



Ricerca di Sistema elettrico

## Modellazione di un processo di decarbonizzazione e reforming del metano: start-up della sezione di cattura della CO<sub>2</sub> della piattaforma ZECOMIX

*I. Cassani, P.U. Foscolo*



UNIVERSITA'  
DEGLI STUDI  
DELL'AQUILA

MODELING DI UN PROCESSO DI DECARBONIZZAZIONE E REFORMING DEL METANO: START- UP DELLA SEZIONE  
DI CATTURA DELLA CO<sub>2</sub> DELL'IMPIANTO ZECOMIX

I. Cassani, P.U. Foscolo (Università degli Studi dell'Aquila)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO<sub>2</sub> prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per la cattura della CO<sub>2</sub> in pre-combustione

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Studi e sperimentazioni sulle tecnologie impiantistiche ZECOMIX per la produzione di elettricità e idrogeno da syngas da carbone e metano"*

Responsabile scientifico ENEA: Stefano Stendardo

Responsabile scientifico Università degli Studi dell'Aquila: Pier Ugo Foscolo

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 APPROCCIO INIZIALE E STRUMENTI DI ANALISI .....	5
1.1 IL REATTORE DI RIFERIMENTO.....	5
1.2 REAZIONI CHIMICHE E CINETICHE .....	5
1.2.1 Il modello Xu-Froment.....	6
1.2.2 Ambiente di simulazione ChemCAD® .....	7
1.3 IPOTESI AL CONTORNO NELLA REALIZZAZIONE DEL MODELLO DI START-UP .....	9
1.3.1 Valvole di controllo.....	10
1.3.2 Scambiatore di calore a monte dell'unita' operativa cinetica .....	11
2 IMPLEMENTAZIONE DEL MODELLO CINETICO IN CHEMCAD® .....	12
2.1 IL BRUCIATORE A METANO.....	14
2.1.1 Ipotesi.....	15
2.1.2 Flussi di materia ed energia.....	15
2.2 IL REATTORE DI REFORMING DEL METANO.....	17
2.2.1 Ipotesi.....	18
2.2.2 Procedura di heat-up.....	18
2.2.3 Processo di reforming del metano .....	20
3 CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI.....	25
4 REFERENCES.....	26
5 ABBREVIAZIONI E ACRONIMI .....	26
CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO .....	27

## Sommario

Il presente studio ha come scopo principale quello di definire un modello in grado di descrivere, nel modo più vicino possibile alle condizioni reali, il processo di produzione di idrogeno a partire dal sistema di reazioni comprendente il reforming del metano e la cattura della CO<sub>2</sub> da parte di un sorbente solido. Nel particolare si vuole focalizzare il processo di start – up dell'unità di cattura della CO<sub>2</sub> presente nell'impianto ZECOMIX (Zero Emission Coal MIXed Technology) presso l'ENEA – Casaccia.

La modellazione si avvale di dati sperimentali ottenuti durante diverse fasi di collaudo e/o esercizio, effettuate sulla piattaforma ZECOMIX. Questo rappresenta un punto importante affinché il modello costruito possa rappresentare in futuro uno strumento essenziale di previsione e ottimizzazione dei parametri operativi.

Le fasi iniziali della ricerca si sono soffermate sullo studio impiantistico della piattaforma e del P&I, sui processi e reazioni chimiche interessate e sui principali parametri operativi (temperatura, pressione, volume di controllo, portate). Successivamente si è cominciato ad indagare la cinetica di reazione e sono stati implementati i primi processi in ambiente ChemCAD delineando quello che sarà in futuro il modello dell'unità di cattura CO<sub>2</sub> della piattaforma ZECOMIX.

Complessivamente il lavoro può suddividersi in tre stadi:

### **A) Costruzione del modello**

- modellazione dei singoli componenti della piattaforma;
- cinetica di reforming del metano e della reazione Water Gas Shift – WGS così come definita nel modello riportato in [1];
- modello cinetico utilizzato dallo strumento di calcolo ChemCAD;
- modellazione del controllo dell'alimentazione del bruciatore ausiliare di metano della sezione di carbonatazione.

### **B) Testing del modello**

- evoluzione del modello per implementazione delle fasi seguenti:
  - I. definizione del modello di heat-up del letto fluido fino alla temperatura operativa;
  - II. definizione del modello cinetico del reattore di carbonatazione alimentato da CH<sub>4</sub> e vapore da caldaia. In tale modello vengono integrate le reazioni di reforming del metano e di WGS (attraverso la cinetica di reazione calcolata in precedenza);
  - III. possibile implementazione del processo per la cattura di CO<sub>2</sub> per la definizione del modello finale di start-up.

### **C) Tuning del modello**

- affinamento del modello e parametrizzazione dei risultati ottenuti;
- analisi e confronto con dati sperimentali;
- conclusioni e miglioramenti;
- sviluppi futuri.

# 1 Approccio iniziale e strumenti di analisi

## 1.1 Il reattore di riferimento

L'unità di cattura della CO<sub>2</sub> è costituita da un reattore con diametro di 1 m e altezza 4,5 m.

Le pareti di contenimento hanno uno spessore di 30 cm, di cui:

- 12 cm interni di materiale refrattario, tipologia "ULTRA – GREEN 57A" con  $\lambda=1,8$  W/mK;
- 18 cm esterni di materiale coibente, tipologia "GREENCAST – 19 – L" con  $\lambda=0,14$  W/mK.

In fase operativa, data la geometria della struttura di contenimento e le dispersioni di calore interne, il reattore a letto fluido potrà raggiungere dimensioni massime, con temperatura omogenea di lavoro, pari a 1 m di diametro e 1 m in altezza.

I materiali solidi che formeranno il letto fluido e che serviranno da catalizzatore, per il reforming del metano, e da adsorbente della CO<sub>2</sub> sono rispettivamente i seguenti:

- ✓ catalizzatore a base Nichel;
- ✓ sorbente a base ossido di calcio.

Il sorbente solido, separando la CO<sub>2</sub> dai gas in uscita, favorirà la reazione di reforming del metano spostando l'equilibrio della reazione verso i prodotti della stessa.

Questo tipo di processo, chiamato *Sorption Enhanced-Steam Methane Reforming* (SE-SMR) permette di ottenere un flusso di gas ad alto contenuto di idrogeno, migliorando la conversione del metano alle basse temperature operative di 550°C – 600°C.

Oltre alla reazione di reforming del metano, il reattore sarà governato anche dalla reazione di WGS.

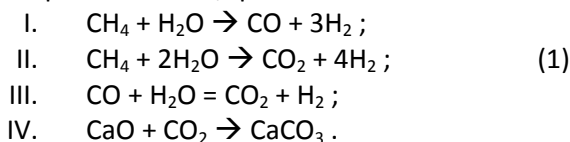
Difatti, l'iniezione di vapore nel reattore, unita all'ingresso di Syngas (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) e alla cattura di CO<sub>2</sub>, dovrebbe favorire la formazione di una miscela gassosa ad alto contenuto di idrogeno.

## 1.2 Reazioni chimiche e cinetiche

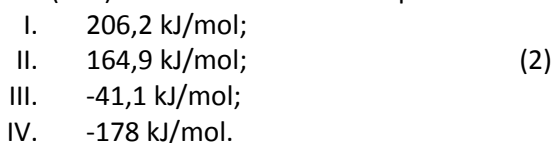
Come anticipato nel paragrafo precedente, tra i diversi processi che governeranno l'unità di cattura ZECOMIX per la CO<sub>2</sub>, è presente il SE-SMR. Questo processo è stato approfondito in diversi aspetti, e ciò ha permesso di darne una buona caratterizzazione in termini di:

- a. cinetiche;
- b. efficienze;
- c. parametri caratteristici di reazione (energia attivazione, energia di adsorbimento, fattore pre-esponenziale di Arrhenius, ecc.).

Complessivamente, questo sistema termo-chimico è definito come segue:



I  $\Delta H^\circ(298)$  di reazione risultano rispettivamente i seguenti:



### 1.2.1 Il modello Xu-Froment

In letteratura esistono un gran numero di modelli in grado di descrivere la cinetica di reazione del sistema Steam Methane Reforming (SMR) e WGS, tuttavia, quello che si associa nel miglior modo alle condizioni operative descritte al par. 1.1, è il modello Xu-Froment [1]. Questo modello è stato sviluppato in condizioni di processo con presenza di catalizzatori a base di Nichel ed è stato studiato approfonditamente nel range di temperatura 500°C – 575°C. Inoltre, la sua efficacia è stata verificata ampiamente con test di laboratorio [2]. Di seguito vengono elencati i modelli cinetici del sistema termo-chimico definito in precedenza (eq. 1) composto dalle sole prime tre reazioni:

$$R_1 = \frac{1}{(\text{DEN})^2} \times \frac{k_1}{P_{\text{H}_2}^{2,5}} \times \left( P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}}}{K_1} \right) \quad (3)$$

$$R_2 = \frac{1}{(\text{DEN})^2} \times \frac{k_2}{P_{\text{H}_2}^{3,5}} \times \left( P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{CO}_2}}{K_2} \right) \quad (4)$$

$$R_3 = \frac{1}{(\text{DEN})^2} \times \frac{k_3}{P_{\text{H}_2}} \times \left( P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{K_3} \right) \quad (5)$$

dove:

$$\bullet \text{ DEN} = 1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \quad [\text{adim}] \quad (6)$$

$$\bullet k_1 = 1,842 \times 10^{-4} \times \exp \left[ -\frac{240100}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{648} \right) \right] \quad [\text{kmol} \cdot \text{bar}^{0,5} / \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}] \quad (7)$$

$$\bullet k_2 = 2,193 \times 10^{-5} \times \exp \left[ -\frac{243900}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{648} \right) \right] \quad [\text{kmol} \cdot \text{bar}^{0,5} / \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}] \quad (8)$$

$$\bullet k_3 = 7,558 \times \exp \left[ -\frac{67130}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{648} \right) \right] \quad [\text{kmol} / \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}] \quad (9)$$

$$\bullet K_1 = 4,707 \times 10^{12} \times \exp \left( -\frac{224000}{RT} \right) \quad [\text{bar}^2] \quad (10)$$

$$\bullet K_3 = 1,142 \times 10^{-2} \times \exp \left( \frac{37300}{RT} \right) \quad [\text{adim}] \quad (11)$$

$$\bullet K_2 = K_I \times K_{\text{III}} \quad [\text{bar}^2] \quad (12)$$

$$\bullet K_{\text{CH}_4} = 0,179 \times \exp \left[ \frac{38280}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{823} \right) \right] \quad [\text{bar}^{-1}] \quad (13)$$

$$\bullet K_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4152 \times \exp \left[ -\frac{88680}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{823} \right) \right] \quad [\text{adim}] \quad (14)$$

$$\bullet K_{\text{CO}} = 40,91 \times \exp \left[ \frac{70650}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{648} \right) \right] \quad [\text{bar}^{-1}] \quad (15)$$

$$\bullet K_{\text{H}_2} = 0,0296 \times \exp \left[ \frac{82900}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{648} \right) \right] \quad [\text{bar}^{-1}] \quad (16)$$

Nel particolare:

- ✓ DEN, rappresenta il parametro di *adsorbimento* totale;
- ✓ P<sub>i</sub>, rappresenta la pressione parziale del componente i-esimo;
- ✓ k<sub>j</sub>, rappresenta la costante cinetica della reazione j-esima;
- ✓ K<sub>j</sub>, rappresenta la costante di equilibrio della reazione j-esima;
- ✓ K<sub>i</sub>, rappresenta la grandezza di *adsorbimento* del componente i-esimo.

La velocità di formazione/consumo del componente i-esimo nel sistema termo-chimico considerato risulta quindi pari a:

$$r_i = \sum_{j=1}^3 N_{ij} * R_j \quad [\text{kmol} / \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}] \quad (17)$$

con:

N<sub>ij</sub>, coefficiente stechiometrico del componente i-esimo nella reazione j-esima (negativo se reagente, positivo se prodotto).

### 1.2.2 Ambiente di simulazione ChemCAD®

L'ambiente ChemCAD si caratterizza per un'ampia gamma di modelli di componenti impiantistici tra cui poter scegliere (tipi di reattore, valvole di controllo, scambiatori di calore, ecc.) ed anche per la notevole flessibilità di interconnessione tra questi.

Il calcolo di ciascun modello, o di una architettura di modelli, essendo iterativo avviene attraverso la continua verifica dei bilanci di massa, di energia e delle condizioni termodinamiche di ognuno dei componenti, finché non si giunge a convergenza.

Nel presente studio si è fatto uso del modulo *CC-Dynamics* che permette di simulare un processo chimico nell'arco di un determinato periodo di tempo.

