



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di un apparato
sperimentale per test in pressione su
sistemi termochimici gas-solido e prove
iniziali di caratterizzazione cinetica

A. Spadoni, M. Lanchi, S. Sau, A. C. Tizzoni, N. Corsaro, R.
Liberatore, L. Turchetti, G. Giorgi, G. Napoli, F. Varsano

REALIZZAZIONE DI UN APPARATO SPERIMENTALE PER TEST IN PRESSIONE SU SISTEMI TERMOCHIMICI GAS-SOLIDO E PROVE INIZIALI DI CARATTERIZZAZIONE CINETICA

A. Spadoni, M. Lanchi, S. Sau, A. C. Tizzoni, N. Corsaro, R. Liberatore, L. Turchetti, G. Giorgi, G. Napoli, F. Varsano

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II e III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti.

Work package: II. Accumulo termico

Linea di attività: LA2.10

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Ing. Raffaele Liberatore

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "PTR 2019-21 MISE-ENEA"
Responsabile scientifico ENEA: Ing. Michela Lanchi

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 PROVE CON PRESSIONE PARZIALE DI CO ₂ VARIABILE	5
2.1.1 <i>Obiettivi</i>	5
2.1.2 <i>Materiali e metodi</i>	6
2.1.3 <i>Risultati</i>	6
2.2 PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE DEL MATERIALE	9
2.2.1 <i>Obiettivi</i>	9
2.2.2 <i>Materiali e metodi</i>	9
2.2.3 <i>Risultati</i>	10
<i>Analisi granulometrica e densità apparente</i>	10
<i>Area superficiale specifica (BET)</i>	11
<i>Determinazione del calore specifico c_p</i>	12
2.3 PELLETTIZZAZIONE DELLA POLVERE	13
<i>Preparazione di pellets di CaO/Mayenite a partire dalla polvere</i>	14
2.4 PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DI UN TEST RIG CON REATTORE A LETTO FISSO	16
2.4.1 <i>Descrizione dello schema di processo</i>	16
2.4.2 <i>Descrizione del circuito sperimentale assemblato</i>	19
2.4.3 <i>Test preliminari e procedure operative</i>	25
2.5 PROVE DI CARBONATAZIONE/DECARBONATAZIONE SUL TEST-RIG	26
2.5.1 <i>Obiettivi</i>	26
2.5.2 <i>Materiali e metodi</i>	26
2.5.3 <i>Risultati</i>	27
3 CONCLUSIONI	35
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	36

Sommario.

Una delle tecnologie più promettenti per l'efficientamento dei processi industriali ed energetici ad alta temperatura è l'accumulo del calore di scarto attraverso sistemi termochimici, con l'obiettivo di disaccoppiare temporalmente e spazialmente la produzione e l'utilizzo dei cascami termici, oltre che compensare le fluttuazioni delle fonti energetiche rinnovabili localmente disponibili. Oltre a presentare un'elevata densità di accumulo, tali sistemi sono idonei ad uno stoccaggio termico di lunga durata, essendo attivati solo in determinate condizioni di pressione e temperatura. Le attività di ricerca svolte nell'ambito della precedente annualità (linea LA2.3) hanno consentito di individuare sistemi termochimici promettenti, basati su materiali ampiamente disponibili e a basso impatto ambientale. In particolare il sistema reattivo basato sulla coppia CaO-mayenite/CaCO₃, che è stato sintetizzato attraverso diverse procedure per individuare il processo preparativo ottimale, è risultato molto interessante in termini di resa di reazione (70-80%) e, conseguentemente, densità di accumulo, e stabilità al ciclaggio. La caratterizzazione di tale materiale è stata effettuata nella precedente annualità attraverso analisi TGA-DSC, operando su quantitativi di campione dell'ordine dei milligrammi, e pertanto trascurando, in prima istanza, i fenomeni di trasporto di calore e materia che hanno luogo in sistemi reattivi di dimensioni reali. Inoltre le prove di carbonatazione (scarica termica) sono state effettuate a pressione unitaria di CO₂, non consentendo lo studio della dipendenza della cinetica di reazione dalla pressione parziale di CO₂.

Riguardo a quest'ultimo punto, al fine di fornire un set di dati sperimentali più esaustivo, nel presente lavoro la caratterizzazione della reazione di carbonatazione è stata estesa a pressioni di CO₂ diverse dall'unità. In particolare la carbonatazione è stata investigata a pressioni parziali di CO₂ pari a 0.05, 0.07, 0.10, 0.15 e 1 atm, variando la temperatura da 600 a 700°C: dalle prove è emerso che a 700°C l'incremento della pressione parziale di CO₂ comporta un aumento della conversione di CaO, mentre a 600°C non si notano effetti sensibili sulla resa di reazione al variare della pressione di CO₂. Parallelamente, è stata effettuata un'indagine di maggior dettaglio sulle proprietà chimico-fisiche del materiale, tuttora poco note, necessarie allo sviluppo di modelli di simulazione della cinetica di reazione e dei fenomeni di trasporto e all'individuazione delle condizioni operative ottimali. In particolare è stato effettuato lo studio dell'area superficiale specifica del materiale sintetizzato e delle sue proprietà termiche (calore specifico). Inoltre, sono stati considerati diversi metodi di pellettizzazione ed è stata proposta una tecnica per la realizzazione di polveri pellettizzate di forma sferica.

Infine, allo scopo di caratterizzare le prestazioni della coppia reattiva CaO-mayenite/CaCO₃ in condizioni operative realistiche, sia in termini di quantitativi di materiale utilizzato, che di temperatura e pressione, nell'ambito della presente annualità è stato progettato, acquisito e assemblato un circuito sperimentale in Inconel, idoneo al testing di sistemi reattivi gas-solido ad alta temperatura (fino a 900°C) e a pressione superiore a quella atmosferica ($P < 8$ atm). Il circuito, principalmente costituito da un reattore a letto solido, è stato applicato per la validazione dei modelli teorici implementati nell'ambito del PTR 2019-2021, sviluppati dall'Università La Sapienza di Roma, finalizzati all'analisi di dettaglio delle fasi di carica e scarica termica dei sistemi termochimici in esame. Il reattore è stato riempito con le pellets di CaO-mayenite/CaCO₃ (75/25 % w/w) sintetizzate nell'ambito del presente lavoro e messo in funzione per la realizzazione di prove preliminari, svolte a 600°C pressione variabile di CO₂ e a 700°C pressione totale fino a 3 bar. Il riempimento del reattore è stato attivato in situ ad una temperatura di 900°C. La decarbonatazione è stata effettuata a 850°C. Dalle prove preliminari è emerso che la durata del fast step della reazione di carbonatazione, che rappresenta la fase più significativa ai fini dell'accumulo termochimico, è notevolmente influenzata dalla pressione parziale di CO₂, poiché all'aumentare della percentuale di CO₂ tale valore diminuisce quasi linearmente, mentre l'innalzamento della temperatura del letto ad opera della reazione cresce con la pressione parziale di CO₂. Per quanto riguarda la conversione del CaO, essa tende ad aumentare al crescere della pressione parziale di CO₂, raggiungendo, nelle condizioni operative investigate, valori pari al 20-24%.

1 Introduzione.

Nel corso della prima annualità del PTR 2019-2021 è stato effettuato uno screening sperimentale di sistemi reattivi basati su ossidi e carbonati potenzialmente idonei all'applicazione dell'accumulo termochimico. Attraverso l'indagine sperimentale, svolta principalmente su sistema TGA/DSC, è stato individuato un materiale promettente ai fini dell'accumulo termochimico, basato sull'ossido di carbonato depositato su matrice inerte (Mayenite). L'attività di analisi teorica e sperimentale ha inoltre consentito di ottimizzare il metodo di sintesi del materiale in polvere, nonché di comprendere l'effetto della variazione di parametri operativi come la temperatura e il tempo di carbonatazione sulla conversione della reazione di scarica termica $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ (carbonatazione). Il sistema sviluppato ha mostrato elevati valori di resa della carbonatazione (pari al 70%-80%) anche a seguito di un ciclaggio prolungato (30 cicli), unitamente ad un significativo valore di densità energetica di accumulo, stimato pari a 2000 J/g di polvere.

Le prove di carbonatazione (scarica termica) effettuate nella precedente annualità sono state svolte a pressione unitaria di CO_2 , non consentendo lo studio della dipendenza della cinetica di reazione dalla pressione parziale di CO_2 . Nel presente lavoro, al fine di fornire un set di dati sperimentali più esaustivo per l'implementazione e la validazione dei modelli teorici descrittivi del sistema in esame, la reazione di carbonatazione è stata investigata a pressioni di CO_2 diverse dall'unità. In particolare la carbonatazione è stata studiata a pressioni parziali di CO_2 pari a 0.05, 0.07, 0.10, 0.15 e 1 atm, variando la temperatura da 600 a 700°C.

Il passaggio successivo, nel percorso di sviluppo del materiale, è la caratterizzazione sperimentale del sistema termochimico in condizioni realistiche di temperatura e pressione, utilizzando quantità di materiale sufficiente a studiare e verificare non solo la cinetica intrinseca di reazione, ma anche i fenomeni accoppiati di trasporto di calore e di materia. Occorre infatti implementare modelli descrittivi dei complessi fenomeni legati non solo alla cinetica di reazione ma anche al trasporto di calore e materia, per ideare, progettare e dimensionare impianti su scala reale. Nell'ambito del presente lavoro, pertanto, è stato progettato e realizzato un circuito sperimentale su scala laboratorio, principalmente costituito da un reattore gas-solido a letto fisso, in cui il sistema CaO -mayenite/ CaCO_3 funge da fase solida, con lo scopo finale di studiare le fasi di carica e scarica termica in condizioni reali di temperatura e di pressione. Il letto fisso, costituito da pellets sferiche di diametro medio di 1mm, è stato attivato in situ ad una temperatura di 900°C. Su tale impianto è stata svolta una campagna sperimentale di 10 prove a due diversi livelli di temperatura di carbonatazione, 600 e 700°C, a diverse pressioni parziali di CO_2 (0.15-0.30-0.45-1 bar) e raggiungendo pressioni totali fino a 3 bar. La decarbonatazione (calcinazione) è stata effettuata a 850°C.

Infine, nell'ambito del presente lavoro, è stata effettuata un'indagine di maggior dettaglio sulle proprietà chimico-fisiche del materiale, tuttora poco studiate in letteratura, ma necessarie per lo sviluppo di modelli di simulazione numerica della cinetica di reazione di carbonatazione/calcinazione, nonché per l'individuazione delle condizioni operative ottimali. In particolare è stato effettuato lo studio dell'area superficiale specifica del materiale sintetizzato e delle sue proprietà termiche (calore specifico). Inoltre, sono stati considerati diversi metodi di pellettizzazione ed è stata proposta una tecnica per la realizzazione di polveri pellettizzate, ideali per l'impiego come fase solida in un reattore a letto fisso su scala laboratorio.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Prove con pressione parziale di CO_2 variabile.

2.1.1 Obiettivi.

Come precedentemente menzionato, al fine di determinare l'effetto della pressione parziale di CO_2 sulla conversione del CaO in CaCO_3 , e di raccogliere dati utili per l'attività teorica di modellazione svolta dall'Università Sapienza di Roma, in una prima fase del lavoro è stata avviata una caratterizzazione

sperimentale in termobilancia dello step di carbonatazione variando la pressione parziale di CO₂. Tale studio sperimentale è volto a definire il comportamento del materiale a pressione parziale di CO₂ inferiore a quella atmosferica, sia per validare i modelli cinetici della reazione di carbonatazione nelle condizioni operative associate al post-trattamento dei fumi di combustione degli impianti termo-elettrici convenzionali ($P_{CO_2} < 1$ atm), sia per sviluppare modelli cinetici estendibili ad elevate pressioni di CO₂ (per l'applicazione dell'accumulo termochimico).

In una seconda fase, una volta ultimata la realizzazione del circuito sperimentale descritto nei seguenti paragrafi, si è proceduto a testare il materiale in condizioni di pressione ottimale ai fini dell'accumulo termochimico ($P > 1$ atm).

2.1.2 Materiali e metodi.

Lo studio di caratterizzazione cinetica del materiale è stato inizialmente condotto in una termobilancia TGA/DSC Mettler Toledo, in cui le prove di carbonatazione della fase attiva di CaO sono state effettuate in condizioni isoterme per circa due ore, registrando la conversione in corrispondenza di due livelli di temperatura, 600 e 700°C, ma operando con percentuali differenti di CO₂ nel flusso gassoso N₂/CO₂ alimentato. Le risultanti pressioni parziali di CO₂ applicate sono 0.05, 0.07, 0.10, 0.15, e 1 atm.

