per lo studio delle complesse interazioni tra le fasi gas e solido. Inoltre una caratteristica auspicabile per un modello matematico è che esso dovrebbe rappresentare adeguatamente i meccanismi coinvolti, senza incorrere in complessità matematiche. Le modalità seguite per sviluppare un modello del processo in esame in generale considerano il modello reazione uniforme all'interno del volume occupato dalla particella di sorbente, oppure l'approccio noto come "shrinking-core model".

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di presentare un modello che è in grado di descrivere il repentino cambiamento nell'assorbimento di CO₂, evidenziato sperimentalmente, tra una fase iniziale caratterizzata da velocità di reazione relativamente elevata e, comunque, industrialmente accettabile, e una fase successiva in cui il processo diviene estremamente lento. Il risultato è stato raggiunto impiegando un coefficiente variabile di diffusività del gas nel prodotto solido della reazione, che si forma intorno ai grani di ossido di calcio.

Il modello matematico infatti descrive reazioni gas-solido all'interno di particelle reagenti costituite da grani sferici molto piccoli, che crescono durante il processo di reazione, per la formazione del prodotto solido attorno al nucleo interno del grano, mentre il grado di vuoto della particella si va riducendo al procedere della reazione. I cambiamenti strutturali dei grani sferici vengono presi in

considerazione nel modello proposto, con l'aggiunta del coefficiente variabile di diffusione gassosa del reagente attraverso il “product layer”, via via che questo si accresce.

Questo aumento progressivo della resistenza al trasporto porta ad una marcata riduzione sia della velocità di reazione che della capacità assorbente del solido, come osservato in pratica nella carbonatazione della dolomite calcinata, processo rilevante nella produzione di idrogeno mediante gassificazione del carbone o della biomassa.

Il modello è compiutamente descritto e applicato (alcuni esempi significativi) nell'articolo di recente pubblicazione (Appendice B):

Stefano Stendardo e Pier Ugo Foscolo

Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas–solid reaction within the grains of a particulate sorbent

Chemical Engineering Science Vol 64 (2009) pp. 2343-2352

4. Studio sperimentale dello steam reforming di idrocarburi, in combinazione con la cattura di CO₂ su sorbente solido

Tar e CH₄ generati dai processi di gassificazione del carbone o della biomassa contribuiscono in modo significativo al contenuto energetico del prodotto gassoso: il reforming catalitico del tar e CH₄ con vapore permette di ottenere un combustibile gassoso “pulito” e migliorare il rendimento dell'intero processo; in aggiunta, l'utilizzo di un sorbente di CO₂ riduce al minimo gli ossidi di carbonio. Come risultato finale, può essere ottenuto un gas combustibile ricco di H₂.

Il lavoro sperimentale condotto è stato indirizzato a studiare la fattibilità di tali concetti, considerando il reforming catalitico di CH₄, toluene e 1-metile naftalene (1-MN), questi ultimi due come prodotti chiave primari del tar, dai quali è possibile ottenere ulteriori quantità di idrogeno. Si è usato nichel come catalizzatore nel reforming con vapore, e dolomite come sorbente per la cattura di CO₂. Due tipi di sistemi catalitici sono stati testati come materiale solido costituente il letto del reattore: il primo è una miscela di dolomite e catalizzatore commerciale di nichel, e l'altro un catalizzatore di Ni supportato su dolomite, che pertanto ha anche proprietà sorbenti. Le indagini sperimentali sono state effettuate sia in un letto fluidizzato in scala di laboratorio che su un microreattore a letto fisso. Entrambe le combinazioni di catalizzatore e sorbente si sono dimostrate molto efficaci nella rimozione del tar, con valori di conversione vicini al 100% per i composti testati; il simultaneo assorbimento di CO₂ si rivela come il passaggio chiave del processo, migliorando sensibilmente le prestazioni del sistema catalitico, che possono quindi diminuire considerevolmente dopo la saturazione del sorbente.