Alcune tra le principali caratteristiche del modulo sono le seguenti:

- impostazioni per il disegno degli schemi di flusso;
- maschere per l'inserimento dati;
- database delle proprietà fisiche dei componenti ChemCAD;
- opzioni e dati termodinamici completi disponibili in ChemCAD;
- strutture di visualizzazione, stampa o elaborazione report dei dati di uscita;
- strutture di regressione lineare per le proprietà fisiche, l'equilibrio di fase e sistemi elettrolitici;
- unità operative d'impianto tra le più comuni (mixer, sistemi di separazione flusso, scambiatori di calore, pompe, compressori, valvole, ecc.);
- dimensionamento apparecchiature;
- calcolo sistemi di sicurezza (scarichi, sfiati, ecc.);
- strumenti per la mappatura dei dati in formato excel.

All'interno del modulo *CC-Dynamics* è presente il modello *CC-ReACS*, in grado di simulare reattori batch, semi-batch o in continuo e tutte le caratteristiche tecniche ad essi associate (numero di reazioni, dimensioni, sistema di agitazione, ecc.).

Il modello *CC-ReACS* può essere utilizzato, a tutti i livelli, nelle fasi di analisi e progettazione di processi chimici, ed è in grado di:

- analizzare i dati sperimentali per determinare meccanismi e velocità di reazione;
- eseguire simulazioni adiabatiche o isoterme, indipendenti dalle caratteristiche dell'apparecchiatura, da requisiti per il controllo e da considerazioni generali sul trasferimento di calore;
- eseguire simulazioni dettagliate, che includono aspetti inerenti l'apparecchiatura, il sistema di controllo e il trasferimento di calore;
- eseguire simulazioni con schemi di flusso semplici o complessi (modello singolo o architettura).

Il modello risolve simultaneamente:

1. bilanci di massa;
2. bilanci di energia;
3. calcoli per la determinazione della pressione operativa.

In particolare, per quanto riguarda il punto 1. l'espressione di riferimento è la seguente:

$$V \times \frac{dC_i}{dt} = \sum F_{in,j} \times C_{j,i} - F_{out} \times C_i + \sum r_{n,i} \times V - C_i \times \frac{dV}{dt} \quad (18)$$

dove:

- $V$ , volume massivo della reazione;
- $C_i$ , concentrazione del componente  $i$ -esimo;
- $t$ , tempo;
- $F_{in,j}$ , velocità del flusso di alimentazione  $j$ -esimo;
- $C_{j,i}$ , concentrazione del componente  $i$ -esimo nell'alimentazione  $j$ -esima;
- $F_{out}$ , velocità del flusso della frazione solida;
- $r_{n,i}$ , velocità di reazione del componente  $i$ -esimo nella reazione  $n$ -esima.

E' importante sottolineare che, in presenza di reattore batch:

- il periodo relativo alla fase evaporativa o di condensazione è calcolato sulla base del modello all'equilibrio di fase scelto tra i diversi offerti in ChemCAD;
- il volume del vessel del reattore di riferimento può influenzare il bilancio di massa nei seguenti modi:
  - ✓ la simulazione viene terminata in condizioni di *overflow* o *underflow* della frazione solida presente;
  - ✓ in condizioni operative a pressione costante, parte della frazione vapore formata verrà inviata a un *vent* se non disponibile sufficiente volume.

Per quanto concerne la velocità di reazione " $r_{n,i}$ ", il modello CC-ReACS utilizza l'equazione Langmuir-Hinshelwood, di seguito descritta:

$$r_i = \sum_{n=1}^{nrx} \left( N_{i,n} \times A_n \times e^{-E_n/RT} \times \prod_{k=1}^{j_n} C_k^{a_{k,n}} \right) \times \left( 1 + \sum_{k=1}^{j_n} \varphi_{k,n} \times e^{-E_{k,n}/RT} \times C_k^{b_{k,n}} \right)^{-\beta_n} \quad (19)$$

dove:

- $r_i$ , velocità di formazione/consumo del componente i-esimo [mole/massa<sub>solido</sub> \* tempo];
- nrx, numero di reazioni;
- $N_{i,n}$ , coefficiente stechiometrico del componente i-esimo nella reazione n-esima;
- $A_n$ , *frequency factor* della reazione n-esima;
- $E_n$ , energia di attivazione della reazione n-esima;
- R, costante universale dei gas;
- T, temperatura assoluta;
- j, numero di reagenti;
- $C_k$ , concentrazione del reagente k-esimo [mole/volume o pressione parziale];
- $a_{k,n}$ , *fattore esponenziale* del reagente k-esimo nella reazione n-esima;
- $\varphi_{k,n}$ , *frequency factor di adsorbimento* del reagente k-esimo nella reazione n-esima;
- $E_{k,n}$ , *fattore energia di adsorbimento* del reagente k-esimo nella reazione n-esima;
- $b_{k,n}$ , *fattore esponenziale di adsorbimento* del reagente k-esimo nella reazione n-esima;
- $\beta_n$ , *beta factor* della reazione n-esima.

E' importante evidenziare le seguenti condizioni operative di simulazione:

- le reazioni prendono luogo solo in fase solida in presenza del modulo *batch* (anche se è possibile scegliere tra sistema liquido-liquido e liquido-vapore), mentre possono avvenire anche in fase vapore in presenza del modulo *kinetic*;
- come descritto nella eq. 19, solo i valori delle concentrazioni dei reagenti partecipano al calcolo della velocità di reazione  $r_i$ . I prodotti non sono presi in considerazione.

Infine, per quanto riguarda il punto 2. (bilanci di energia), il modello utilizza l'espressione seguente:

$$Rate = H_{in} - H_{out} + \Delta H_{reaz.} - Q_{latente} - Q_{ceduto/assorb.} \quad (20)$$

dove:

- Rate, tasso di energia [energia/massa];
- $H_{in}$  e  $H_{out}$ , entalpia del flusso in ingresso e del flusso in uscita;
- $\Delta H_{reaz.}$ , entalpia di reazione alle condizioni operative;
- $Q_{latente}$ , calore latente (evaporazione – condensazione);
- $Q_{ceduto/assorb.}$ , calore di processo ceduto (negativo) o assorbito (positivo) da fonti esterne.

### 1.3 Ipotesi al contorno nella realizzazione del modello di start-up

Ogni qualvolta si debba lavorare sulla modellazione di un processo, è importante definire con esattezza le condizioni al contorno del modello e le ipotesi che governano il modello stesso.

Il modello di start-up, nelle fasi iniziali, è stato implementato a partire da dati sperimentali ottenuti sulla piattaforma ZECOMIX. Queste informazioni rappresentano un elemento di analisi dati molto importante in quanto hanno permesso di effettuare delle stime su diverse grandezze in gioco, come il calore di processo, di cui altrimenti non sarebbe stato facile effettuare un calcolo.

Complessivamente il modello è stato elaborato per lavorare alle condizioni d'esercizio ZECOMIX; ad esempio, la pressione nei tubi e nelle unità operative (valvole, reattori, camera combustione, ecc.) è vicina a quella atmosferica (1,1 bar).

Altra condizione è la portata di combustibile disponibile al bruciatore: questo valore non può mai scendere al di sotto dei 5 kg/h.

Questa condizione comporta, come vedremo dai risultati della simulazione, che anche in condizioni di regime minimo, il calore prodotto dal bruciatore è in quantità significativa.

Il modello è diviso in tre sezioni:

- alimentazione;
- bruciatore;
- unità cattura CO<sub>2</sub>.

L'alimentazione è rappresentata dalla corrente di metano (CH<sub>4</sub> con a monte p=1,2 bar) e dell'aria comburente, quest'ultima in quantità tali da garantire sempre un eccesso d'aria  $\lambda$  pari al 10-12%.

Il bruciatore è stato modellato come un reattore di Gibbs operante in condizioni termiche di adiabaticità. Questo comporta che i prodotti di combustione, in prossimità della fiamma, si troveranno alla temperatura tale da garantire lo stesso valore di Entalpia dei flussi di alimentazione.

L'unità di cattura della CO<sub>2</sub> (carbonatatore) è rappresentata da una unità operativa cinetica; in essa, infatti, avvengono le reazioni di reforming del metano e di WGS definite attraverso i parametri delle proprie opportune cinetiche di reazione (vedere par. 1.2.1 e **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**).

Allo scopo di ottenere una maggiore rapidità di calcolo, l'unità cinetica lavorerà in condizioni isoterme e quindi gli apporti di energia (positivi o negativi) necessari, provengono dai calcoli di bilancio energetico; questo approccio comporta una maggiore snellezza del modello (ad esempio, non sono definiti i parametri che influenzano le dispersioni termiche verso l'esterno) in quanto il target del modello, in una prima fase, non richiede eccessivi approfondimenti. La temperatura d'esercizio dell'unità cinetica è regolata da una unità di controllo che nel tempo la rende uguale al valore della temperatura dei fumi di combustione raffreddati (ovvero i fumi non di fiamma). Questo approccio è legato all'ipotesi che l'unità operativa cinetica abbia capacità termica infinita.

Infine, i flussi addizionali di metano e vapore, necessari per portare avanti la reazione di SMR, sono delle correnti di alimentazione poste a valle del bruciatore e in ingresso all'unità operativa cinetica, caratterizzate da pressioni di esercizio prossime a 1,1 bar. Le quantità sono in rapporto stechiometrico.

La sequenza di start-up del carbonatatore segue le fasi di seguito descritte:

1. accensione bruciatore;
2. heat-up carbonatatore (procedura di salita in temperatura);
3. immissione di una portata di azoto nel carbonatatore affinché la concentrazione di O<sub>2</sub> raggiunga valori pressochè nulli;
4. spegnimento bruciatore e avviamento del processo SMR e WGS.

1) Durante la fase 1 viene simulata l'accensione del bruciatore (reattore di Gibbs adiabatico) attraverso la quale si è in grado di stabilire:

- temperatura di fiamma (o temperatura adiabatica di combustione);
- consumi di combustibile;
- calore di combustione;

- prodotti di combustione.

2) Nella fase successiva, si prosegue ad alimentare il bruciatore affinché possa essere raggiunta, nell'unità operativa cinetica, la temperatura operativa desiderata per avviare lo SMR e la reazione WGS.

E' importante considerare che la temperatura raggiunta in questa fase risulterà superiore alla temperatura operativa di reforming, in quanto la successiva introduzione di azoto ne produrrà una graduale e costante diminuzione.

In questa fase, oltre ai parametri misurati in fase 1, si è in grado di valutare:

- il tasso di crescita della temperatura della zona di realizzazione del letto fluido (temperatura dell'unità operativa cinetica);
- variazione del calore asportato dai gas combusti per il riscaldamento della zona di realizzazione del letto fluido.

3) In questo step si procede all'immissione nel carbonatore di una portata di azoto tale da garantire una concentrazione di ossigeno in uscita prossima allo 0. Raggiunta la condizione operativa sopra descritta, si dovrà osservare che anche la temperatura operativa dell'unità cinetica è prossima al valore desiderato; a questo punto il flusso dei gas combusti proveniente dal bruciatore viene chiuso (spegnimento bruciatore) e, successivamente, vengono aperti i flussi di alimentazione di  $\text{CH}_4$  e vapore posti a valle del bruciatore e a servizio dell'unità cinetica.

Questa terza fase risulta essenziale per la definizione del tempo necessario al raggiungimento delle condizioni operative per l'avviamento dello SMR e WGS.

4) In fase 4, infine, viene simulato il processo chimico SMR e WGS. In questa ultima fase il bruciatore risulterà spento e l'unità di cattura della  $\text{CO}_2$  verrà alimentata esclusivamente dalle correnti di vapore e metano poste a valle del bruciatore stesso.

Man mano che la corrente di alimentazione metano-vapore aumenta in massa, viene gradualmente ridotto l'apporto di azoto fino a completa chiusura, affinché nel carbonatore vi sia sempre una quantità costante in massa di gas e non si verifichino squilibri eccessivi di pressione.

La temperatura di processo risulta pari al valore raggiunto a seguito della fase 3.

I parametri di osservazione rilevanti risultano pertanto i seguenti:

- concentrazione e flussi dei prodotti in uscita dall'unità operativa cinetica (in funzione delle portate di alimentazione di metano e vapore e della temperatura di processo);
- valore del calore di processo (in funzione delle portate di alimentazione di metano e vapore e della temperatura di processo).

### 1.3.1 Valvole di controllo

La maggior parte dei flussi di materia presenti nel modello implementato in ambiente ChemCAD sono regolati da opportune valvole di controllo.

Il controllo dei flussi da parte delle valvole segue le principali leggi della fluidodinamica.