Per ciascun valore di pressione parziale, la prova è stata replicata per almeno due volte. Ai risultati ottenuti, espressi in termini di conversione del CaO, è associata un'incertezza del $\pm 4\%$. Durante la fase reattiva, è stata registrata la variazione della massa del campione in funzione del tempo. Il set-up sperimentale utilizzato, mostrato in Figura 1.a, è principalmente costituito da flussimetri Bronkhorst per il settaggio delle portate di gas in ingresso al sistema e dalla termobilancia. Per i test sono stati impiegati crogioli di allumina, caricati con circa 20 mg di campione in polvere; in ciascuna prova il campione è stato pretrattato a 900°C in flusso di azoto puro (50 mL/min) per un'ora, direttamente in termobilancia, al fine di ottenere un materiale perfettamente disidratato e privato della CO₂ atmosferica eventualmente assorbita (Figura 1.b). Le rampe di raffreddamento e di riscaldamento sono state eseguite ad una velocità di 50°C/min.

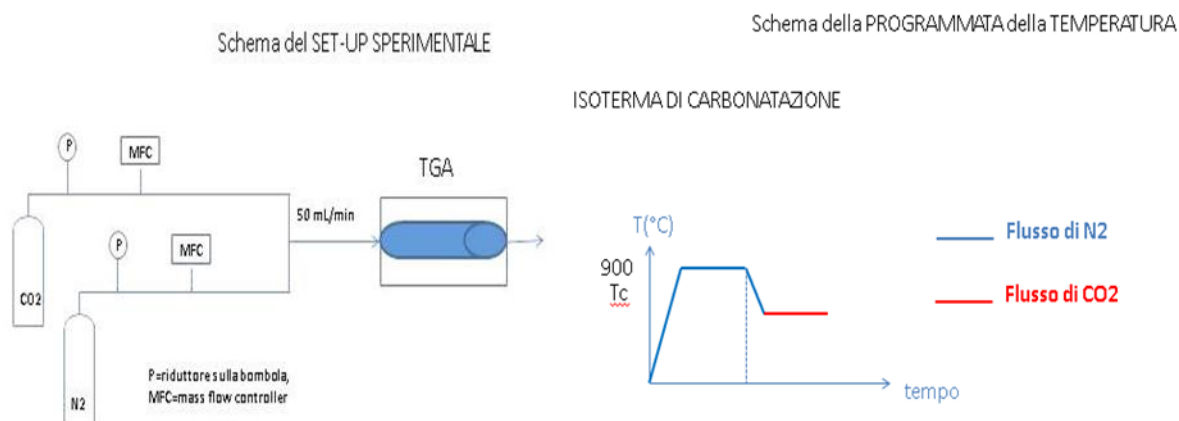


Figura 1: Schema. a) set up sperimentale b) programmata di temperatura in TGA

2.1.3 Risultati

Le isoterme di carbonatazione del sistema reattivo CaO-Mayenite/CaCO₃ sono state ottenute sottoponendo il materiale ad un trattamento termico in termobilancia. In particolare si è operato a due livelli termici differenti, ossia 600 e 700°C, e a 4 diverse pressioni parziali di CO₂, pari a 0.05, 0.07, 0.10, 0.15 e 1 atm, al fine di esplorare il campo delle pressioni parziali inferiori all'unità mantenendosi al di sopra della Temperatura di Equilibrio (Figura 2) (condizioni operative favorevoli alla reazione di carbonatazione).

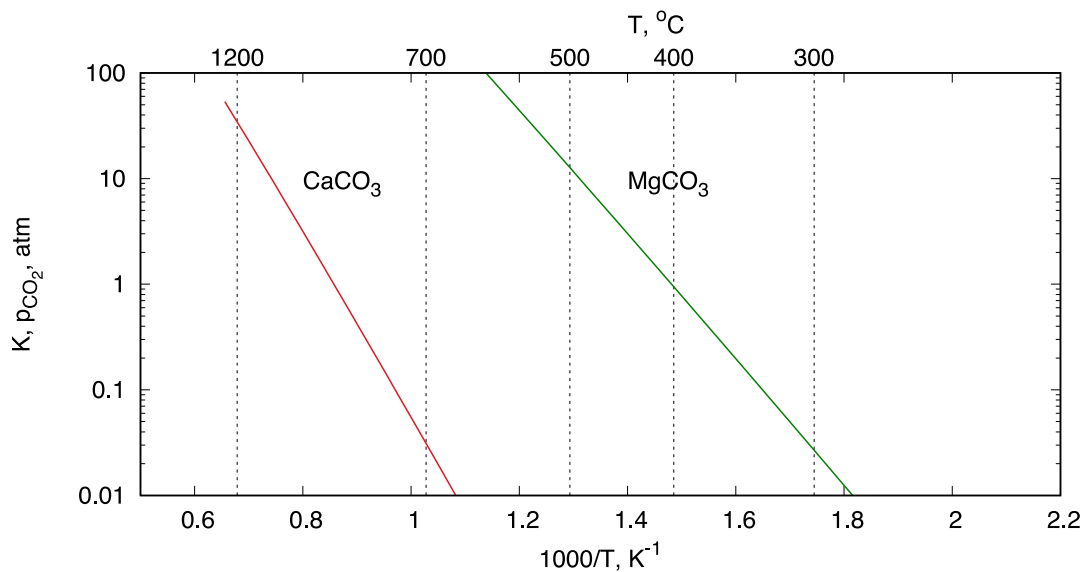
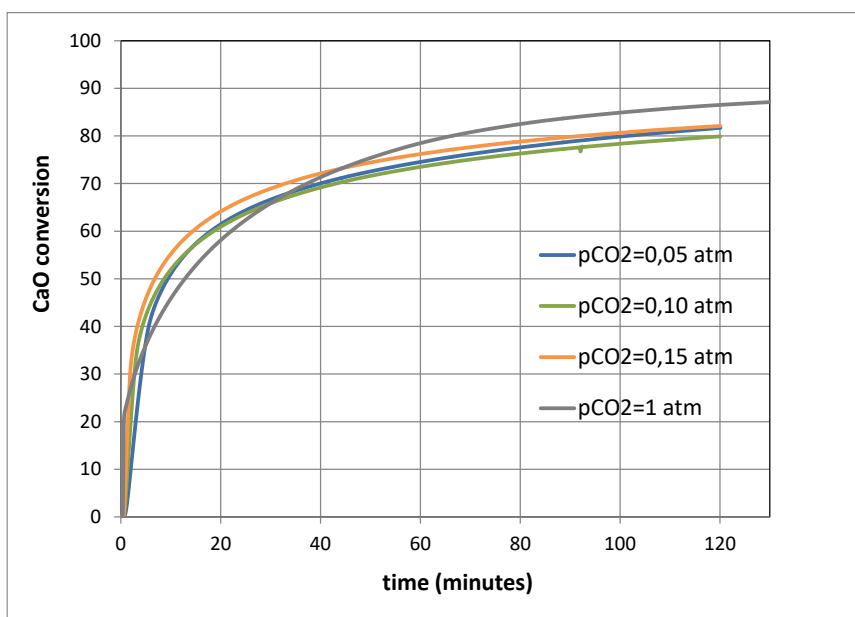


Figura 2: Condizioni di equilibrio termodinamico per il sistema $\text{CaCO}_3\text{--CO}_2$ [1]

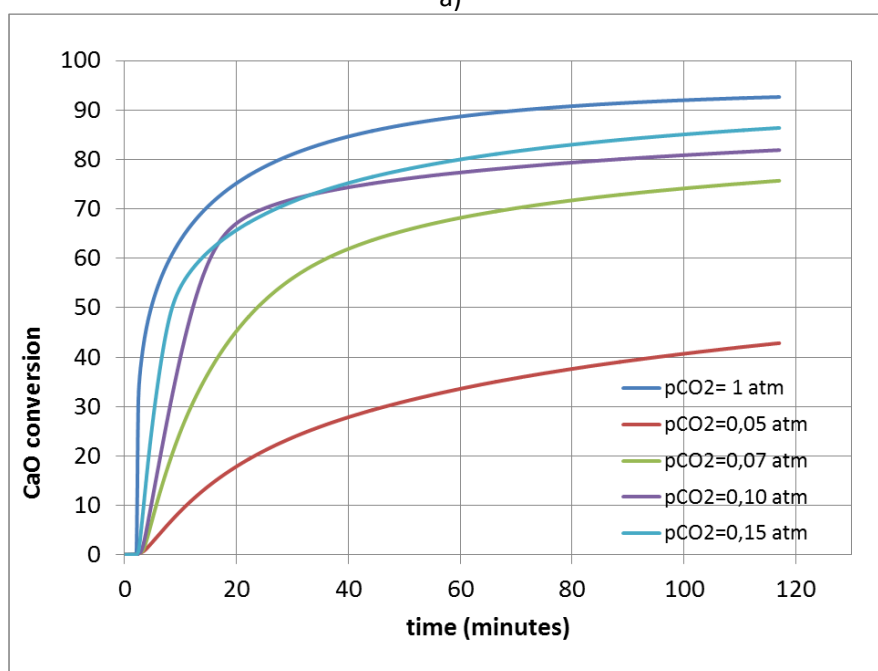
In Figura 3. a) e Figura 3. b) è riportato l'andamento della conversione del CaO in funzione del tempo alle diverse temperature di carbonatazione (600 °C e 700°C) al variare della pressione parziale di CO_2 nel flusso gassoso alimentato.

Globalmente, è possibile osservare che a 700°C l'incremento della pressione parziale di CO_2 comporta un aumento della conversione di CaO. A titolo di esempio, alimentando un flusso gassoso con una pressione di CO_2 di 0.05 atm, si ottiene una conversione di circa il 40% mol/mol, mentre, a parità di tempo, con un flusso di 0.15 atm si registra una conversione pari ad 85% mol/mol. Inoltre, dall'andamento delle isoterme, è possibile notare che, per basse pressioni parziali di CO_2 , la reazione di adsorbimento avviene prevalentemente in regime di controllo cinetico, mentre per pressioni superiori a 0.10 atm si instaura più velocemente il regime di controllo diffusivo. La carbonatazione procede lentamente se si utilizza una percentuale di CO_2 bassa; inoltre lavorando con basse percentuali di CO_2 (5 e 7%) non si ha una netta transizione da una fase veloce e una fase lenta, transizione evidente quando si lavora con percentuali di CO_2 più elevate o con CO_2 pura.

A 600°C, la situazione è molto diversa, poiché non si notano effetti sensibili della variazione della pressione di CO_2 . La carbonatazione è inizialmente molto veloce anche a basse percentuali di CO_2 nel gas e complessivamente l'andamento della conversione non sembra risentire in misura significativa delle variazioni della percentuale di CO_2 . Esaminando attentamente la parte iniziale della curva di carbonatazione (fase veloce) si nota come la velocità di carbonatazione aumenti all'aumentare della percentuale di CO_2 nel gas; inoltre, la transizione tra la fase veloce e la fase lenta avviene quando la conversione raggiunge valori del 30-40%. Ciò è riconducibile al fatto che la forza motrice di tutto il processo è la differenza tra la concentrazione di CO_2 nel gas e la concentrazione di CO_2 nelle condizioni di equilibrio per la reazione di carbonatazione; ne deriva che la velocità di carbonatazione (dX/dt) è proporzionale alla differenza $\Delta C_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2,eq}$. In Tabella 1, sono riportati i valori ΔC_{CO_2} in funzione delle condizioni operative di P_{CO_2} e di T . È possibile notare che il valore di ΔC_{CO_2} ottenuto a 700°C e 0.05 atm è minore degli altri: ciò spiega l'andamento osservato in Figura 3.



a)



b)

Figura 3: Isoterme di conversione di carbonatazione (%mol/mol) in funzione del tempo al variare della P_{CO_2} applicata (0.05, 0.07, 0.10, 0.15, 1 atm) alle temperature di: a) 600°C (sopra) e b) 700°C (sotto).

Tabella 1. Valori di ΔCO_2 nelle diverse condizioni operative applicate.

P_{CO_2} (atm)	ΔC_{CO_2} , moli/m ³	T(°C)	Conversione Massima (%)
0.05	0.66	600	77.7-81.5
0.10	1.36	600	80
0.15	2.05	600	80-81.6
0.05	0.25	700	42.5-46.5
0.07	0.50	700	75
0.10	0.87	700	82
0.15	1.50	700	86

2.2 Proprietà chimico-fisiche del materiale.

2.2.1 Obiettivi.

Al fine di ricostruire le proprietà chimico-fisiche del sistema in esame che, essendo di tipo innovativo e ottenibile solo per via sintetica, non è stato precedentemente caratterizzato in letteratura, nell'ambito del presente lavoro è stata effettuata un'attività sperimentale dedicata all'individuazione della capacità termica c_p , della densità apparente e dell'area superficiale specifica. Inoltre è stata valutata l'attitudine del materiale alla pellettizzazione, effettuando uno screening sulle tecniche di pellettizzazione più adeguate.

2.2.2 Materiali e metodi.

Il materiale in polvere utilizzato in questo studio consiste in una fase attiva, l'ossido di calcio CaO (75% p/p) dispersa in una matrice inerte di Mayenite, un alluminato di calcio con formula $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (25 %p/p). Il materiale è stato preparato per impregnazione del substrato di Mayenite con una sospensione idroalcolica della fase attiva di CaO, secondo lo schema di sintesi in due step riportato nel report RdS/PTR2019/124 relativo alla prima annualità del PTR 2019-2021 [2].