Il lavoro sperimentale effettuato è compiutamente descritto nell'articolo di recente pubblicazione (Appendice C):

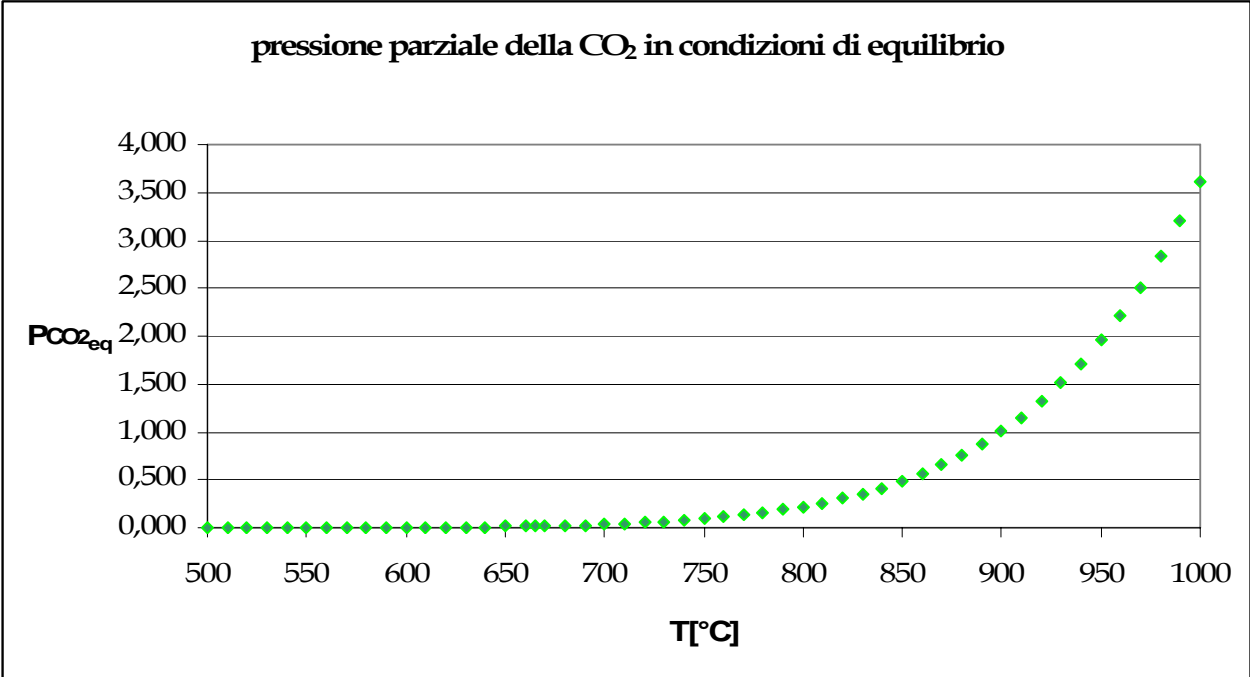
Luca Di Felice, Claire Courson, Nader Jand, Katia Gallucci, Pier Ugo Foscolo e Alain Kiennemann
Catalytic Gasification: Simultaneous Hydrocarbons Steam Reforming and CO₂ Capture in a Fluidised Bed Reactor

The Chemical Engineering Journal, 2009, in stampa

Sviluppi futuri

La cattura della CO₂ tramite particelle di dolomite in un letto fluidizzato con gas verrà studiata sperimentalmente in un reattore di laboratorio nel secondo anno di quest'attività. Verranno eseguiti esperimenti imponendo una variazione a gradino per determinare la velocità di conversione del CaO nel letto in funzione del tempo e del diametro delle particelle di dolomite. Ci si propone di utilizzare un modello semplice di flusso con reazione per descrivere il processo. Questo fornirà una buona interpretazione del comportamento transitorio in termini di un coefficiente empirico di trasferimento di massa da determinare attraverso gli esperimenti. Scopo del lavoro sarà anche lo studio dell'effetto ciclico di assorbimento/rigenerazione che permetterà di identificare e misurare la disattivazione della dolomite in termini di riduzione della capacità di assorbimento, quando il numero dei cicli aumenta progressivamente. Nelle prove di laboratorio, il contenuto totale di dolomite nel reattore sarà solo una piccola frazione del totale del materiale caricato nel letto, in modo che il comportamento osservato possa essere collegato a quello di una singola particella esposta ad una corrente di CO₂. La misurazione on-line della concentrazione di CO₂ nel flusso in uscita fornirà le curve di risposta del sistema da cui può essere calcolata, in funzione del tempo, la velocità di cattura della CO₂ da parte della dolomite.

APPENDICE A



APPENDICE B

Stefano Stendardo e Pier Ugo Foscolo, “*Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas–solid reaction within the grains of a particulate sorbent*” *Chemical Engineering Science* Vol 64 (2009) pp. 2343-2352

APPENDICE C

Luca Di Felice, Claire Courson, Nader Jand, Katia Gallucci, Pier Ugo Foscolo e Alain Kiennemann
“*Catalytic Gasification: Simultaneous Hydrocarbons Steam Reforming and CO₂ Capture in a Fluidised Bed Reactor*” The Chemical Engineering Journal, 2009, in stampa