I parametri da definire necessari, sono i seguenti:

1. Coefficiente di flusso ( $C_v$ );
2. Fattore di flusso critico ( $C_f$ );
3. Campo di Regolazione ( $R$ );
4. Tipo di Regolazione (lineare, equipercentuale, ecc.);
5. Posizione della Valvola (% di apertura);
6. Caduta di pressione (definizione delle pressioni di esercizio a monte e a valle della valvola).

Quindi, definiti con esattezza 5 dei 6 parametri sopra descritti e mantenendo variabile la sola grandezza riferita alla percentuale di apertura della valvola, si è in grado di controllare e regolare il flusso attraversante la valvola di controllo.

Tutte le valvole di controllo del modello sono del tipo lineare, ovvero seguono la seguente espressione analitica:

$$Q = \frac{U}{100} * \left(1 - \frac{1}{R}\right) * q \quad (21)$$

con:

- Q, flusso di materia [volume/tempo];
- U, percentuale apertura valvola riferita alla sezione massima di passaggio del flusso [%];
- R, campo di regolazione [adim];
- q, flusso di materia specifico (flusso liquido, gassoso, critico, ecc.) [volume/tempo].

Il flusso di materia specifico “q” può essere calcolato attraverso la seguente relazione fluidodinamica:

$$q = 500 * C_v * C_f * \left(\frac{SG_f}{\Delta P_s}\right)^{0,5} \quad (22)$$

dove:

- C<sub>v</sub>, coefficiente di flusso [volume/tempo];
- C<sub>f</sub>, fattore di flusso critico [adim];
- SG<sub>f</sub>, gravità specifica (a condizioni standard, riferita all’acqua se fluido liquido, all’aria se fluido gassoso) [adim].

Il termine a denominatore nel secondo membro della (24) è invece definito dalla seguente espressione:

$$\Delta P_s = P_{up} - \left[0,96 - 0,28 * \left(\frac{P_v}{P_c}\right)^{0,5}\right] * P_v \quad (23)$$

dove:

P<sub>up</sub>, pressione a monte della valvola;

P<sub>v</sub>, pressione vapore del liquido alla temperatura del fluido che attraversa la valvola;

P<sub>c</sub>, pressione critica del fluido che attraversa la valvola.

### 1.3.2 Scambiatore di calore a monte dell’unità operativa cinetica

Il modello di start-up, è costituito dalle seguenti principali unità operative:

- bruciatore (unità adiabatica di Gibbs);
- reattore cinetico di reforming del metano;
- scambiatore di calore a monte del reattore cinetico.

Delle prime due si è già ampiamente parlato nei capitoli precedenti; lo scambiatore di calore ha invece un ruolo importante soprattutto durante la fase 4 descritta nel par. 1.3 .

Nel modello, infatti, non sono stati considerati gli apporti energetici, positivi o negativi, dovuti alla presenza del materiale refrattario all’interno del carbonatore. Il reattore cinetico è stato definito come un elemento a capacità termica infinita. Se questa approssimazione, con un margine minimo di errore, è possibile nelle prime fasi di start-up (fase 1, fase 2, fase 3), non può tuttavia essere presa in considerazione durante lo step finale di SMR e WGS.

Durante questa ultima fase, infatti, le reazioni si verificano sotto particolari condizioni definite da un delicato equilibrio energetico: le reazioni di reforming del metano sono fortemente endotermiche, mentre gli equilibri chimico e termodinamico (esotermia e endotermia) della WGS dipendono dalla temperatura operativa.

Ora, il calore necessario affinché il processo di reforming possa sostenersi alla temperatura raggiunta in fase 3, non è sufficientemente prodotto dalla WGS, anche perché l’esotermia di quest’ultima è favorita solo a basse temperature (T<500°C), condizione operativa non raggiunta.

Quindi, la funzione dello scambiatore di calore è proprio legata al delicato equilibrio energetico descritto in precedenza. L’unità garantirà un flusso, in ingresso all’unità operativa cinetica, alla temperatura raggiunta in fase 3 e permetterà, quindi, una stima del calore sensibile.

La temperatura dei gas in uscita dallo scambiatore è regolata da un apposita rampa che permette di fissarne il valore durante la fase 4.

Tutti i valori precedenti la fase 4, invece, sono correlati alle effettive condizioni ottenute a bruciatore acceso e a seguito dell'immissione di azoto.

Infine, dal bilancio energetico nel reattore, si otterrà il valore del calore di reazione (positivo) dovuto alle reazioni SMR e WGS.

Quindi, sommando le due grandezze energetiche (calore sensibile e calore di reazione) sarà possibile valutare il calore di processo totale necessario a garantire il sostentamento del sistema di reazioni interessate.

Questo valore, sperimentalmente, dovrà essere garantito in parte dal rivestimento refrattario e, soprattutto, da altri sistemi di reazioni chimiche (come ad esempio la cattura di CO<sub>2</sub> con sorbenti solidi).

## 2 Implementazione del modello cinetico in ChemCAD®

Il modello implementato in ambiente Chemcad è composto dai seguenti componenti di impianto:

- correnti di alimentazione / linee di impianto (stream);
- valvole di controllo o di chiusura linea d'impianto;
- rampe (temperatura, energia/calore, ecc.);
- unità di miscelazione (mixer);
- scambiatori di calore e riscaldatori;
- unità operativa di controllo (controller);
- reattore e unità/camera di combustione (kinetic e Gibbs).

Ciascun componente verrà successivamente descritto a seconda che la sua funzione risulti rilevante in una o più fasi dello start-up (vedere par. 1.3).

Risulta ora importante dare una breve descrizione sul dimensionamento e operatività delle valvole di controllo poste a servizio delle correnti di alimentazione o delle linee d'impianto.

Il modello si compone di n. 4 valvole di controllo di cui:

- n.3 per il reale controllo della portata;
- n.1 per la sola chiusura del flusso di materia.

Le prime sono dedicate alla corrente di azoto (stream 32) e alle correnti di metano (stream 34) e vapore (stream 27) poste a monte del reattore. La valvola dedicata alla chiusura del flusso di materia è posta a valle del bruciatore ed ha proprio la funzione di simulare lo spegnimento dello stesso.

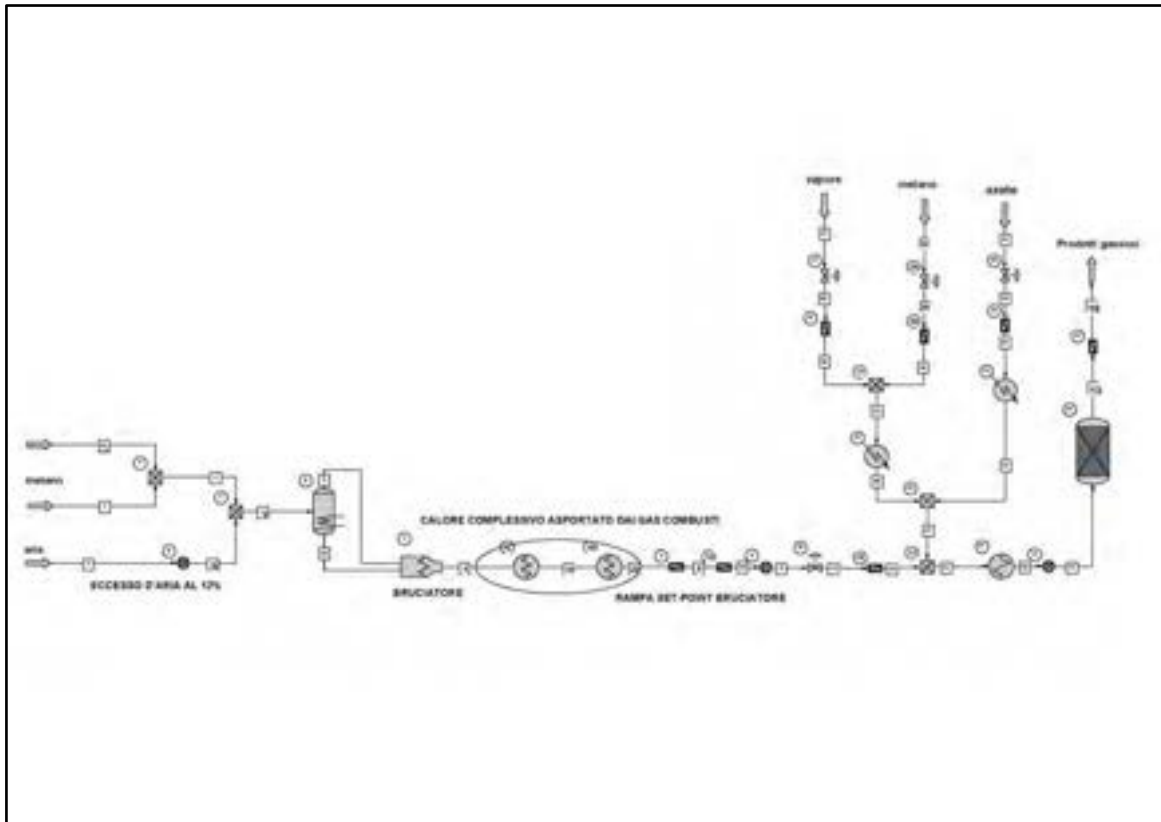


Figura 1 - Modello implementato in ambiente ChemCAD per la simulazione dello start-up della sezione di cattura della CO<sub>2</sub> dell'impianto ZECOMIX.

I parametri delle 3 valvole di controllo sono riassunti nelle seguenti tabelle:

Tabella 1 – Parametri di dimensionamento della valvola di controllo del flusso di azoto (N<sub>2</sub>).

<b>Valvola di controllo flusso di azoto (N<sub>2</sub>)</b>	
Pressione a monte (bar)	1,2
Pressione a valle (bar)	1,1
Temperatura (°C)	20
Portata a fondo scala – apertura 100% (kg/h)	205
Coefficiente di flusso (ft <sup>3</sup> /h)	23
Coefficiente flusso critico (adim)	0,98
Campo di regolazione R (adim)	10

Tabella 2 - Parametri di dimensionamento della valvola di controllo del flusso di metano (CH<sub>4</sub>).

<b>Valvola di controllo flusso di metano (CH<sub>4</sub>)</b>	
Pressione a monte (bar)	1,2
Pressione a valle (bar)	1,1
Temperatura (°C)	20
Portata a fondo scala – apertura 100% (kg/h)	54
Coefficiente di flusso (ft <sup>3</sup> /h)	8
Coefficiente flusso critico (adim)	0,98
Campo di regolazione R (adim)	10

Tabella 3 - Parametri di dimensionamento della valvola di controllo del flusso di vapore (H<sub>2</sub>O).

<b>Valvola di controllo flusso di vapore (H<sub>2</sub>O)</b>	
Pressione a monte (bar)	1,15
Pressione a valle (bar)	1,1
Temperatura (°C)	120
Portata a fondo scala – apertura 100% (kg/h)	121
Coefficiente di flusso (ft <sup>3</sup> /h)	28
Coefficiente flusso critico (adim)	0,98
Campo di regolazione R (adim)	10

Per quanto riguarda la valvola a valle del bruciatore, i parametri non sono di rilevante importanza in quanto il dimensionamento è stato condotto con il solo scopo di permettere la chiusura del flusso dei gas combusti ad un determinato istante di tempo e non la regolazione in portata degli stessi.

Di seguito in Figura 2 è descritto l'andamento nel tempo delle valvole presenti nel modello.