L'analisi granulometrica è stata effettuata per setacciatura, sfruttando la serie di setacci 500-250-105-29 μm e un setacciatore da banco. Le frazioni di materiale depositate su ogni filtro dopo lo scuotimento sono state raccolte e pesate in una bilancia di precisione Mettler Toledo (± 0.0001 g).

Le immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) sono state acquisite mediante lo strumento LEO1530 per l'analisi morfologica e la stima del diametro medio delle particelle.

La densità apparente della polvere è stata determinata su campioni ottenuti da vari batch di preparazione. Il risultato ottenuto è stato espresso come la media di 5 repliche. E' stata pesata una quantità di campione pari a circa 1.5 (± 0.0001) grammi ed il volume occupato dalla polvere è stato misurato in un cilindro graduato (5 ± 0.1 mL). E' stata misurata la densità apparente con assestamento (ISO 787/11) corrispondente al volume ottenuto dopo l'assestamento della polvere (50 "taps") fino a volume costante.

La determinazione dell'area superficiale specifica è stata determinata dalle curve isoterme di assorbimento dell'azoto a 77K (metodo BET) ottenute mediante uno strumento Quantachrome Autosorb . Le polveri sono state decarbonatate a 900°C e degassate a 300°C per tutta la notte precedente al test.

Per la determinazione del calore specifico c_p della mayenite pura e del campione, è stata utilizzata una termobilancia TGA/DSC Mettler Toledo, utilizzando il metodo denominato " c_p by sapphire method " (DIN 51007). Tale metodo si basa su una misura relativa rispetto ad un materiale di riferimento standard con c_p noto alle temperature di interesse, ossia l'alfa-allumina o zaffiro, sfruttando la formula seguente:

$$c_p = c_{p\ sapphire} \cdot \frac{HF \cdot m_{sapphire}}{m \cdot HF_{sapphire}}$$

In cui:

c_p , calore specifico del campione (J/g)

$c_{p\text{ sap}}$, calore specifico dello zaffiro (J/g)

HF , heat flow registrato per il campione (mW)

$HF_{\text{ sap}}$, heat flow registrato per lo zaffiro (mW)

m , massa del campione (g)

$m_{\text{ sap}}$, massa dello zaffiro (g)

La misurazione è stata effettuata in tre fasi distinte, sempre sotto flusso di N_2 di 50ml/min:

- Bianco: viene effettuato il riscaldamento controllato sul crogiolo vuoto da 70 μ l di allumina;
- Zaffiro: si inserisce lo zaffiro (50 mg), necessario per il confronto con il campione;
- Campione (circa 30 mg): nel crogiolo viene inserita una quantità nota del campione.

La misura è stata condotta sul campione disidratato e decarbonatato ottenuto dopo un trattamento a 900°C per 1 ora in flusso d'azoto. I dati di c_p in funzione della temperatura di misura sono stati espressi come valor medio di 5 repliche, sui quali è stata costruita una equazione di fitting.

2.2.3 Risultati.

Analisi granulometrica e densità apparente.

Dall'analisi granulometrica è risultato, come riportato nel diagramma di Figura 4, che la distribuzione granulometrica è bimodale, presentando una frazione maggioritaria (31%) per gli aggregati con dimensione inferiore a 29 micron e contemporaneamente una buona percentuale (18%) di dimensione compresa tra 500 e 250 micron.

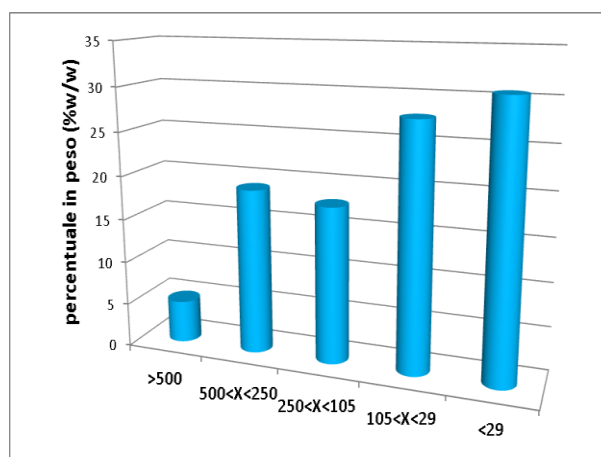


Figura 4. Distribuzione della dimensione degli aggregati presenti nella polvere.

Tali risultati sono in accordo con l'analisi morfologica effettuata al SEM in cui si evidenziano degli agglomerati di diametro medio di circa 25 micron, variabile tra 10 e 50 micron, su cui sono distribuiti dei cristalloidi sferici alternati con delle strutture piane di forma irregolare, come riportato nel report RdS/PTR2019/124 relativo alla prima annualità del PTR 2019-2021 [2].

La densità apparente di un materiale granulare è data dal rapporto tra la massa della polvere ed il volume da essa occupato, includendo nella definizione di volume sia i pori aperti/chiusi delle particelle, sia le bolle di gas che occupano i vuoti interparticellari. I valori della densità apparente misurati per la mayenite pura, l'ossido di calcio impiegato per la sintesi stessa e il campione B sono riportati in Tabella 2. Come è possibile notare, il valore di densità apparente del campione B è di 0.55 g/cm³. Tale valore è piuttosto alto se confrontato con altri materiali a base di CaO sintetizzati per via umida. Han [3] ha riportato

un valore pari a 0.15 g/cm^3 . Nei materiali dedicati all'accumulo termochimico, è auspicabile che il valore della densità apparente sia elevato per ottenere un elevato valore di densità energetica volumica. Il valore della densità apparente della mayenite pura è pari a 0.42 g/cm^3 .

Area superficiale specifica (BET).

L'area superficiale specifica è stata determinata a partire dall'isoterma di assorbimento-desorbimento riportata in Figura 5. Il valore ottenuto è pari a $7.4 \text{ m}^2/\text{g}$, in linea con altri dati riportati in letteratura per materiali a base di CaO dispersi in una matrice di mayenite. In Figura 5 sono riportati i dati del materiale fresco e del materiale stabilizzato, dopo 30 giorni di esposizione all'aria. I valori non sono significativamente diversi e sono in linea con altri riportati in letteratura: Han [3] ha riportato un valore di $12.8 \text{ m}^2/\text{g}$, mentre Maltavtzi [4] un valore di $9 \text{ m}^2/\text{g}$.

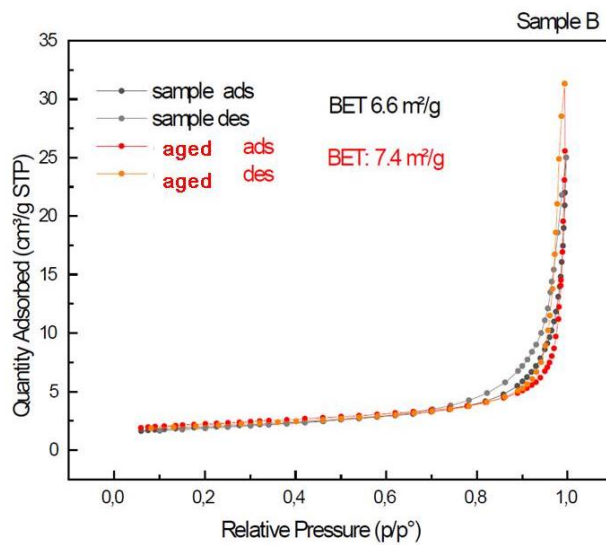


Figura 5. Curva di assorbimento-desorbimento dell'azoto a 77K per il campione CaO/mayenite (sample B), sia fresco (sample, in nero) che stabilizzato 30 giorni (aged, in rosso).

Tabella 2. Densità apparente e area superficiale specifica.

	CaO	mayenite	CaO/mayenite	unità
Densità apparente	0.84	0.42	0.55	g/cm^3
S_{BET}	--	--	7.4	m^2/g

Determinazione del calore specifico c_p .

Nell'ambito del presente lavoro, il calore specifico c_p della mayenite pura e del campione CaO/mayenite sintetizzato sono stati determinati e confrontati con i dati presenti in letteratura. I grafici dell'andamento del calore specifico in funzione della temperatura nell'intervallo 100-600°C sono riportati in Figura 6 e Figura 7. I dati sono stati interpolati per ricavare l'equazione del c_p in funzione della temperatura, come riportato in Tabella 3.

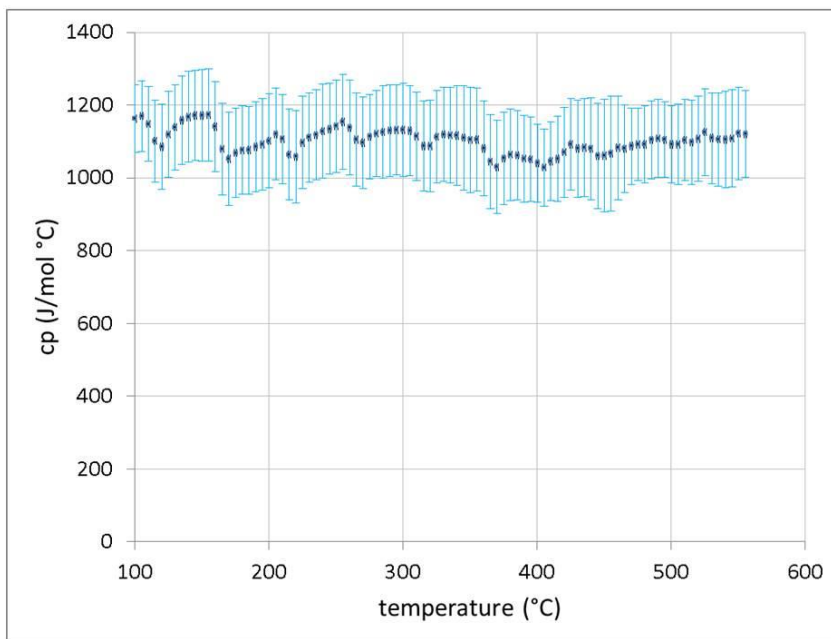


Figura 6. Andamento della curva del c_p della mayenite pura in funzione della temperatura.

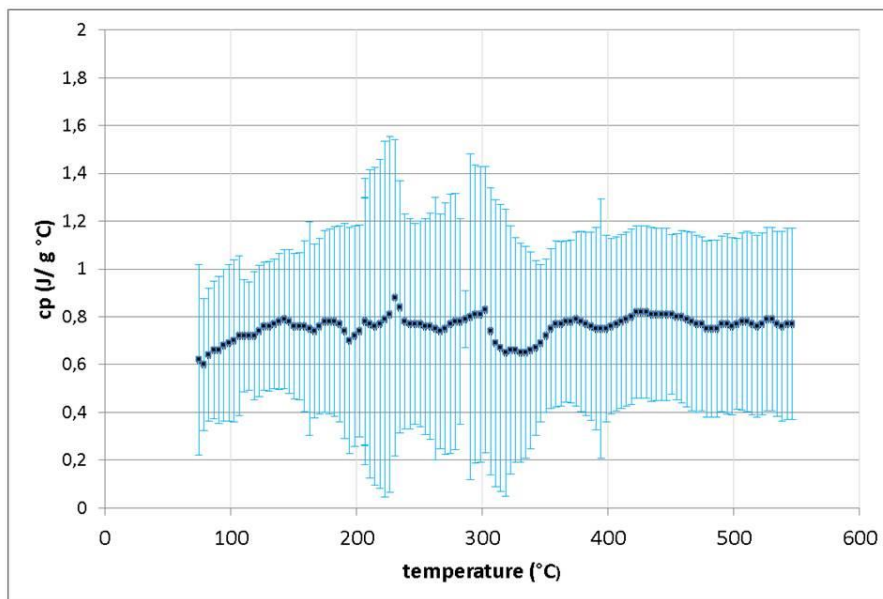


Figura 7. Andamento della curva del c_p del campione B in funzione della temperatura

Tabella 3. Equazione del c_p in funzione della temperatura.

	Cp(T) formula	cp (units)	T range	reference
CaO	$C_p(T)=10+0.0048T-108000/T^2$	(cal/mol K)		Perry [5]
mayenite	$C_p(T)=301.96+0.0655T-5530000/T^2$	(cal/mol K)	298-1700K	Bonnicksen [6]
mayenite	$C_p(T)=0.8233-0.000081T-102.75/T^2$	(J/g°C)	60-600°C	present work
CaO/mayenite	$C_p(T)=0.62218+0.021374T+0.021374T^2-1.217 \cdot 10^{-8}/T^2$	(J/g°C)	60-600 °C	present work

2.3 Pellettizzazione della polvere.

La pellettizzazione di polveri, com'è noto, è un procedimento di trasformazione di materiali pulverulenti in agglomerati [7, 8] di varia forma (sferica, cilindrica, scaglie, etc). Tale operazione si basa complessivamente sul processo di ingrossamento o size enlargement delle particelle stesse, riconducibile ai meccanismi che coinvolgono sia le forze di legame interparticellari che i meccanismi di formazione di agglomerati (fenomeni di nucleazione, coalescenza/consolidamento, stratificazione, trasferimento per abrasione, rottura, attrito e frammentazione) [9, 10, 11, 12]. Per consentire a tali meccanismi di avvicinare ed orientare le particelle di polvere è necessario applicare delle forze meccaniche di vario tipo: rotolamento, impasto, estrusione e compressione. Ognuna di queste azioni assume una diversa prevalenza in funzione del tipo di tecnologia o apparecchiatura impiegata [12, 13, 14]. Come descritto nello schema riportato in Figura 8, le tecniche di pellettizzazione si basano essenzialmente su tre tipi di processi: agglomerazione, stratificazione su nuclei preformati e globulazione.

Nel processo di agglomerazione, gli aggregati si formano a partire dalle particelle stesse che fungono da nuclei primari, attorno ai quali avviene il successivo accrescimento. La formazione dei legami interparticellari può essere favorita dalla presenza di liquidi leganti (binders) e da azioni di agitazione e compattazione. Nel caso dell'agitazione, una movimentazione adeguata deve essere fornita in grado di favorire la granulazione e la pallottizzazione, come nel caso delle tecniche rispettivamente di centrifugazione (centrifugal equipments) e rotolamento (rolling/tumbling equipments). Nel caso della compattazione, la formazione dei legami tra particelle viene indotta dalla riduzione delle distanze interparticellari (compressione) e dall'aumento delle superfici di interazione (estrusione). I binders usati possono essere sia di tipo organico, che inorganico. I leganti di tipo organico sono generalmente polisaccaridi (PS), resine acriliche (ACR), polivinilalcol (PVA), carbossi metil cellulosa (CMC), gomma xanthan naturale (GX) [15]. I leganti di tipo inorganico sono il sodio carbonato Na_2CO_3 , bentoniti di calcio e di sodio, silicati [16].

Nel processo di stratificazione, il meccanismo di accrescimento predominante, quindi caratterizzante, è la deposizione di materiale su nuclei preformati (inert non-pareil seeds). Viene fatto in sistemi di rivestimento spray dall'alto, stratificando il materiale attivo su un nucleo inerte. Sui nuclei preformati viene nebulizzata una soluzione o una sospensione del materiale attivo che viene, al contempo, essiccata. Quando l'ingrediente attivo è in forma di polvere, la pellettizzazione può essere ottenuta atomizzando la polvere attiva unitamente a una soluzione legante liquida sui nuclei preformati. I pellets stratificati vengono quindi essiccati.

Nel processo di globulazione, la formazione di aggregati avviene per essiccamento in corrente d'aria (spray drying) o raffreddamento (spray congealing) di gocce di materiale liquido (soluzioni, sospensioni o fusi) ottenute per atomizzazione. Le apparecchiature usate sono spray dryers e atomizzatori.

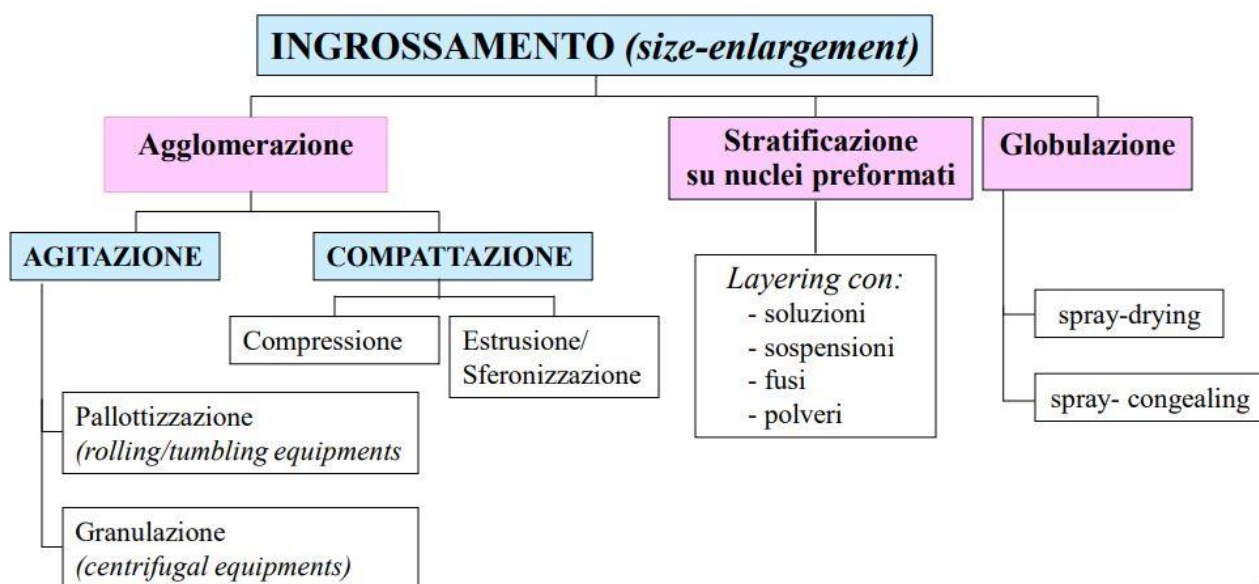


Figura 8. Classificazione dei processi di ingrossamento su cui si basano le tecniche di pelletizzazione [17].

Preparazione di pellets di CaO/Mayenite a partire dalla polvere.

Nel presente lavoro, si è stabilito di realizzare pellets sferici di diametro medio di 1 mm, compreso nell’intervallo 0.5-1.5 mm. In Tabella 4 è riportata la sampling chart delle prove eseguite al fine di individuare la “ricetta” di preparazione ottimale, che consenta al materiale di essere agglomerato sotto forma di sfere. Si può notare che la formulazione che dà migliori risultati è priva di leganti particolari, e si basa sull’utilizzo di acqua. Ciò può essere attribuito alla formazione di Ca(OH)₂ a seguito della reazione di idratazione del CaO, che agisce esso stesso da legante, in accordo con quanto riportato in altri lavori [17]. Riguardo il procedimento di aggregazione adottato, sono stati proposti due processi diversi di agglomerazione, precedentemente illustrati, ossia la tecnica di compattazione per estrusione e la tecnica di agitazione per pallottizzazione. Il processo ideale è risultato essere quello di estrusione, come riportato in Figura 9, in cui è stato usato un estrusore a pistone: il procedimento prevede che dai segmenti estrusi vengano ritagliati cilindretti di circa 2 mm di lunghezza, che vengono sferonizzati manualmente fino ad ottenere delle sfere di 1 mm di diametro medio. In Figura 10 viene riportato un particolare del riempimento del letto fisso del reattore.

Tabella 4. Sampling chart delle prove effettuate.

Tipo di legante	Quantità (% w/w)	Solvente (q.b)	Effetto (*)
Methocel A15 PG	1 %	Alcool isopropilico:Acqua (1:1 vol/vol)	-
	1 %	Acqua	+
	3 %	Alcool isopropilico:Acqua (1:1 vol/vol)	-
	3 %	Acqua	-
	5 %	Alcool isopropilico:Acqua (1:1 vol/vol)	-
PVA SA30000	1 %	Alcool isopropilico:Acqua (1:1 vol/vol)	-
	5 %	Alcool isopropilico:Acqua (1:1 vol/vol)	-
--	--	Acqua	++

(*) tendenza ad agglomerare: + discreta – scarsa ++ottima

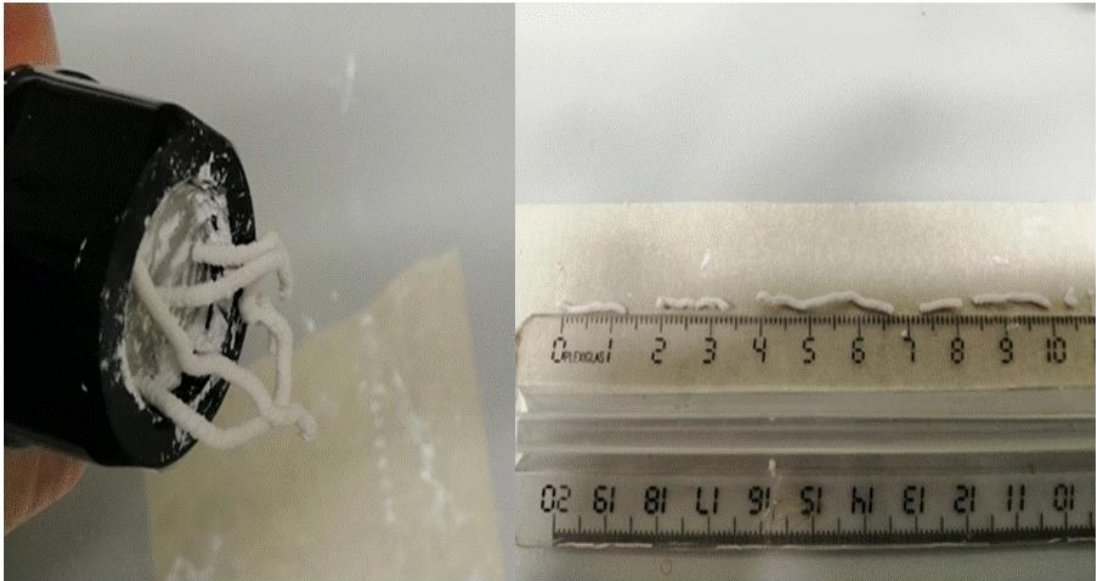


Figura 9. Particolari del processo di estrusione.



Figura 10. Particolare del riempimento del letto fisso (a sinistra) e delle pellets (a destra).

2.4 Progettazione e realizzazione di un test rig con reattore a letto fisso.

Nel presente lavoro, al fine di caratterizzare le prestazioni della coppia reattiva CaO-mayenite/CaCO₃ in condizioni operative realistiche, sia in termini di quantitativi di materiale utilizzato, che di temperatura e pressione, è stato progettato, acquisito e assemblato un circuito sperimentale in Inconel, destinato al testing di sistemi reattivi gas-solido ad alta temperatura (fino a 900°C) e a pressione superiore a quella atmosferica (P<8 atm). Il circuito, principalmente costituito da un reattore a letto solido (PFR), idoneo al funzionamento sia in condizioni adiabatiche che pseudo-isoterme (ossia a temperatura minima del letto controllata), può essere applicato per la validazione dei modelli teorici implementati nell'ambito del PTR 2019-2021, finalizzati all'analisi di dettaglio delle fasi di carica e scarica termica dei sistemi termochimici in esame.

2.4.1 Descrizione dello schema di processo.

Lo schema di processo del circuito è riportato in Figura 11, in cui si evidenziano i principali componenti dell'apparato sperimentale: linee di adduzione dei gas (azoto, ossigeno, CO₂, ed altri eventuali gas per successive applicazioni), sistema di alimentazione e vaporizzazione dell'acqua, pre-riscaldamento delle miscele di gas attraverso un forno ceramico, reattore a letto fisso riscaldato con un ulteriore forno ceramico, sistema di raffreddamento dei gas in uscita dal reattore, e rilevatore in linea della portata di gas. Tutto il circuito è provvisto di elementi di isolamento termico, e la linea di adduzione del gas nel reattore è coibentata.

Il raffreddamento del gas a valle del reattore è ottenuto attraverso due step; il primo stadio di raffreddamento, ad aria, protegge la valvola di regolazione della pressione dalle elevate temperature del reattore, mentre il secondo è funzionale alla condensazione di eventuale vapore presente nella miscela dei gas ed è costituito da una serpentina immersa nel bagno del refrigerante a 4°C.

Dal punto di vista della misurazione e controllo dei parametri operativi, il sistema è stato dotato dei seguenti elementi:

- Regolatori/misuratori di portata per gas (range 5-250 Nml/min, pressione massima 64 bar);
- Regolatore/misuratore di portata per liquidi (range 1,5-30 gr/h, pressione massima 64 bar);
- Regolatore/misuratore di pressione (pressione massima 64 bar);
- Misuratore di pressione (campo di misura 0-10 bar);
- Misuratore di portata massica (ad effetto Coriolis, pressione massima 100 bar, range di temperatura 0-70°C).
- Termocoppie per la rilevazione e il controllo della temperatura del reattore, del pre-riscaldatore e delle linee tracciate elettricamente.

Le misure di temperatura, pressione e portata sono acquisite da un unico sistema Lab-View, sia ai fini della registrazione e analisi dei parametri operativi, sia ai fini del controllo.