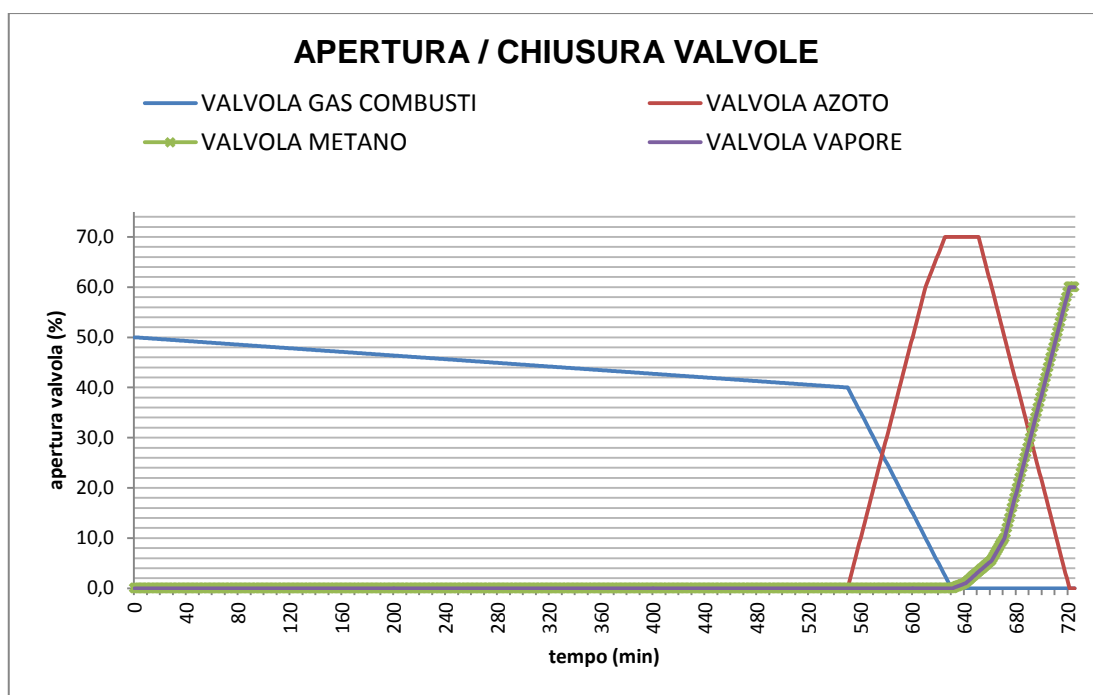


Figura 2 - Andamento nel tempo dell'apertura e della chiusura delle valvole di controllo presenti nel modello sviluppato in ambiente ChemCAD.

La figura mostra un diverso andamento tra le 3 valvole di controllo delle portate e la valvola di chiusura a valle del bruciatore: le prime hanno un comportamento molto più regolare dovuta alla loro intrinseca funzione di controllo flusso, mentre la valvola di chiusura si può dire compia un lavoro piuttosto costante fino a un tempo pari a circa 540-550 min. per poi tendere bruscamente alla chiusura posta a 630 min. .

Si noti che la linea degli andamenti delle valvole di metano e vapore sono sovrapponibili. Questo è dovuto ad una scelta relativa al dimensionamento delle valvole che vuole imporre un rapporto stechiometrico costante tra le 2 correnti di alimentazione ad ogni step di apertura o chiusura.

## 2.1 Il bruciatore a metano

Il bruciatore a metano posto a monte del carbonatatore è composto dai seguenti elementi d'impianto:

- correnti di alimentazione (CH<sub>4</sub> e aria);
- reattore adiabatico (unità di Gibbs);

- scambiatori di calore;
- rampe (temperatura e calore);
- unità di controllo;
- valvola chiusura gas combusti (spegnimento bruciatore).

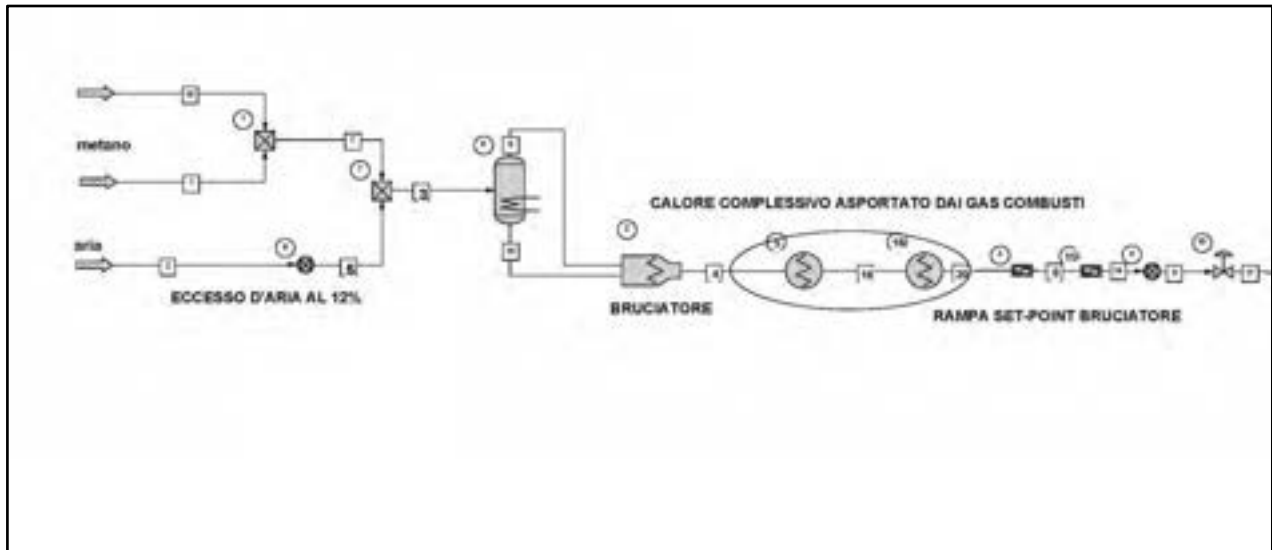


Figura 3 - Sezione del modello implementato in ChemCAD relativa al bruciatore.

### 2.1.1 Ipotesi

La sezione relativa al bruciatore è stata sviluppata sotto alcune condizioni operative:

- il reattore di Gibbs raggiunge l'equilibrio chimico in modalità termica adiabatica (come già accennato al par. 1.3);
- la portata di aria ( $T=15^{\circ}\text{C}$ ) è fissata da una unità di controllo che garantisce un eccesso  $\lambda$  rispetto al valore stechiometrico pari al 12%;
- la portata di metano ( $T=15^{\circ}\text{C}$ ) e quindi anche quella dell'aria, è regolata da una unità di controllo, posta a valle del reattore di Gibbs, in grado di garantire un determinato bilancio energetico, stabilito a priori e a seguito di prove sperimentali;
- gli scambiatori di calore posti a valle del reattore di Gibbs sono correlati ciascuno ad una rampa (temperatura uno e calore l'altro) e permettono di verificare il bilancio energetico di cui al punto sopra.

In conclusione, il bilancio di energia regolato dall'unità di controllo verifica la seguente relazione:

$$E_{out} - E_{in} = Q \quad (24)$$

con:

- $E_{out}$ , flusso entalpico uscente;
- $E_{in}$ , flusso entalpico entrante;
- $Q$ , flusso calore scambiato.

### 2.1.2 Flussi di materia ed energia

Le figure successive mostrano un andamento particolare del flusso di alimentazione di metano: la presente portata è calcolata dall'unità di controllo a valle del reattore adiabatico ed è quella effettivamente ottenuta

sperimentalmente sull'impianto ZECOMIX (Figura 5) a seguito di prove di accensione impianto e per il raggiungimento di determinate temperature operative (vedere Figura 6).

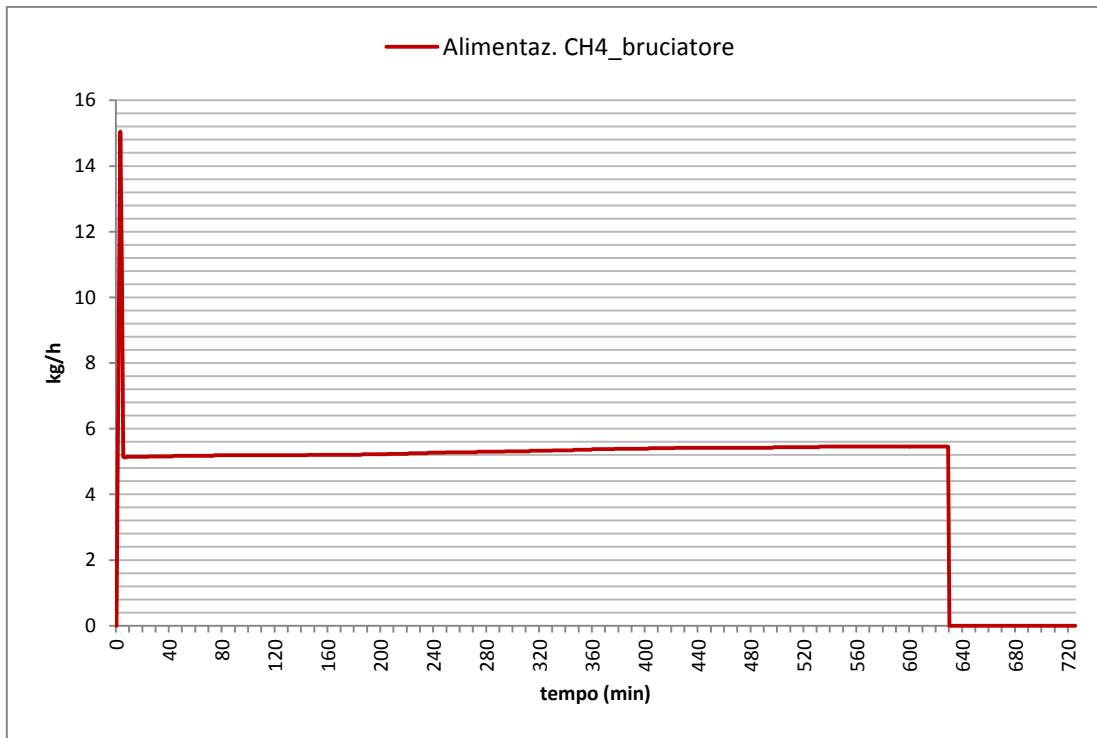


Figura 4 - Alimentazione di metano al bruciatore nel modello implementato in ambiente ChemCAD.

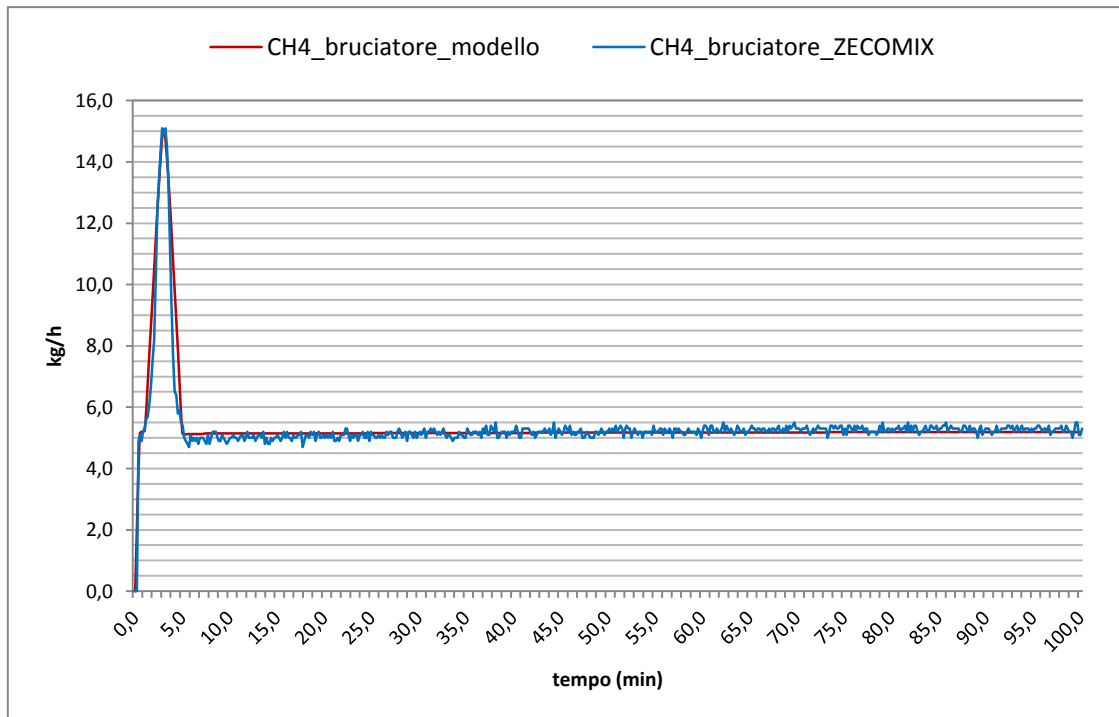


Figura 5 - Confronto tra i dati sperimentali e del modello, in fase di accensione (t=100 min), relativi all'alimentazione a metano del bruciatore dell'unità di cattura CO<sub>2</sub> sulla piattaforma ZECOMIX.

In Figura 4 la portata ad un particolare istante di tempo subisce un drastico calo fino al valore 0; ciò rappresenta proprio lo spegnimento del bruciatore.

La Figura 6 mostra l'andamento della temperatura al bruciatore (così come verificata da prove sperimentali condotte sulla piattaforma ZECOMIX) confrontata con il calore asportato dai fumi di combustione al fine di raggiungere quei determinati valori di temperatura. I valori del calore sono stati ricavati dall'analisi dei dati sperimentali relativi alla salita in temperatura del bruciatore e la corrispettiva portata d'alimentazione di metano. Il calore complessivo asportato dai gas combusti è ottenuto dal lavoro dei 2 scambiatori di calore posti a valle del reattore adiabatico (Figura 3).