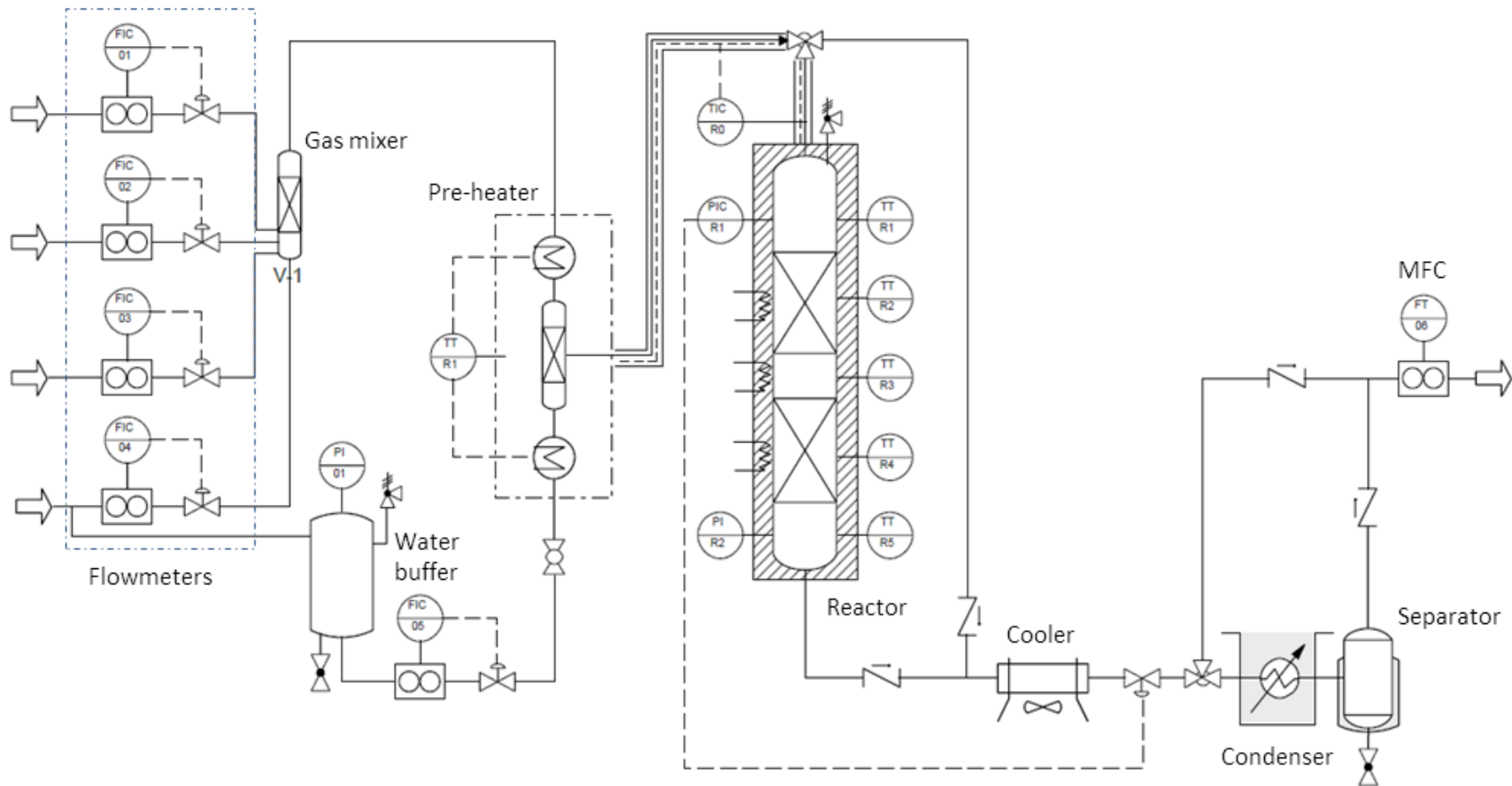


Figura 11: Schema di processo del circuito sperimentale per la caratterizzazione di sistemi reattivi gas-solido in condizioni operative realistiche di temperatura (fino a 900°C) e pressione (fino a 8 atm).

Il reattore è progettato come un componente su scala di laboratorio con volumi sufficienti al caricamento di quantità significative di materiale reagente (dell'ordine dei 20 g) per apprezzare variazioni assiali delle condizioni di reazione. Al fine di testare reazioni del tipo gas-solido, che implicano condizioni intrinsecamente dinamiche, i volumi morti sono ridotti al minimo per evitare ritardi e discrepanze tra le misure di temperatura/portata/composizione.

Il materiale utilizzato per la realizzazione del reattore (Inconel 625/825) è compatibile con temperature massime operative pari a 900°C.

Il reattore è provvisto di tre termocoppie posizionate lungo l'asse, come riportato in Figura 12.a.

Riguardo alle dimensioni del reattore, nella fase di progettazione sono stati presi in considerazione i seguenti vincoli:

- i. *Dimensione delle particelle di solido*: per evitare flusso preferenziale in prossimità della parete interna del reattore il diametro del reattore deve essere molto più grande delle particelle ($\frac{d_R}{d_p} > 10$, con d_p diametro delle particelle e d_r diametro del reattore).
- ii. *Rapporto di snellezza del letto*: per limitare l'influenza di eventuali effetti di ingresso/uscita sui fenomeni di trasporto di calore e materia all'interno del letto, è opportuno mantenere $\frac{L}{d_R} \geq 5$, con L lunghezza del letto impaccato.

Considerando un diametro d_p delle particelle compreso tra 0,5 e 1,5 mm (pelletts), il diametro interno d_r del reattore è stato fissato pari a 1,6 mm (vedi Tabella 5).

Tabella 5: Geometria del reattore in Inconel

Specifiche:	
Diametro interno reattore [mm]:	16
Sezione interna reattore [cm²]	2
Altezza letto fisso [mm]	120
Altezza reattore [mm]	150
Termocoppie passanti lateralmente [-]	3
Distanza termocoppie [mm]	30
Spessore parete reattore [mm]	4
Materiale costruttivo	Inconel 625/825

Dal punto di vista costruttivo, il reattore è un corpo cilindrico cavo provvisto di doppia flangia superiore a tenuta (tenuta in r-joint metallico in Inconel), come riportato in Figura 12.b).

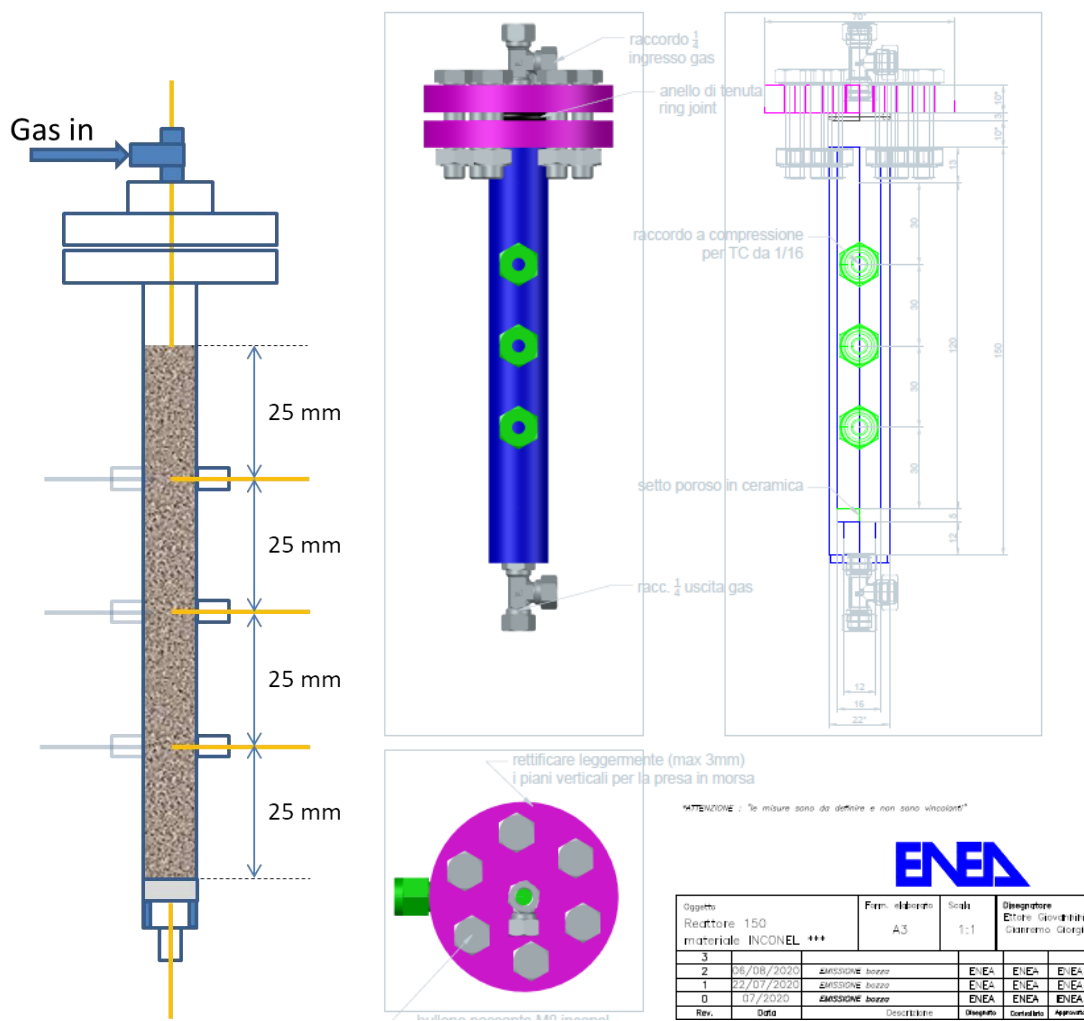


Figura 12: a) Schema concettuale del reattore in Inconel; b) CAD del reattore in Inconel

2.4.2 Descrizione del circuito sperimentale assemblato.

Di seguito, si riportano le immagini del circuito assemblato e dei particolari dei componenti dell'impianto, in accordo con lo schema di Figura 11, ad eccezione del sistema di alimentazione e vaporizzazione dell'acqua, che nell'attività in corso non è stata necessaria. In Figura 13, si riporta l'immagine del circuito comprendente, da sinistra a destra:

- (in alto) mass flow controller MFC del flusso gassoso di azoto alimentato (il particolare è rappresentato in Figura 14. a);
- (in basso) mass flow controller MFC del flusso gassoso di anidride carbonica;

- valvola di rottura impostata ad una pressione di 5 bar, per evitare le eventuali sovrappressioni



nell'impianto, il particolare è visibile in Figura 14.b)

- preriscaldatore dei gas in ingresso, fino ad una temperatura di 900°C, con relativo controller di temperatura delle resistenze elettriche, alloggiato in un refrattario cilindrico ceramico (Figura 14.c));
- reattore a letto fisso, munito di tre termocoppie per la misura della temperatura del letto fisso, alloggiato in un forno (Figura 15), operante fino ad una temperatura di 900°C. Il forno è costituito da un riscaldatore elettrico Watlow con relativo controller in cui è possibile impostare la temperatura e velocità di riscaldamento. Nel reattore è inserito un setto poroso in Inconel (Figura 16) per il confinamento del riempimento costituito da pellets sferiche di CaO-mayenite (Figura 17)
- serpentina di raffreddamento ad aria dei gas in uscita dal reattore (Figura 18);
- trasduttore di pressione 4-20 mA, per la misura della pressione a valle del reattore (Figura 19);
- regolatore/misuratore di pressione (Figura 20);
- misuratore di portata massica ad effetto Coriolis (Figura 21);
- acquisizione/settaggio dati tramite LAB-VIEW e schema sinottico (Figura 22) per il controllo dei flussi gassosi, della pressione e per l'acquisizione delle temperature, pressione e portata dei flussi;
- gas cromatografo Varian, per il monitoraggio del flusso gassoso a valle del misuratore Coriolis (Figura 23).



Figura 13. Immagine del circuito sperimentale assemblato.



a) Particolare dei mass flow controllers MFC per l'alimentazione dei flussi gassosi di azoto e di anidride carbonica



b) Particolare della valvola di rottura



c) Particolare del preriscaldatore dei gas in ingresso al reattore alloggiato nel refrattario ceramico.

Figura 14. Particolari a) b) e c) dei componenti dell'impianto.



Figura 15. Particolare del reattore alloggiato nel refrattario ceramico



Figura 16. Particolare del reattore senza riempimento, con setto poroso alla base.

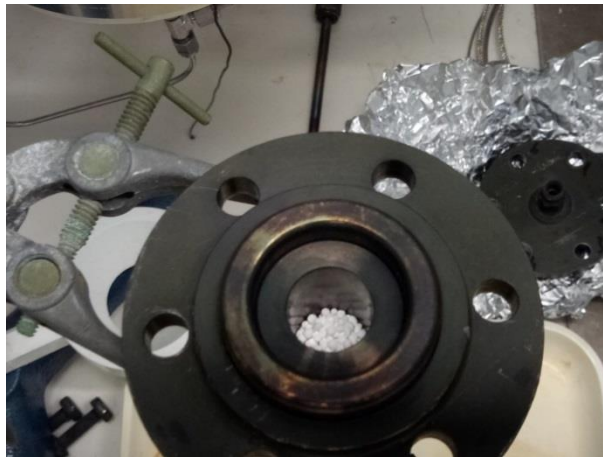


Figura 17. Particolare del reattore riempito con pellets.



Figura 18. Particolare della serpentina di raffreddamento dei gas in uscita.



Figura 19. Particolare del trasduttore di pressione per la misura della pressione a valle del reattore.



Figura 20. Particolare del regolatore/misuratore di pressione.



Figura 21. Particolare del misuratore di portata massica ad effetto Coriolis.

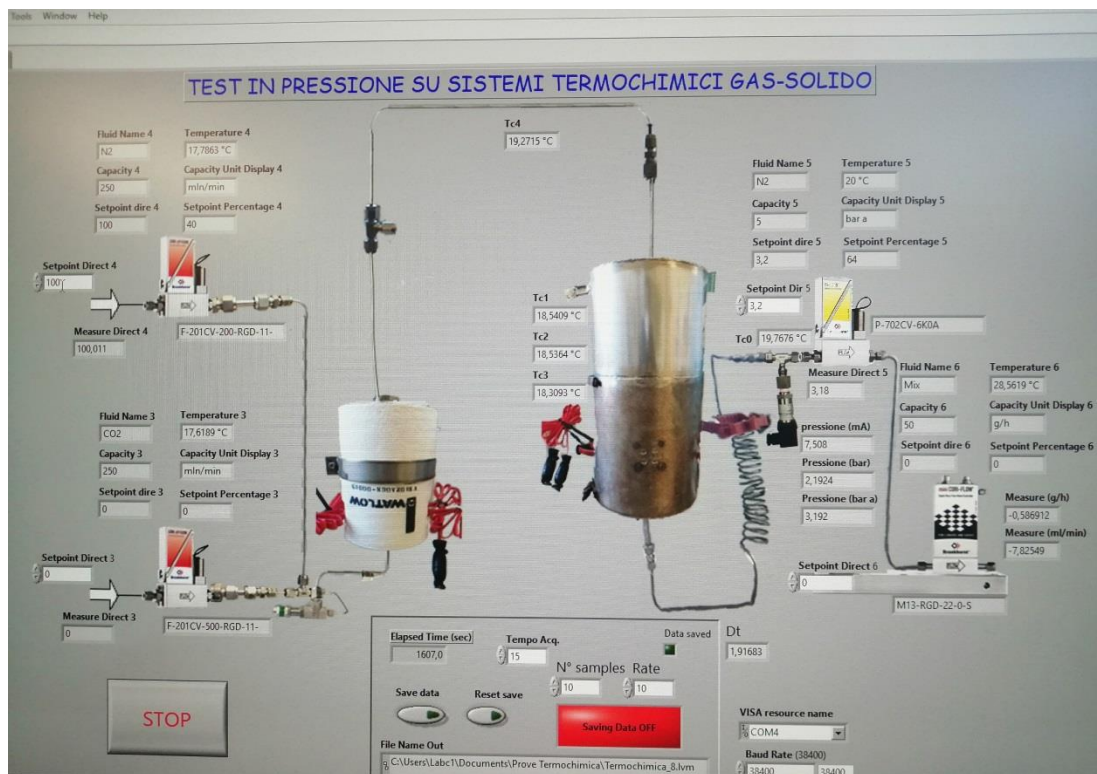


Figura 22. Particolare dello schema sinottico LABVIEW per il settaggio/acquisizione delle portate, temperature, pressione e portata dei flussi dell'impianto.

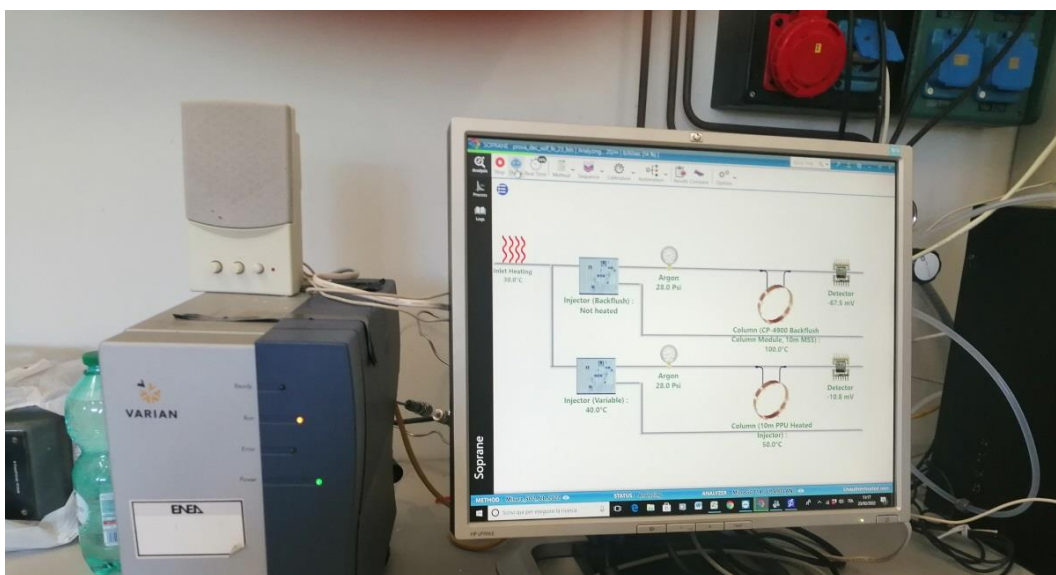


Figura 23. Particolare del gas cromatografo microgas Varian, per il monitoraggio del flusso gassoso a valle del misuratore Coriolis.

2.4.3 Test preliminari e procedure operative

A seguito dell'assemblaggio e montaggio di tutte le parti dell'impianto e del riempimento del reattore con le pellets di CaO-mayenite, sono stati effettuati i test preliminari. I primi test sono stati finalizzati alla verifica della tenuta e della stabilità del sistema, sia in temperatura che in pressione. Il sistema è stato testato fino ad una temperatura di 900°C e ad una pressione di 4.5 bar. Tenendo conto del fatto che le condizioni operative delle reazioni di carbonatazione/calcinazione sono piuttosto severe (temperatura compresa tra 700-900°C), le procedure di testing sono state formulate in modo da evitare i surriscaldamenti (T_{max} : 950°C) e gli shock termici del materiale reattivo che potrebbero portare alla frammentazione delle pellets: in particolare il riscaldamento iniziale del letto da 20°C a 300°C viene effettuato in flusso d'azoto di 150 NmL/min, impostando la temperatura del controller delle resistenze elettriche in modo da ottenere un riscaldamento del letto di 5°C al secondo. Per temperature superiori a 300°C, la velocità del letto viene raddoppiata.

Il letto fisso è costituito da pellets di peso pari a 15.66 g per un volume di 24 mL. Il materiale è stato sintetizzato all'aria ed è carbonatato; per ottenere la fase attiva di CaO, è necessario decarbonatare il materiale. La fase di attivazione è stata effettuata in situ portando il materiale a 900°C per 30 minuti in flusso di azoto di 250 mL/min. Il riscaldamento è stato effettuato a step molto graduali in presenza di flusso di azoto (250 NmL/min): i) a 60°C per circa 1 ora; ii) a 150°C per circa 1 ora; iii) a 250°C per circa 30 minuti; iv) a 600°C per circa 1 ora; v) a 900°C, per circa 30 minuti. Il raffreddamento è stato condotto a forno spento e sempre in flusso di azoto. Da prove in TGA, si è determinato il peso del materiale a seguito dell'attivazione, corrispondente a 7,14 g di CaO libera.

2.5 Prove di carbonatazione/decarbonatazione sul test-rig

2.5.1 Obiettivi.

A seguito dei test preliminari e dell'attivazione in-situ del materiale, costituito da pellets di CaO/mayenite (75/25 % w/w), è stata effettuata una campagna sperimentale di prove di carbonatazione/decarbonatazione in diverse condizioni di pressione parziale di CO₂ e alle temperature già precedentemente adottate nell'analisi termogravimetrica della polvere; la pressione totale è stata variata da 1 a 3 bar al fine di acquisire i dati relativi alla cinetica in condizioni operative reali di temperatura e pressione.

2.5.2 Materiali e metodi

I test sono stati eseguiti alle temperature di 600°C e 700°C, mentre la pressione parziale di CO₂, pCO₂, è stata variata tra 0.15 e 1 bar. La pressione totale è stata variata tra 1 e 3 bar.

Le prove di carbonatazione sono state svolte sia in condizioni pseudo-isoterme, ossia mantenendo la temperatura del forno in cui è alloggiato il reattore a una temperatura minima costante, sia in condizioni adiabatiche, ossia interrompendo l'apporto di calore proveniente dall'esterno del reattore stesso.

I dati di temperatura del circuito, di pressione, dei flussi di CO₂ e N₂ alimentati (in NmL/min) e del flusso totale in uscita F_OUT (espresso in g/h) sono stati acquisiti tramite il software LABVIEW. La temperatura nel letto fisso è stata monitorata attraverso tre termocoppie, localizzate in alto, al centro e in basso, denominate T_top bed, T_middle bed e T_bottom bed. La temperatura del flusso gassoso uscente dal reattore è stata denominata T_out. Il flusso gassoso totale in ingresso nel reattore è stato denominato F_IN ed è stato espresso in g/h, convertendo i valori espressi in NmL/min acquisiti dai mass flow controller di azoto e di CO₂, tenendo conto delle condizioni operative della prova. Il flusso gassoso in uscita F_OUT è stato ricavato dalla lettura del misuratore massico ad effetto Coriolis.

Le prove si svolgono in tre fasi, come è possibile osservare nel grafico di Figura 24, in cui si riporta a titolo di esempio una prova effettuata a 700°C, in flusso gassoso di CO₂ pura e ad una pressione totale di 1 bar:

- la prima fase consiste nel riscaldamento in flusso di azoto del letto fino alla temperatura target di 600°C o di 700°C;
- la seconda fase consiste nella reazione di carbonatazione del letto in flusso di CO₂ (se al 100% si chiude l'alimentazione di azoto): il flusso gassoso attraversa il letto fisso e reagisce con il CaO. Inizialmente la reazione avviene molto velocemente e con sviluppo di calore ed il misuratore massico ad effetto Coriolis non rileva flusso di CO₂ in uscita dal reattore, a riprova del fatto che tutta la CO₂ alimentata al reattore reagisce a contatto con il letto solido. Terminata la fase veloce (fast step) della reazione di carbonatazione, il misuratore massico Coriolis inizia a rilevare il flusso di CO₂ non reagita, che cresce gradualmente fino ad eguagliare il flusso di CO₂ in ingresso al reattore. Dopo circa 10 minuti dal raggiungimento di questa condizione, a cui corrisponde il termine della reazione di carbonatazione, si interrompe l'alimentazione di CO₂.
- la terza fase consiste nella decarbonatazione (calcinazione) del letto a 850°C in flusso di azoto. Tale fase si considera conclusa quando la portata totale in uscita rilevata dal misuratore massico ad effetto Coriolis eguaglia la portata di N₂ alimentato al reattore.

La massa totale di CO₂ assorbita durante tutta la prova, denominata CO₂ uptake, viene determinata come integrale della differenza tra la portata di CO₂ alimentata al reattore e quella rilevata dal misuratore Coriolis e si ottiene graficando l'andamento nel tempo della portata di CO₂ assorbita, e calcolando l'area sottesa tramite il software MATLAB.

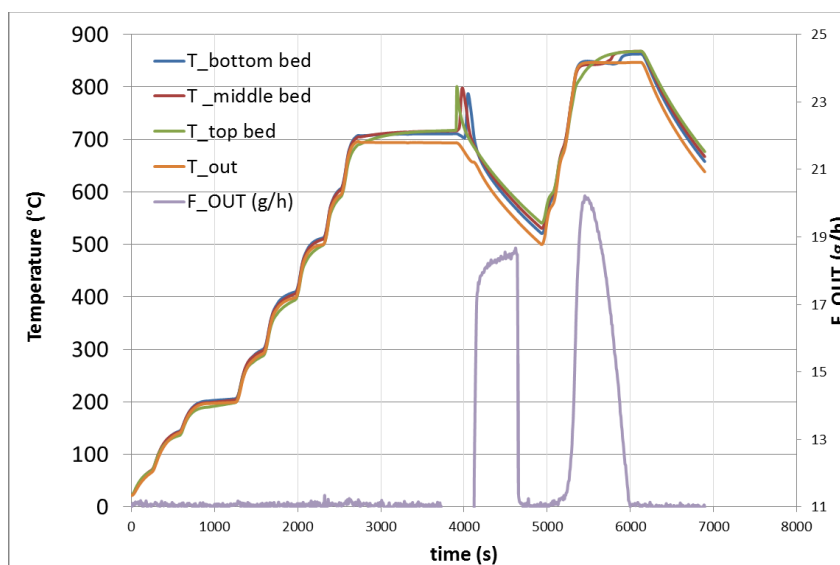


Figura 24. Esempio di prova svolta nel test-rig: sono riconoscibili le fasi di riscaldamento fino a 700°C, carbonatazione non isoterma e calcinazione a 850°C.