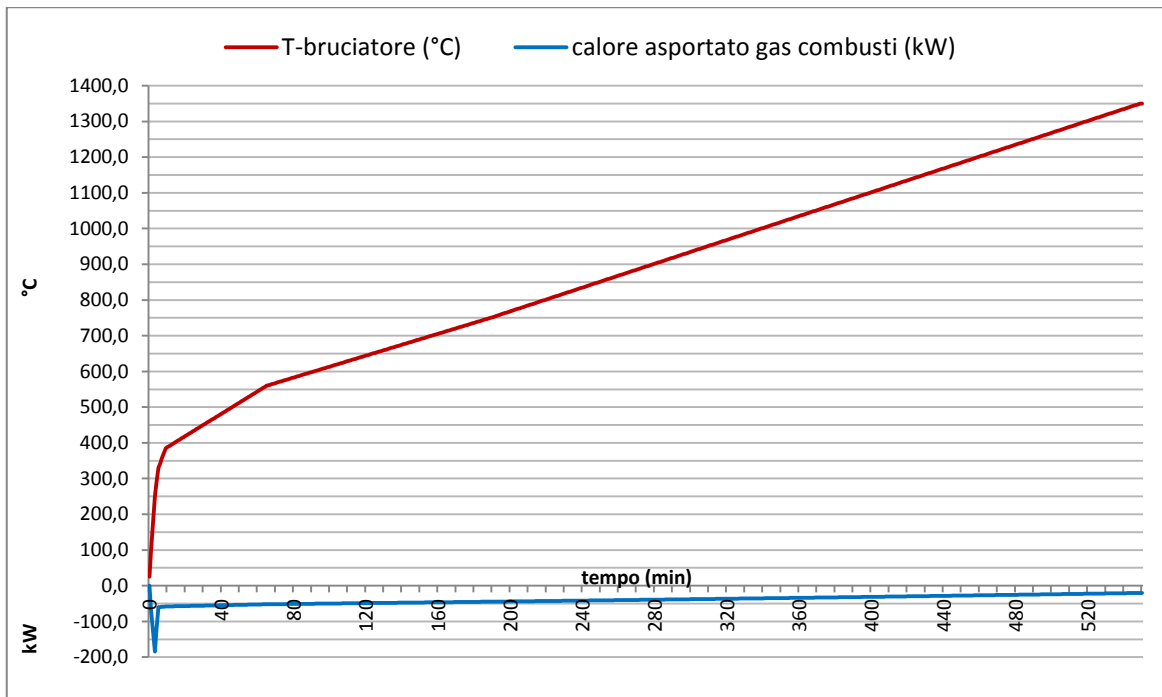


Figura 6 - Confronto tra la rampa della temperatura al bruciatore e il calore complessivo asportato dai fumi di combustione al bruciatore.

## 2.2 Il reattore di reforming del metano

La sezione dedicata al reforming del metano è composta dai seguenti elementi d'impianto:

- correnti di alimentazione ( $\text{CH}_4$  e vapore -  $\text{H}_2\text{O}$ );
- linea gas di processo (azoto -  $\text{N}_2$ );
- linea d'impianto proveniente dal bruciatore per portare in temperatura il reattore;
- reattore *kinetic* (in cui sono definite le cinetiche di reazione mediante i parametri illustrati e descritti al par. 1.2.2 e calcolati usufruendo degli studi [1] e [2]);
- scambiatore di calore posto a monte del reattore;
- rampe (temperatura e apertura chiusura valvole);
- unità di controllo;
- riscaldatori correnti di alimentazione e linea gas di processo.

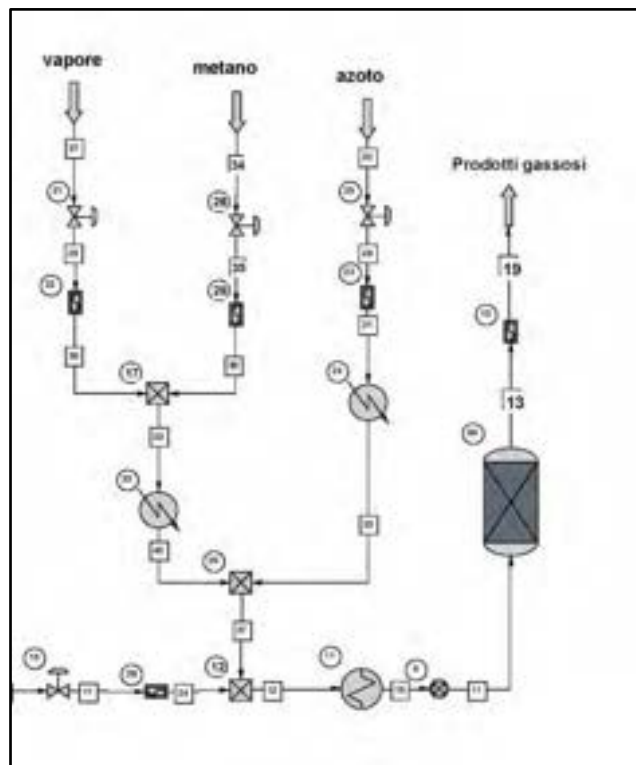


Figura 7 - Sezione del modello implementato in ambiente ChemCAD relativa al carbonatatore.

### 2.2.1 Ipotesi

La sezione relativa al reforming è stata sviluppata sotto alcune condizioni operative:

- il reattore effettua i calcoli delle trasformazioni chimiche (reazioni I, II e III del sistema (1), par. 1.2) in esso definite in modalità isotermica;
- il volume di controllo del reattore è di circa  $1 \text{ m}^3$  mentre la pressione operativa è mantenuta costante a circa 1,1 bar.
- le portate di alimentazione di  $\text{CH}_4$  ( $T=20^\circ\text{C}$ ) e vapore ( $T=120^\circ\text{C}$ ) sono poste tra loro in rapporto stechiometrico secondo la reazione II del sistema (1);
- le pressioni delle linee di alimentazione e del gas di processo sono quelle definite al par. 2 così come i parametri delle valvole di controllo;
- i riscaldatori delle correnti di alimentazione e della linea gas di processo lavorano rispettivamente a  $200^\circ\text{C}$  e a  $350^\circ\text{C}$ ;
- il lavoro dello scambiatore di calore a monte del reattore è regolato da una rampa così come descritto al par. 1.3.2;
- l'unità di controllo regola la temperatura della trasformazione isotermica nel reattore.

### 2.2.2 Procedura di heat-up

Come già descritto al par. 1.3, tra le fasi più importanti dello start-up, vi è lo step 2 (heat-up carbonatatore) e lo step 3 (immissione di  $\text{N}_2$  per annullare la concentrazione di  $\text{O}_2$  all'interno del letto). Dalla combinazione dei due step si è in grado di definire con esattezza il tempo necessario al raggiungimento delle condizioni operative idonee per il reforming del metano, nonché l'istante di tempo e la portata di azoto da immettere nel reattore.

Un'altra possibile grandezza da non sottovalutare è il raffreddamento del sistema a seguito dell'immissione del gas di processo.

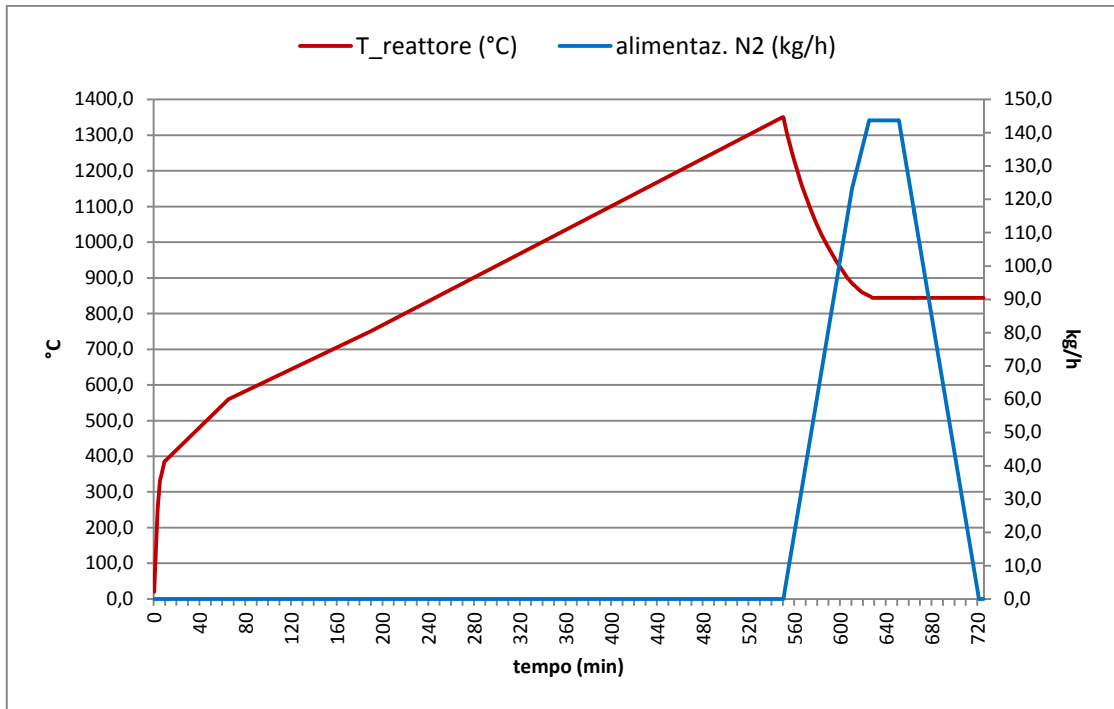


Figura 8 – Confronto tra la rampa di riscaldamento del reattore e la portata di N<sub>2</sub>.

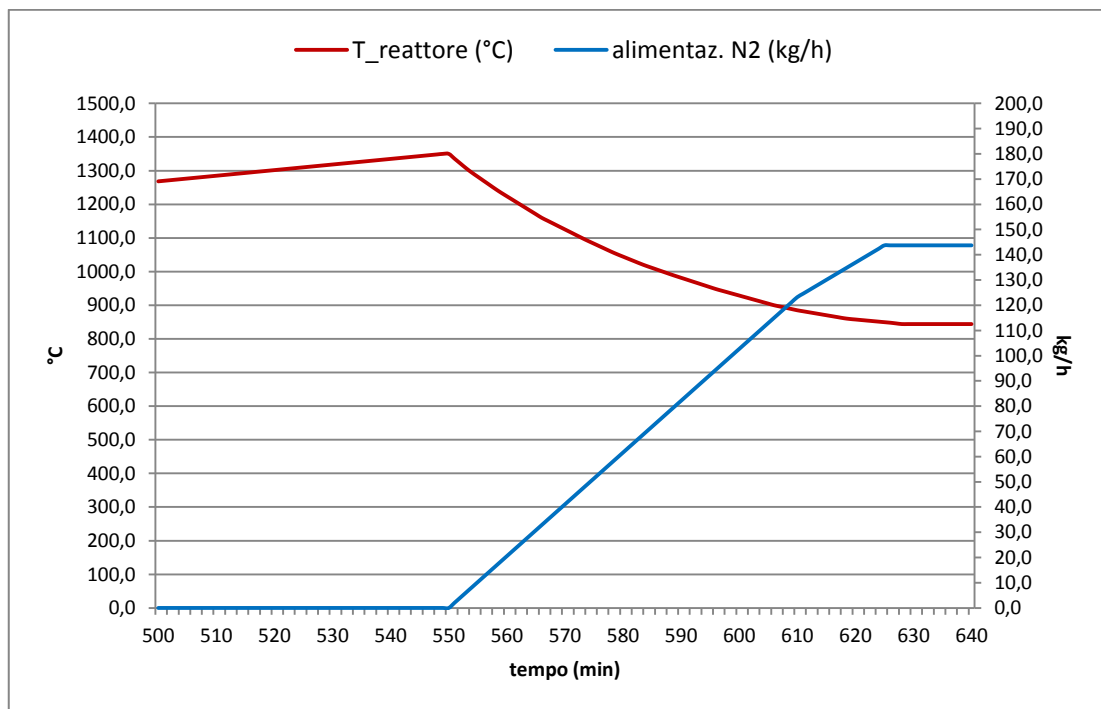


Figura 9 – Zoom della rampa di riscaldamento del reattore e della portata di N<sub>2</sub> nell'intervallo 500 ÷ 640 min. .

La Figura 8 e la Figura 9 mostrano come l'iniezione di azoto nella sezione relativa al carbonatore influenzi non poco la temperatura. Questa, raggiunto il valore massimo di circa 1350°C, inizia una graduale e costante discesa all'aumentare della portata di azoto immesso nel circuito del reattore.

Questa fase ha una durata di circa 80 minuti ed è dovuta alla necessità di dover evitare squilibri eccessivi, istante dopo istante, di tipo termodinamico.

Alla conclusione della fase 3, la portata di N<sub>2</sub> è prossima ai 145 kg/h e la temperatura del sistema ha raggiunto l'equilibrio a circa 844°C.

Per quanto riguarda la concentrazione di ossigeno in uscita (vedi Figura 10), la portata di azoto calcolata, garantisce un decremento della frazione molare di O<sub>2</sub> pari a quasi il 50% (45,5%).

Infatti, il valore della frazione molare di O<sub>2</sub> passa dallo 0,033 (concentrazione nei gas di combustione del bruciatore), allo 0,015 (concentrazione in uscita dal reattore al raggiungimento della portata di N<sub>2</sub> pari a 145 kg/h).

Infine, raggiunta la concentrazione di O<sub>2</sub> minima nel reattore e la temperatura operativa per il reforming del metano, si può procedere allo spegnimento del bruciatore. Il tempo necessario per raggiungere questo step si attesta al valore di circa 630 min.

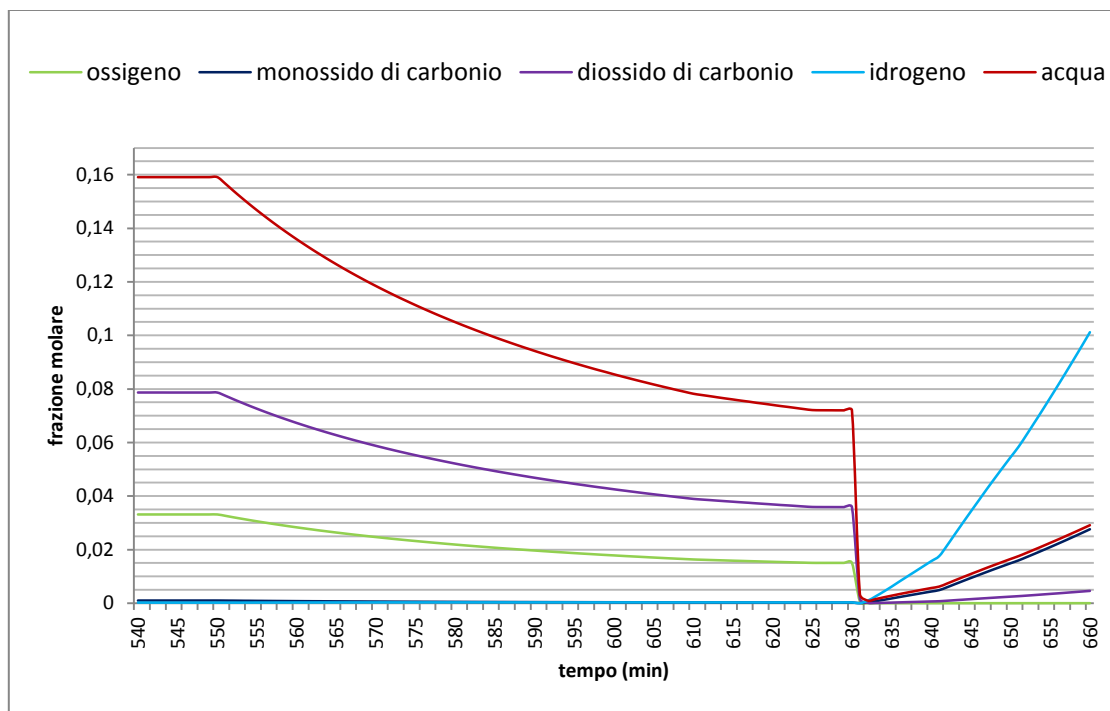


Figura 10 - Frazioni molarie dei prodotti gassosi in uscita al reattore nell'intervallo di tempo 540 ÷ 660 min. (fine fase 2 – inizio fase 4).

### 2.2.3 Processo di reforming del metano

Raggiunta la temperatura operativa di 844°C e spento il bruciatore (chiusura della valvola a valle del reattore adiabatico), si procede all'immissione dei reagenti del SMR. L'immissione nel reattore avviene in modo graduale, procedendo nei primi istanti con portate molto basse, per poi aumentare in modo più deciso solo dopo alcuni minuti.

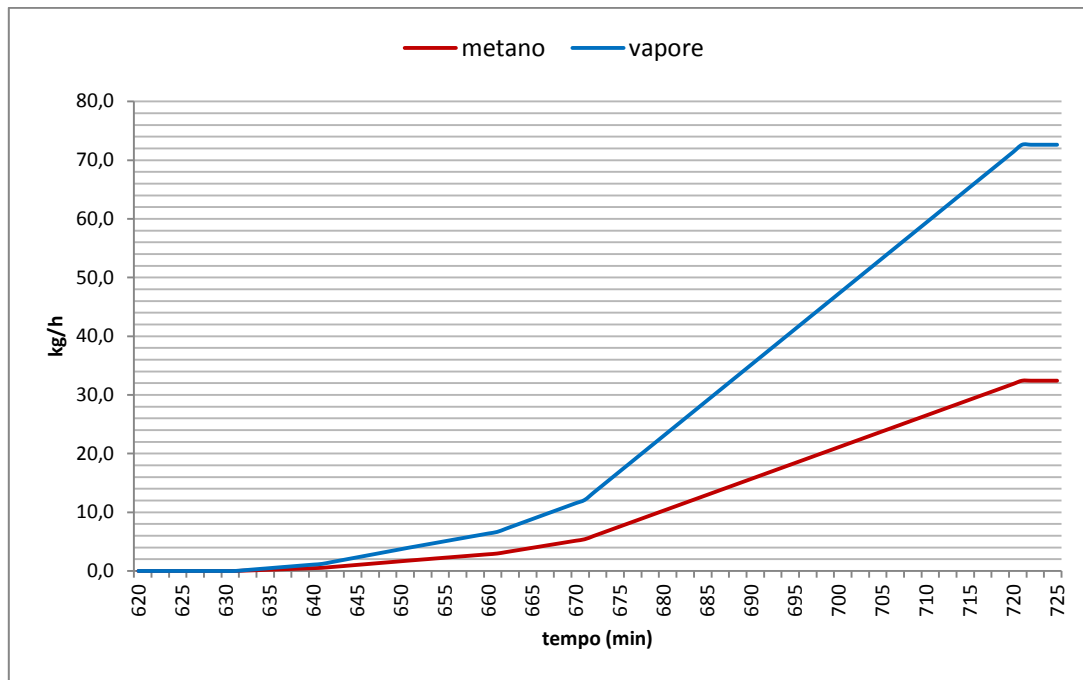


Figura 11 – Portate in massa delle correnti di alimentazione per l'SMR.

Dalla Figura 11 è possibile notare come nei primi 10 – 15 min del processo, le portate in massa delle correnti di alimentazione si mantengono entrambi circa sotto i 3 kg/h (si consideri che lo spegnimento del bruciatore avviene a circa 630 min. mentre l'ingresso delle 2 correnti dopo circa 1 min. dallo spegnimento).

A seguito della simulazione del processo di reforming a 844°C le principali conclusioni sono risultate le seguenti:

1. il metano viene completamente consumato;
2. la concentrazione in moli di H<sub>2</sub> in uscita dal reattore raggiunge, a conclusione del processo, il valore di circa 0,62;
3. le concentrazioni in moli di CO e H<sub>2</sub>O in uscita dal reattore raggiungono, a conclusione del processo, entrambi il valore di circa 0,175;
4. la concentrazione in moli di CO<sub>2</sub> in uscita dal reattore raggiunge, a conclusione del processo, il valore di circa 0,03.

La Figura 12 mostra un graduale aumento delle frazioni molari dei prodotti del SMR fino al valore finale descritto nei punti precedenti. Questo andamento dipende dalla presenza del gas di processo nel reattore. Man mano che la portata di N<sub>2</sub> diminuisce, le frazioni molari dei 4 prodotti (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) subiscono un incremento, fino a portarsi al valore finale in concomitanza con la chiusura completa della portata di N<sub>2</sub>.

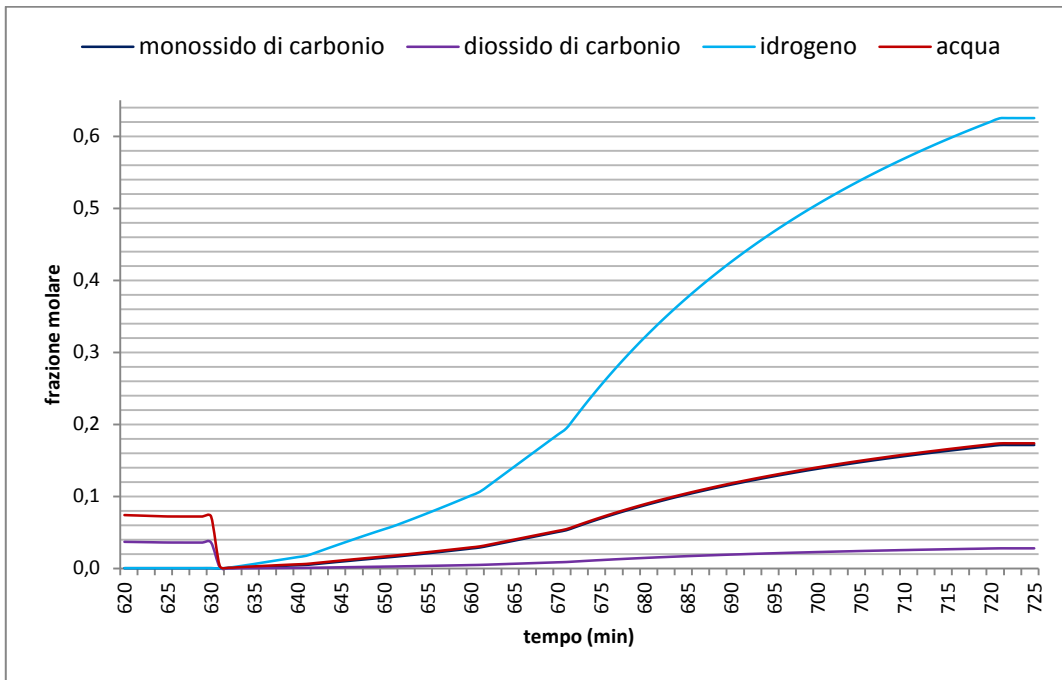


Figura 12 - Frazioni molari in uscita dal reattore in condizioni di SMR a 844°C.

Le figure che seguono mostrano le portate in moli e in massa in uscita dal reattore. Come si evince, osservando i flussi in moli, l'idrogeno rappresenta la corrente in uscita preponderante (fino oltre 6 kmol/h); le altre correnti raggiungono valori molto più bassi: l'H<sub>2</sub>O e la CO hanno in tutto il processo correnti simili, mentre la CO<sub>2</sub> non supera mai le 0,4 kmol/h.

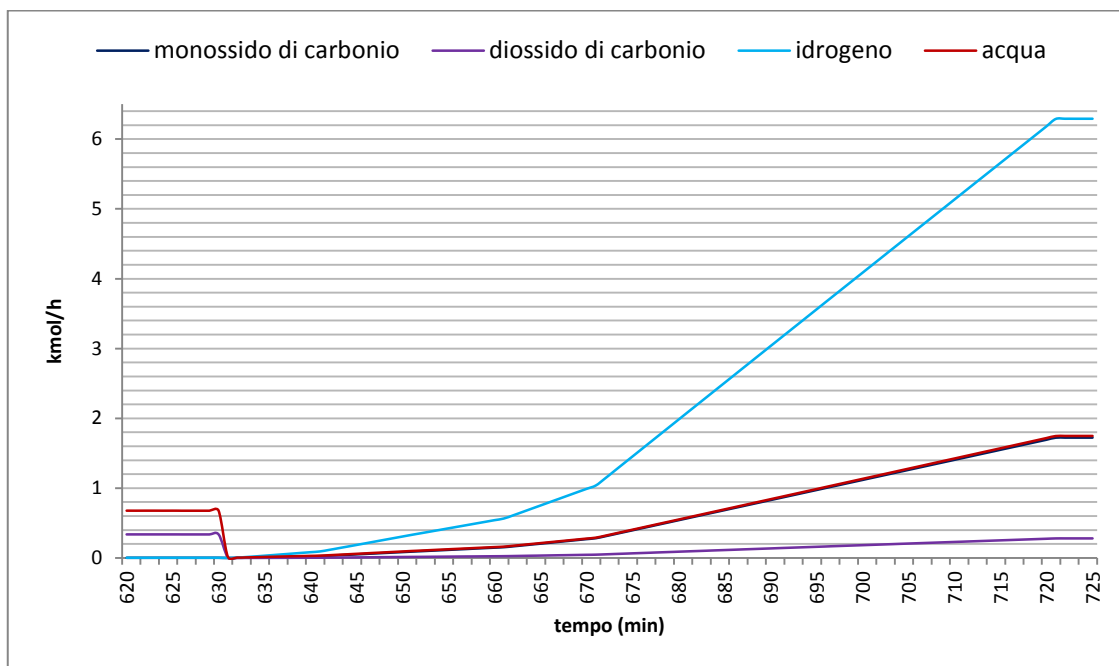


Figura 13 - Flussi molari in uscita dal reattore in condizioni di SMR a 844°C.