2.5.3 Risultati.

Sono state eseguite complessivamente 10 prove preliminari (Figura 25) sul circuito test-rig. Le condizioni operative sono state variate per comprendere l'effetto della pressione parziale e totale della CO₂ sulla conversione di carbonatazione (% mol/mol) sulla temperatura del gas in uscita, considerando sia la modalità operativa pseudo-isoterma, sia quella adiabatica.

La prima prova di carbonatazione P1 eseguita sul circuito test-rig è stata effettuata a 600°C, alla pressione di 1 bar ed alimentando un flusso gassoso composto da N₂/CO₂ (85/15 %vol/vol) operando con un flusso totale di 150 NmL/min. La prova è stata svolta in modalità adiabatica, ossia senza apporto di calore dall'esterno. Come è possibile notare dal grafico di Figura 26, l'andamento della temperatura del letto fisso, dopo un primo rialzo termico dovuto alla reazione di carbonatazione, diminuisce gradualmente nel tempo, poiché il calore proveniente dalla reazione esotermica non è sufficiente a compensare le perdite termiche verso l'esterno. Ciò probabilmente dipende da una non completa coibentazione del reattore, che essendo contenuto all'interno di un forno ceramico, ha le pareti immerse in un anulus di aria con cui avviene uno scambio termico continuo.

Dalla figura è evidente come il profilo della temperatura rilevata nel letto dalle tre termocoppie segue il fronte di avanzamento della reazione tra la fase attiva di CaO e la fase gassosa. A seguito dell'iniezione del flusso di CO₂ (F_CO₂), si osserva un primo picco esotermico rilevato dalla termocoppia situata nella parte alta del reattore T_top bed, originato dalla reazione di carbonatazione all'ingresso del reattore. All'avanzare del tempo, la reazione gas-solido si sposta nelle zone più basse del reattore, come è possibile osservare dalla presenza dei picchi T_bottom bed e T_middle bed, corrispondenti ai valori rilevati dalle termocoppie posizionate rispettivamente in basso e al centro.

Come evidenziato nello studio della precedente annualità, la reazione di carbonatazione avviene velocemente in una prima fase (*fast step reaction*) in cui si ha la reazione diretta tra la fase attiva CaO e la CO₂ e si ottiene la maggior parte dell'assorbimento della CO₂ e del rilascio del calore. Durante la fase successiva (*slow step reaction*), la carbonatazione rallenta a causa della formazione di strati barriera di CaCO₃ e la velocità di reazione risulta controllata dalla diffusione del gas nel solido piuttosto che dalla cinetica intrinseca. Nella prova P1 si evidenzia una fase veloce di reazione, la cui durata è dell'ordine dei 700 s, a cui segue uno step più lento, non rilevabile attraverso l'effetto esotermico della reazione stessa. Per comprendere quanto la cinetica sia stata rallentata dalla formazione dello strato barriera e quanto dalla riduzione graduale della temperatura del letto, si è proceduto con una nuova prova (P2), svolta nelle medesime condizioni operative della P1 ma mantenendo la temperatura del letto al di sopra dei 600°C attraverso un apporto di calore controllato dal forno.

Di seguito si riportano le grandezze misurate nel corso della prova P2 (Figura 27). Anche in questo caso si nota il tipico andamento della reazione di carbonatazione in due step: *fast* e *slow step*. E' possibile notare che la reazione di carbonatazione (*fast step*) ha una durata più prolungata in P2 rispetto a P1; inoltre la reazione di carbonatazione prosegue anche durante lo *slow step* e non si arresta, come succede per la prova P1, poiché in questo caso la temperatura del letto è mantenuta al di sopra dei 600°C. Complessivamente, dal confronto dell'andamento del grafico di Figura 28, in cui si riportano le conversioni della reazione di carbonatazione delle prove P1 e P2, è possibile osservare che la reazione di carbonatazione è inizialmente identica, dopodiché per P1 la reazione si blocca (raggiungimento del plateau) a causa della temperatura troppo bassa nel letto fisso (circa 450°C), mentre per P2 l'assorbimento di CO₂ rallenta, com'è ben noto, secondo il tipico andamento della carbonatazione (*slow step*). Per P2, la fase di *fast step* ha una durata maggiore, e ciò si traduce in un rilascio di calore più prolungato rispetto alla prova P1, come è possibile osservare dai picchi di temperatura dei grafici di Figura 26 e di Figura 27. L'obiettivo del lavoro è dunque identificare le condizioni operative ottimali per prolungare il *fast step* della reazione di carbonatazione, in cui si verifica la maggior parte del rilascio di calore, e contemporaneamente ottenere un incremento sensibile della temperatura del gas in uscita.

units	E_tot Nml/min	pCO2 % vol/vol	T °C	P bar	I_top			I_middle			I_bottom			I_out			Fast step carbonation			Total CO2 uptake	
					I_in °C	I_max °C	ΔT °C	I_in °C	I_max °C	ΔT °C	I_in °C	I_max °C	ΔT °C	I_in °C	I_max °C	ΔT °C	Δt s	Conversion %	g	conversion* %	
P1	150	15	600	1	604	632	28	570	580	10	520	539	19	460	460.5	0.5	721	8	0.6	10	
P2-ISO	150	15	600	1	613	642	29	613	637	24	613	629	16	590	591.5	1.5	842	12	1.3	23	
P3-ISO	150	30	600	1	618	669	51	618	669	51	612	662	50	595	600	5	546	13	1.0	17	
P4-ISO	150	45	600	1	602	678	76	605	680	75	602	673	71	585	591	6	294	12	0.9	15	
P5	150	80	700	1	708	783	75	711	772	61	754	700	54	643	643.5	0.5	231	17	1.0	18	
P6	150	100	700	1	717	800	83	717	798	81	703	787	84	656	656.5	0.5	203	18	1.1	21	
P7	250	100	700	2	722	835	113	725	841	116	715	834	119	683	683.5	0.5	140	19	1.2	22	
P8	250	100	700	3	714	842	128	714	853	139	711	847	136	673	673.5	0.5	140	18	1.4	23	
P9-ISO	50	100	700	1	719	762	43	719	773	54	716	766	50	699	703	4	1047	22	1.4	24	
P10	50	100	700	1	715	760	45	696	727	31	643	684	41	565	565.5	0.5	605	17	1.0	18	

• *Valore di conversione raggiunto a fine prova; **valore di conversione alla fine del "fast step"

Figura 25. Sampling chart delle prove effettuate e risultati ottenuti.

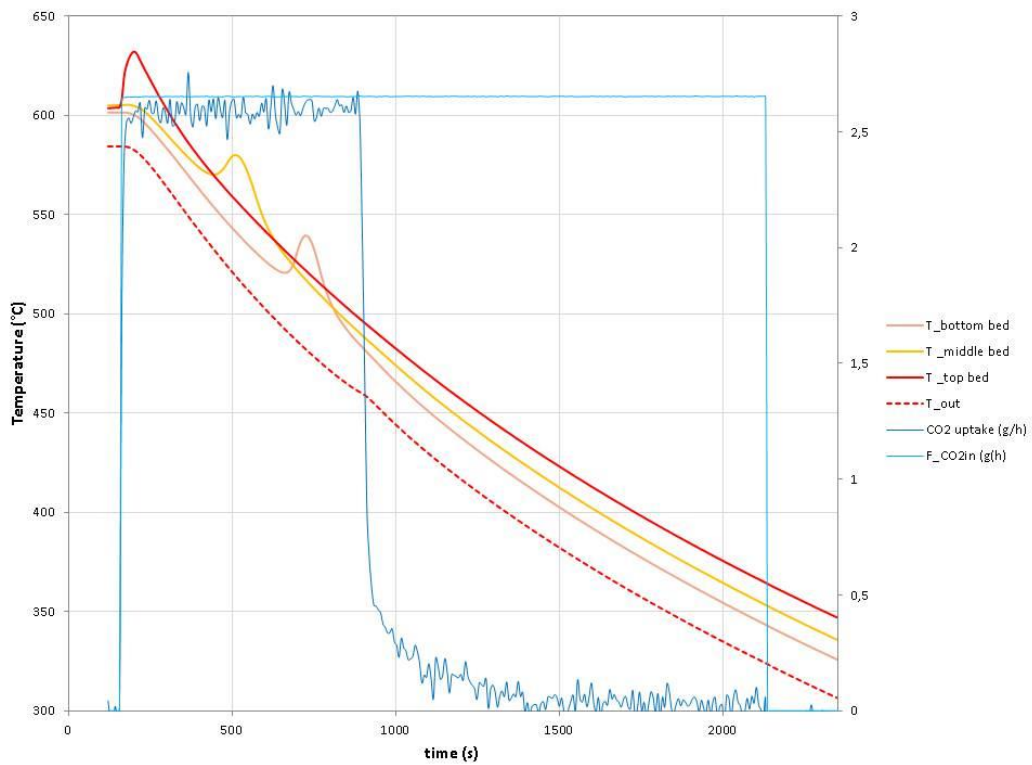


Figura 26. Andamento della temperatura nel letto fisso e nel gas in uscita per P1 in funzione del tempo.

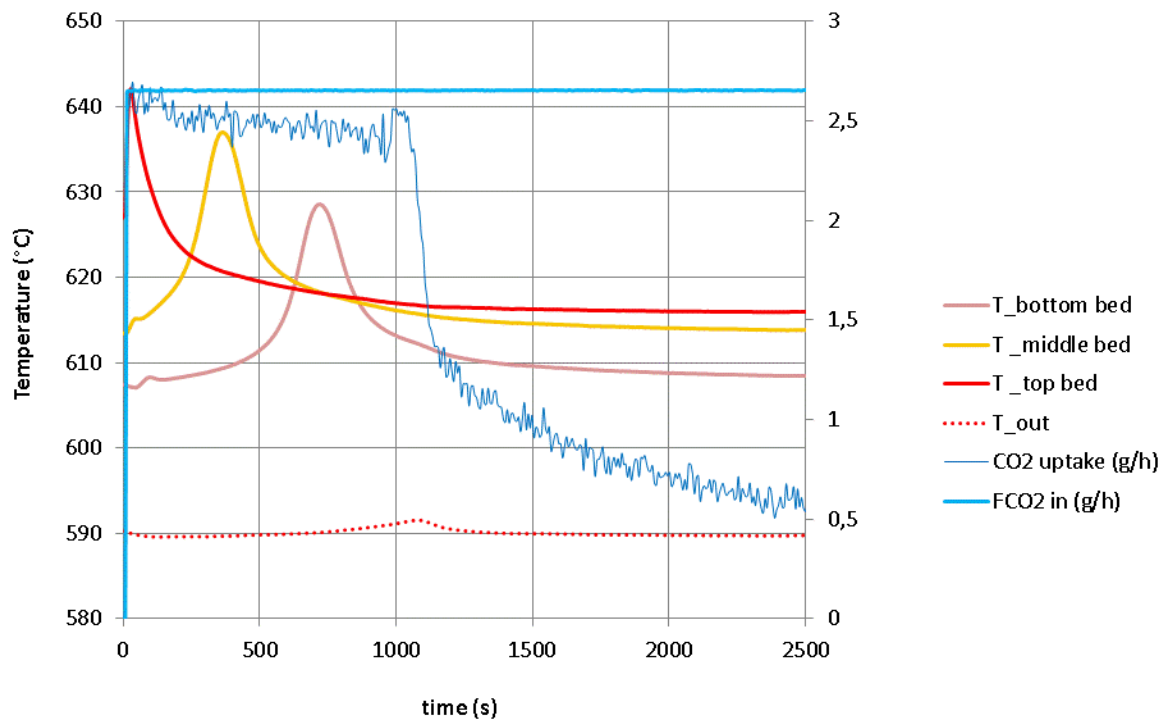


Figura 27. Andamento della temperatura nel letto fisso e nel gas in uscita per P2 in funzione del tempo.

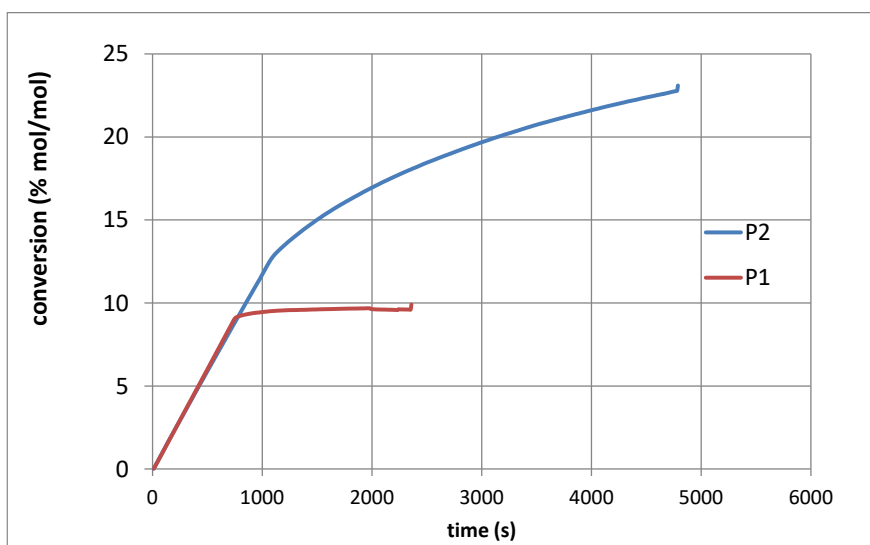


Figura 28. Andamento della conversione della carbonatazione per P1 e P2 (600°C, 1 bar e 15% vol/vol CO₂).