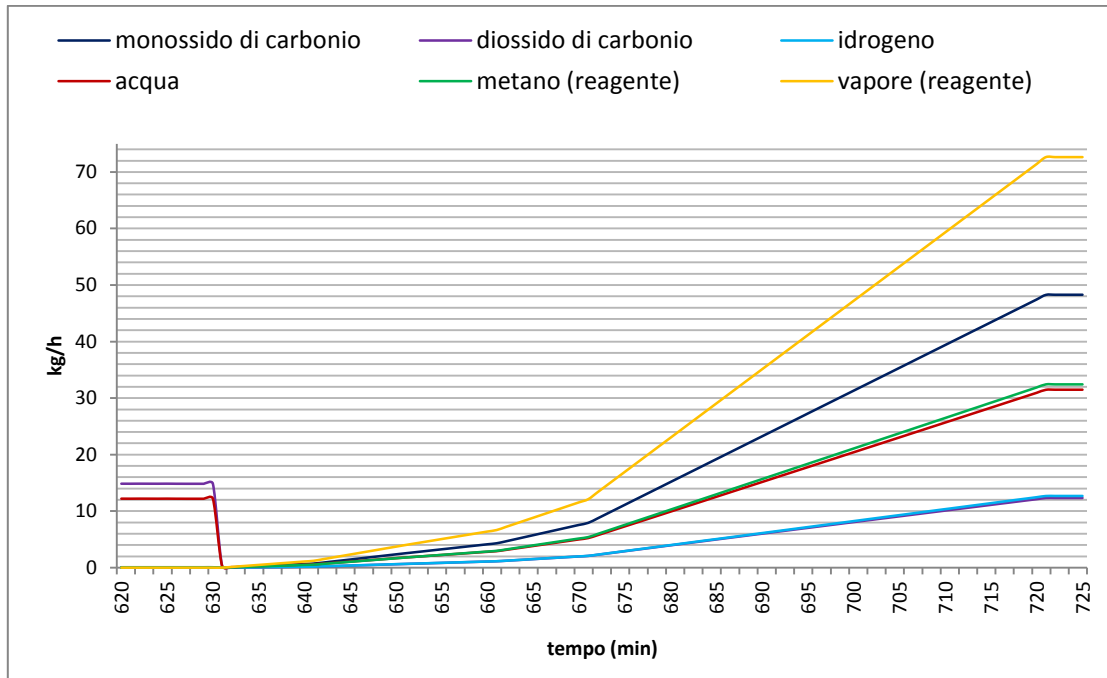


Figura 14 - Flussi in massa in ingresso e in uscita dal reattore in condizioni di SMR a 844°C.

In Figura 14 sono descritte tutte le correnti in massa, sia in ingresso che in uscita al reattore. Parlando di portate in massa, la situazione è leggermente diversa rispetto alle correnti in moli: in uscita al reattore la corrente preponderante è data dalla CO, mentre l'H<sub>2</sub>, assieme alla CO<sub>2</sub>, rappresentano le correnti con il minor impatto con valori che a fine processo superano di poco i 12 kg/h.

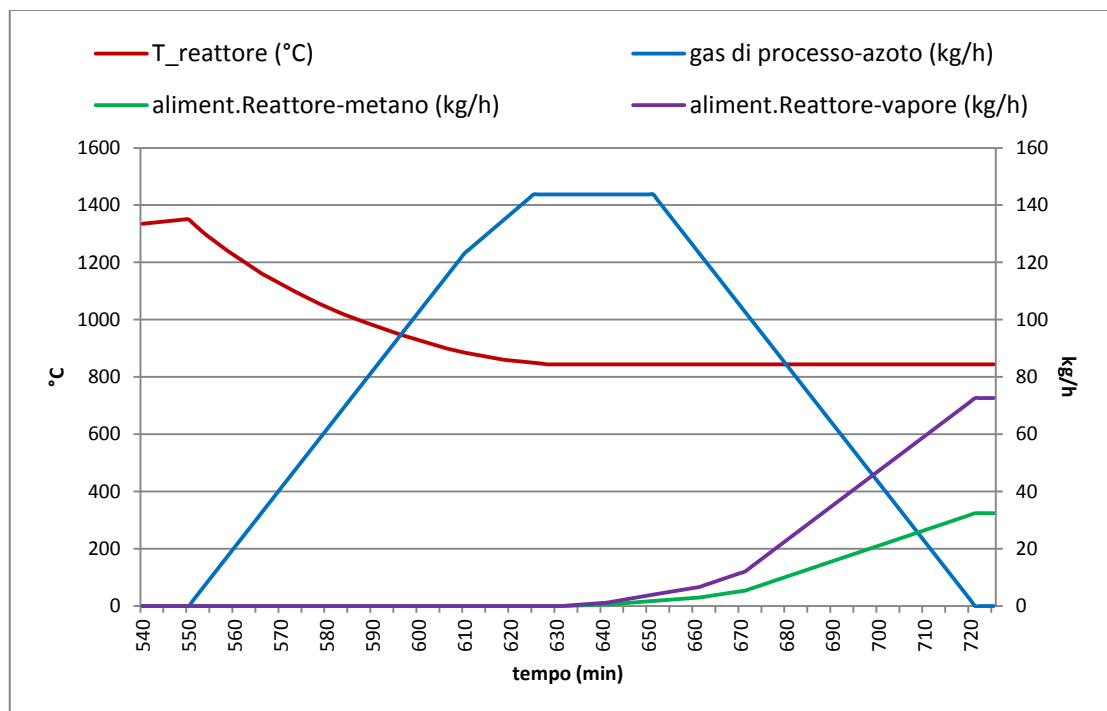


Figura 15 - Confronto tra l'andamento della temperatura nel reattore e le portate di azoto, metano e vapore tra fine fase 2 (heat-up) e fine fase 4 (SMR).

La Figura 15 mostra che raggiunta la temperatura di 844°C a seguito dell'immissione di N<sub>2</sub>, e spento il bruciatore, si inizia a inviare metano e vapore nel reattore. Solo successivamente, si riduce la portata di azoto, fino a chiusura completa. Questo comportamento determina l'andamento delle frazioni molari delle specie gassose in uscita dal reattore mostrate nella precedente Figura 12.

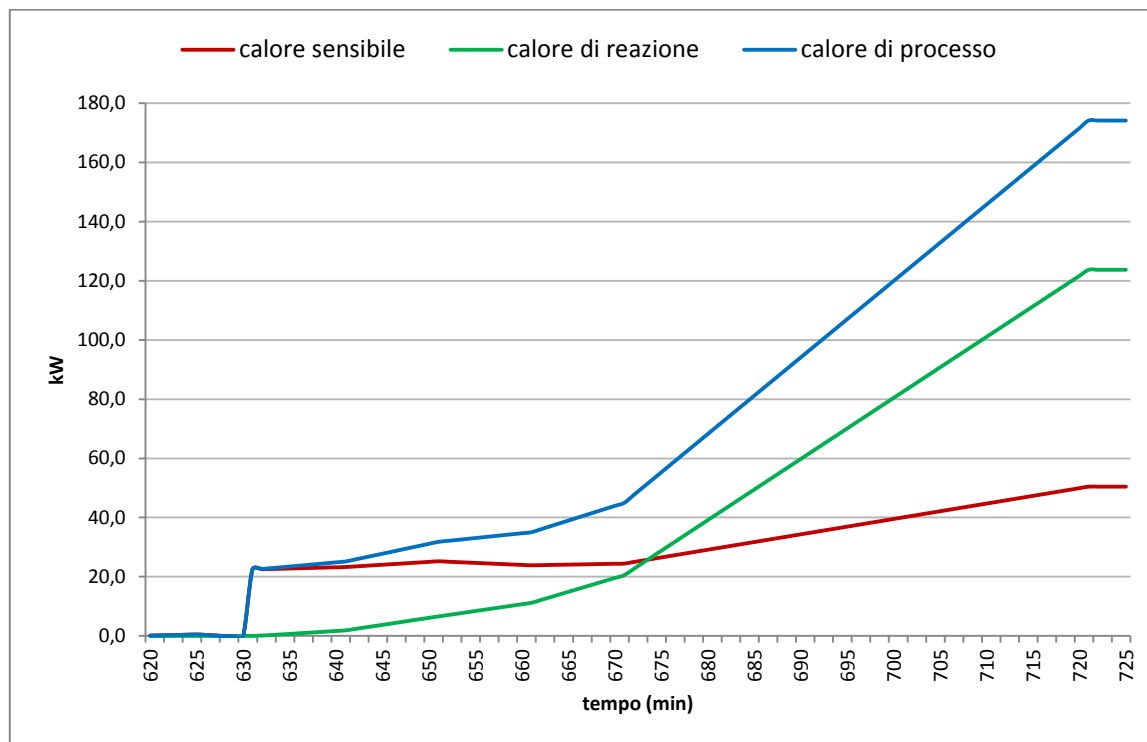


Figura 16 - Flussi di calore durante l'SMR a 844°C: calore sensibile, calore di reazione e calore di processo.

Le condizioni di reforming del metano, come già descritto nei capitoli precedenti, hanno bisogno di sistemi endotermici. La Figura 16 mostra i flussi dei calori assorbiti dal sistema SMR e WGS affinché possano sostenersi le trasformazioni chimiche alla temperatura operativa raggiunta di 844°C.

I valori del flusso del calore sensibile assorbito (lavoro dello scambiatore di calore a monte del reattore, Figura 7) si mantengono pressochè costanti durante tutto il processo; finchè le portate delle correnti di alimentazione rimangono basse e il gas di processo ha portate importanti, il flusso si attesta attorno ai 25 kW. Quando le correnti di alimentazione incrementano in modo più deciso, con portate sempre più crescenti al di sopra dei 10 kg/h per il metano e 20 kg/h per il vapore, e la portata del gas di processo inizia a ridursi al di sotto della metà del valore massimo calcolato, allora il flusso del calore sensibile subisce un moderato ma costante incremento, che lo porta al valore massimo di circa 50 kW.

Diverso è il comportamento del calore di reazione, calcolato dall'unità operativa cinetica, il quale è fortemente legato alle portate delle correnti di CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O. L'andamento, infatti, segue quello delle 2 correnti di alimentazione raggiungendo il picco massimo di circa 125 kW.

A conclusione dell'analisi energetica, emerge che il flusso del calore di processo complessivo (positivo) è di circa 175 kW.

### 3 Conclusioni e sviluppi futuri

A seguito dello studio di Start-Up condotto sull'unità di cattura della CO<sub>2</sub> della piattaforma ZECOMIX, emergono diverse considerazioni:

1. la portata di alimentazione di metano al bruciatore, necessaria per raggiungere le condizioni di temperatura operativa utili al SMR, rimane costante e attorno ai 5 – 5,5 kg/h per la maggior parte del tempo. I valori di portata subiscono un picco fino al fondo scala di 15 kg/h solo nei primissimi minuti di accensione, così come verificato con prove sperimentali. La durata complessiva dell'alimentazione al bruciatore è di circa 630 min.
2. la portata del gas di processo (N<sub>2</sub>) necessaria per ridurre al minimo la concentrazione di O<sub>2</sub> nel reattore di SMR è di circa 145 kg/h. La durata del processo di immissione di azoto nel carbonatatore è di circa 80 min. e permette, nel modello di simulazione, il raggiungimento del valore della temperatura operativa di SMR di 844°C.
3. le concentrazioni a regime dei prodotti gassosi uscenti dal carbonatatore risultano essere le seguenti:

**Tabella 4 - Valori delle concentrazioni molari in uscita dal reattore kinetic a seguito di Steam Methane Reforming a 844°C.**

<b>Concentrazioni molari dei prodotti gassosi in uscita dal reattore kinetic a seguito di SMR a 844°C</b>	
<i>Composto gassoso</i>	<i>%</i>
H <sub>2</sub>	62,4
CO	17,3
CO <sub>2</sub>	3
H <sub>2</sub> O	17,3

4. i valori dei flussi in moli dei prodotti gassosi uscenti dal carbonatatore risultano essere i seguenti:

**Tabella 5 - Valori dei flussi molari in uscita dal reattore kinetic a seguito di Steam Methane Reforming a 844°C.**

<b>Flussi molari dei prodotti gassosi in uscita dal reattore kinetic a seguito di SMR a 844°C</b>	
<i>Composto gassoso</i>	<i>kmol/h</i>
H <sub>2</sub>	6,3
CO	1,75
CO <sub>2</sub>	0,3
H <sub>2</sub> O	1,75

5. i valori dei flussi in massa dei prodotti gassosi uscenti dal carbonatatore risultano essere i seguenti:

Tabella 6 - Valori dei flussi in massa in uscita dal reattore kinetic a seguito di Steam Methane Reforming a 844°C.

<i>Flussi in massa dei prodotti gassosi in uscita dal reattore kinetic a seguito di SMR a 844°C</i>	
<i>componente</i>	<i>kg/h</i>
H <sub>2</sub>	13
CO	48
CO <sub>2</sub>	13
H <sub>2</sub> O	32

6. il valore del flusso del calore di processo complessivo, a SMR a regime, è +175 kW.

E' importante sottolineare che nella simulazione del processo SMR sono stati utilizzati i valori delle principali grandezze definite nel modello Xu-Froment e implementati nel modello cinetico adottato in ambiente ChemCAD.

Possibili sviluppi nello studio sono rappresentati sicuramente da una ottimizzazione del modello:

- integrazione di unità operative di regolazione più vicine alle condizioni reali (PID controller, ecc.);
- valutazione dell'influenza della superficie refrattaria interna al carbonatatore;
- valutazione dell'influenza del materiale solido utilizzato per la formazione del letto fluido (Dolomite);
- realizzazione del sistema chimico completo del processo di cattura della CO<sub>2</sub>.

Quindi, una volta ottimizzato il modello, si potrà implementare, in modo più completo, la dinamica del processo chimico che caratterizza l'unità di cattura della CO<sub>2</sub>; alle correnti di alimentazione già presenti, quali CH<sub>4</sub>, vapore, N<sub>2</sub> e gas combustivi provenienti dal bruciatore, si potrà affiancare la corrente di Syngas proveniente dal gassificatore della piattaforma ZECOMIX, posto a monte della sezione di cattura CO<sub>2</sub>.

Man mano che il modello subisce delle modifiche e integrazioni è necessario validare i dati attraverso opportuni confronti con i risultati sperimentali ottenuti sulla piattaforma ZECOMIX.

## 4 References

1. Xu J. and Froment G.F., "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. intrinsic kinetics", AIChE. Journal, n.35 (1989), 88-96.
2. Xiu G., Li P., Rodrigues A., "Sorption Enhanced reaction process with reactive regeneration", Chem. Eng. Sci., n.57 (2002), 3893-3908.
- 3.

## 5 Abbreviazioni e acronimi

- 1) ZECOMIX – Zero Emission Coal MIXed Technology;
- 2) WGS – Water Gas Shift;
- 3) SMR – Steam Methane Reforming;
- 4) SE-SMR – Sorption Enhanced-Steam Methane Reforming

## Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

### **Antonini Tania**

Nata il 15-08-1987 a Sora

#### ISTRUZIONE E FORMAZIONE

A.A. 2006-2009 Laurea triennale in Ingegneria Chimica, Voto: 105/110, Titolo tesi: Processi di valorizzazione energetica del fluff

Da A.A. 2009-2012 Laurea specialistica in Ingegneria Chimica, Voto:110/110, Titolo tesi: Ossidazione catalitica finalizzata alla distruzione di diossine e furani nell'impianto TAF della raffineria di Gela

A.A. 2012-2013 Vincitrice della borsa di dottorato in Ingegneria e Modellistica Fisico-Matematica

Abilitata all'esercizio della professione di ingegnere – settore industriale

### **Pier Ugo Foscolo**

#### **Dati Personali**

Nato a Roma il 24 novembre 1948

Sposato, due figli

Laurea con lode (1972) in Ingegneria Chimica all'Università "La Sapienza", Roma

Professore ordinario di Reattori Chimici

Preside della Facoltà di Ingegneria dell'Università dell'Aquila

#### **Esperienze Professionali**

Professore Ordinario (1989 - ad oggi)

Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali dell'Università dell'Aquila

Professore Associato (1983 - 1989)

Università dell'Aquila

Research Associate (1980 - 1982)

Dipartimento di Ingegneria Chimica e Biochimica, University College London, UK

Ricercatore (1974 - 1979)

Università dell'Aquila

#### **Membro delle Società Professionali**

- AIChE, American Institute of Chemical Engineers
- AIDIC, Associazione Italiana di Ingegneria Chimica

#### **Principali attività**

- Coordinatore del Progetto Europeo UNIfHY (2012-2015) dal titolo "UNIQUE gasifier for hydrogen production" (Proposal N. 299732), presentato nell'ambito del CIRPS (centro interuniversitario di ricerca per lo sviluppo sostenibile).
- Coordinatore del Progetto Europeo UNIQUE 211517 (2007 - 2010) dal titolo "Integration of particulate abatement, removal of trace elements and tar reforming in one biomass steam gasification reactor yielding high purity syngas for efficient CHP and power plants".
- Coordinatore del progetto finanziato dalla UE ENK3-CT2000-0314 (2001 - 2004) "Biomass-gasification and fuel-cell coupling via high-temperature gas clean-up for decentralised electricity generation with improved efficiency".
- Leader del gruppo di ricerca dell'Università degli Studi dell'Aquila nel progetto finanziato dalla UE JOR3-CT98-0196 (1998 - 2000) "Hydrogen-rich gas from biomass steam gasification".
- Coordinatore del progetto finanziato dalla UE JOR3-CT95-0037 (1995 - 1997) "Production of hydrogen-rich gas by biomass gasification: application to small-scale, fuel cell electricity generation in rural areas".

- Coordinatore della Unità dell'Università dell'Aquila nel progetto Europeo TEMPUS IV "Chemical Engineering: Curriculum development and international recognition" (2009 -).
- Coordinatore del Progetto Tempus Tacis JEP-10096 in Ingegneria Chimica, che ha coinvolto Italia, Regno Unito e il Kazakistan (1995 - 1998); professore onorario presso la Kazakh National Technical University, Almaty.
- Coordinatore di progetti di ricerca finanziati da istituzioni pubbliche italiane e da industrie del settore, tra questi:
  1. MIUR (Ministero Istruzione Università e Ricerca). "Similitudine fluidodinamica in reattori a letto fluidizzato";
  2. LONZA S.p.A. "Fluidodinamica dei reattori a letto fluidizzato";
  3. EUROPEAN VINYL CORPORATION S.p.A. "Studi di modelli freddi di reattori a letto fluidizzato";
  4. ENTE NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE L'ENERGIA E L'AMBIENTE (ENEA) "Tecnologie di gassificazione a letto fluidizzato di rifiuti agro-industriali per la produzione di energia elettrica"; "Processi ad emissioni zero per la produzione di un gas ricco di idrogeno da gassificazione del carbone";
  5. PALL SCHUMACHER GmbH "Filtrazione di gas e filtrazione catalitica ad alta temperatura".
  6. ENI - centro ricerche energie non convenzionali "combinazione di gassificazione di biomasse con la produzione di idrocarburi con processo FT".
- Presidente del corso di laurea in Ingegneria Chimica presso l'Università dell'Aquila (2000 - 2003).
- Membro del consiglio di amministrazione dell'Università dell'Aquila (2004 - 2007).
- Preside della Facoltà di Ingegneria presso l'Università dell'Aquila (2007 - oggi).
- Membro del comitato scientifico di numerose conferenze internazionali, tra le quali la World Chemical Engineering Conference (Glasgow - UK - August 2007), e la Int. Conf. on Polygeneration Strategies (Vienna - Austria - September 2009).
- Chairman del comitato scientifico della Fluid-Particle Interaction Conference, Davos, Svizzera, Maggio 1993, organizzata da Engineering Foundation, New York.
- Visiting professor all'Università Louis Pasteur di Strasburgo (Giugno-Luglio 2008).
- Reviewer di: Chemical Engineering Science, AIChE Journal, International Journal of Multiphase Flow, Industrial and Engineering Chemistry Research, Powder Technology, International Journal of Hydrogen Energy, ecc.
- Autore di oltre un centinaio di articoli su riviste scientifiche internazionali e convegni.
- Nominato esperto dalla Commissione europea per la valutazione delle proposte di ricerca nel campo delle fonti energetiche rinnovabili.
- Relatore di numerosi progetti di dottorato di ricerca, tra questi, uno in cotutela con l'Università di Strasburgo sulla cattura di CO<sub>2</sub> per mezzo di un sorbente solido.

### **Katia Gallucci**

Laurea in Ingegneria Chimica presso l'Università degli Studi di L'Aquila nel 2000, votazione 110/110 e lode. Dottorato in Ingegneria e Modellistica Fisico Matematica nel 2004

#### **ATTIVITÀ DI RICERCA**

Gennaio-Luglio 2002: Collaborazione presso la University College London in merito alla simulazione del "Particle Bed Model" utilizzando il software commerciale CFX-4 (Borsa di studio Erasmus)

2003-2005 Partecipazione al progetto PRIN2003 "Caratterizzazione sperimentale e modelli di simulazione per sistemi fluido-solido granulari nell'industria di processo"

Maggio-Ottobre 2004: Contratto di collaborazione tecnica-scientifica presso l'Università degli studi di L'Aquila "Studio sperimentale dei criteri per la valutazione della qualità della fluidizzazione"

Ottobre 2004-Ottobre 2005: Assegno di ricerca annuale nel settore scientifico-disciplinare: ING-IND/26 - Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici; ING-IND/24 - Principi di Ingegneria Chimica; ING-IND/25 -Impianti Chimici dal titolo: "Caratterizzazione Sperimentale e Modellistica di apparecchiature a letto fluidizzato"

Ottobre-Novembre 2005: Contratto di collaborazione occasionale presso l'Università degli studi di L'Aquila "Studio della fluidizzazione omogenea: collaborazione per la documentazione finale e presentazione dei risultati sperimentali"

2005-2007 Partecipazione al progetto PRIN2005 "Studi su meccanismi chiave del comportamento di letti fluidizzati e loro implementazione in strumenti di simulazione numerica per applicazioni nell'industria di processo".

Marzo-Giugno 2006: Contratto di collaborazione tecnica-scientifica presso l'Università degli studi di L'Aquila "Misura dell'onda dinamica in letti omogenei"

Febbraio-Maggio 2007: Contratto di collaborazione occasionale presso il Distretto Tecnologico IMAST Scarl (Portici, NA) sul progetto PIROS "Progettazione Integrata di componenti multifunzionali per applicazioni in sistemi del settore ferrotranviario e dei vettori di medie dimensioni, associata alla RealizzaziOne di Speciali "facilities" per prove e qualificazioni di materiali in condizioni di fiamma"

Giugno 2006-Giugno 2007: Assegno di ricerca annuale nel settore scientifico-disciplinare: ING-IND/26 - Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici; ING-IND/24 - Principi di Ingegneria Chimica; ING-IND/25 -Impianti Chimici dal titolo: "Idro-gassificazione del carbone e sequestrazione della anidride carbonica con ossido di calcio"

Agosto-Novembre 2007: Contratto di collaborazione tecnica-scientifica presso l'Università degli studi di L'Aquila "Ricerca sperimentale su vari aspetti della qualità della fluidizzazione".

Dicembre 2007-Novembre 2008: Assegno di ricerca annuale nel settore scientifico-disciplinare: ING-IND/26 - Teoria dello Sviluppo dei Processi Chimici dal titolo: "Studi su meccanismi chiave del comportamento di letti fluidizzati per applicazioni nell'industria di processo"

Dicembre 2008-Marzo 2012: Contratto di Ricercatore a tempo determinato (art.1 comma 14 L. 230/05), finanziato nell'ambito del Progetto di Ricerca Europeo UNIQUE: "Integration of particulate abatement, removal of trace elements and tar reforming in one biomass steam gasification reactor yielding high purity syngas for efficient CHP and power plants

Aprile 2012: Ricercatrice non confermata, Settore: ING-IND/27 Chimica Industriale e Tecnologica, Settore concorsuale: 09/D3.

Autrice di 53 pubblicazioni di cui 17 articoli su riviste internazionali, 4 contributi in volumi.