Per comprendere l'effetto della pressione parziale della CO₂, p_{CO_2} , sulla conversione della reazione di carbonatazione e sulla temperatura del gas in uscita, le prove successive P2, P3, P4 sono state eseguite mantenendo il letto a 600°C e variando la percentuale di CO₂ nel flusso gassoso in ingresso dal 15% al 45% (13, 30 e 45% vol/vol). Le prove sono state eseguite in modalità pseudo-isoterma (Figura 25). Nel grafico di Figura 29, si riporta il confronto dell'andamento della conversione di CaO in funzione del tempo per le prove P2, P3 e P4.

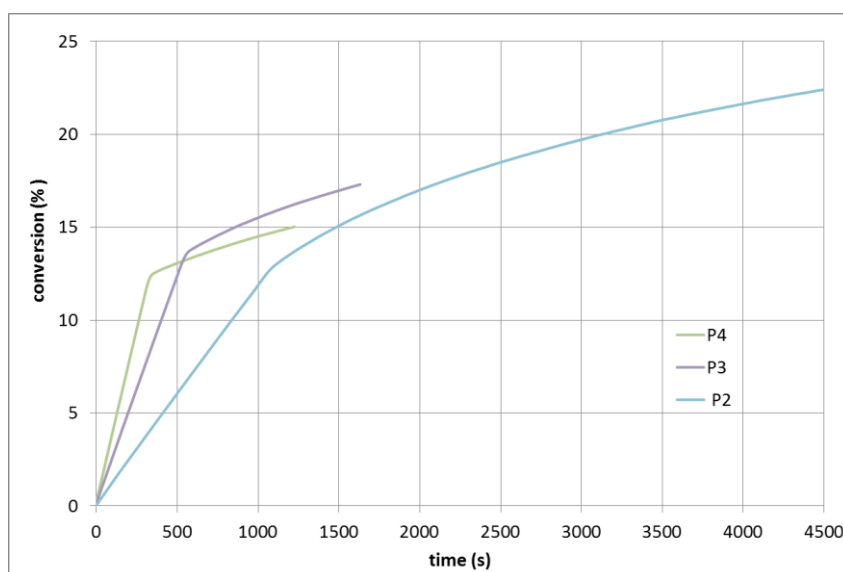
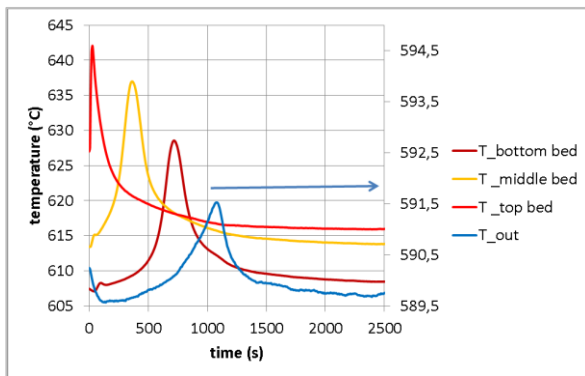


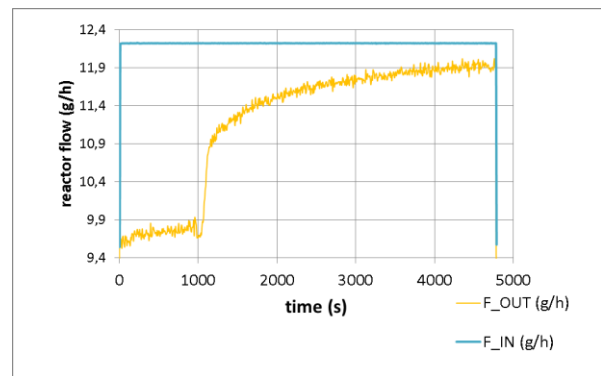
Figura 29. Andamento della conversione della carbonatazione (%mol/mol) per P2, P3 e P4 (600°C, 1 bar e 15-30-45%vol/vol CO₂).

E' possibile notare che la durata del fast step è significativamente influenzata dalla pressione parziale di CO₂, poiché all'aumentare della percentuale di CO₂ tale valore diminuisce passando da circa 840 s per P2, a 546 s per P3 a 294 s per P4. Se si osservano i valori del ΔT di temperatura (Figura 25) è possibile notare un andamento opposto, ossia, considerando la $T_{middle\ bed}$, si passa da 24°C per P2, a 51°C per P3 fino a 75°C per P4: il rilascio di calore è più rapido perché la reazione di carbonatazione (fast step) avviene in un tempo inferiore e pertanto si raggiungono temperature più alte. Per quanto riguarda i valori della conversione in funzione del tempo (Figura 29), si nota che la conversione tende ad aumentare all'aumentare della pressione parziale di CO₂ (la differenza tra P3 e P4 a tempo $t=1100\ sec$ è poco significativa): ciò è apparentemente in contrasto con i risultati presentati in Figura 3, in cui non si rilevava

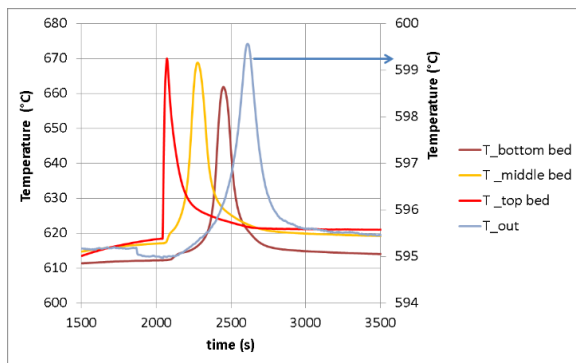
alcun effetto della p_{CO_2} sulla conversione, ma tali prove erano state effettuate in TGA su campioni in polvere, in cui la resistenza al trasporto di materia è praticamente trascurabile. Nel caso delle pellets è ragionevole ipotizzare che la diffusione di CO_2 all'interno del materiale sia invece favorita da un alto gradiente di concentrazione tra l'esterno e l'interno della particella. Per quanto riguarda i valori del CO_2 uptake riportati in Figura 25, che si riducono all'aumentare della pressione parziale di CO_2 , si può osservare che, per quanto la reazione di carbonatazione abbia una cinetica più veloce al crescere della P_{CO_2} , la quantità di CO_2 assorbita nel corso dei test dipende anche dalla durata delle prove e, nel caso dei test ad elevata concentrazione di CO_2 , le prove di carbonatazione sono state interrotte a tempi inferiori rispetto alle prime, in corrispondenza del raggiungimento di un plateau nella CO_2 rilevata in uscita. Infine, sempre relativamente alle prove P2, P3 e P4, in Figura 30 si riporta l'andamento della temperatura del letto fisso nelle tre diverse zone, della temperatura del gas in uscita, e dei flussi in ingresso F_{IN} e F_{OUT} .



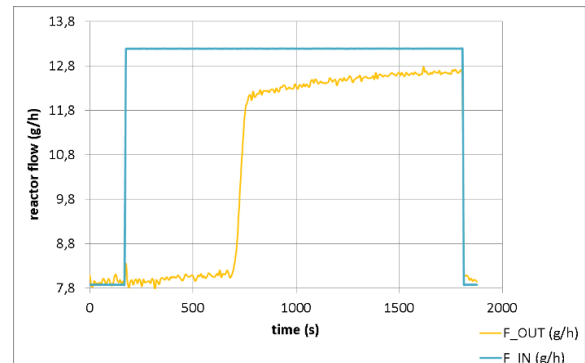
a) P2_profilo temperature



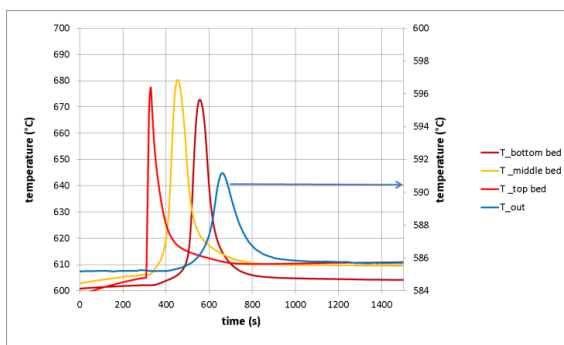
b) P2_portate totali IN e OUT



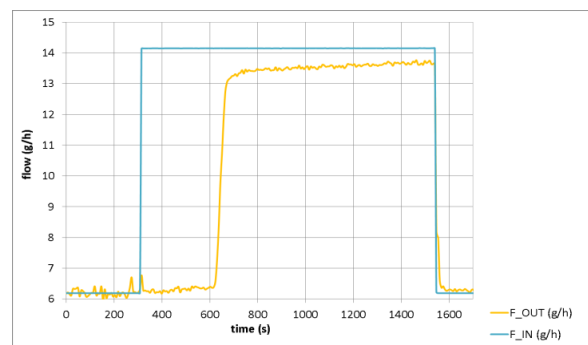
c) P3_profilo temperature



d) P3_portate totali IN e OUT



e) P4_profilo temperature



f) P4_portate totali IN e OUT

Figura 30. Andamento dei profili di temperatura del letto, del gas in uscita e delle portate totali F_{IN} e F_{OUT} per P2 (a/b), P3 (c/d) e P4 (e/f)

Nelle prove P5 e P6 è stato ulteriormente verificato l'effetto della variazione della p_{CO_2} sulla conversione e sulla temperatura del letto fisso portando la temperatura iniziale del letto a 700°C e interrompendo successivamente la fornitura di calore dall'esterno (modalità adiabatica). In Figura 31 si riporta il grafico dell'andamento della conversione di CaO in funzione del tempo per le prove P5 e P6, in cui la composizione del flusso gassoso varia da N_2/CO_2 (80%) a CO_2 pura, rispettivamente. Come evidenziato nelle precedenti prove, si nota che alimentando CO_2 pura la reazione ha complessivamente una conversione maggiore e la fase di "fast step carbonation" ha una durata minore. In Figura 32 si riportano inoltre i grafici relativi all'andamento della temperatura del letto fisso nelle tre diverse zone e l'andamento dei flussi totali in ingresso F_{IN} e F_{OUT} per le prove P5 e P6.

Successivamente è stato valutato l'effetto della variazione della pressione totale sulla conversione e sui tempi di reazione confrontando i risultati delle prove P6, P7 e P8, avvenute rispettivamente ad una pressione totale di 1, 2 e 3 bar, con la temperatura iniziale del letto pari a 700°C. I valori del ΔT di temperatura nella zona centrale del reattore ($T_{middle\ bed}$), aumentano da 81 a 116, fino a 139 °C, rispettivamente. Le prove sono state effettuate in modalità adiabatica e anche in questo caso è possibile attribuire alle perdite termiche verso l'esterno il progressivo raffreddamento del letto. Come è noto, per la reazione di carbonatazione, la conversione aumenta all'aumentare della pressione totale, come mostrato nel grafico riassuntivo di Figura 31.

Inoltre, nell'ambito di questa campagna sperimentale preliminare, il flusso di gas alimentato al reattore è stato ridotto del 75%, per verificare l'effetto della velocità spaziale sul letto (Figura 31). Nelle prove P9 e P10 il gas è stato infatti alimentato con un flusso totale di 50 NmL/min: come desumibile dalla Figura 31, la durata del fast step è risultata maggiore rispetto alle prove P6-P8, avendo ridotto la disponibilità del reagente a contatto con il letto solido. Dalla Figura 31 si rileva inoltre che la cinetica del fast step nella fase iniziale delle prove P9 e P10 è uguale, in quanto il flusso di calore dall'esterno viene attivato solo in corrispondenza della riduzione della temperatura del letto al di sotto di 700°C. Chiaramente, la resa di reazione della prova P9 (a forno acceso) si assesta ad un valore maggiore rispetto a quella della prova P10 (a forno spento), potendo prolungare la durata del fast step attraverso il mantenimento di 700°C nel letto. Se si confrontano le prove P10 e P6 eseguite in analoghe condizioni operative ma con portate di CO_2 diverse, si conferma che lavorando a portata più alta (150NmL/min vs 50 NmL/min), il ΔT ottenuto sul letto risulta maggiore (81°C contro i 31°C) e ha una crescita quasi lineare con la portata.

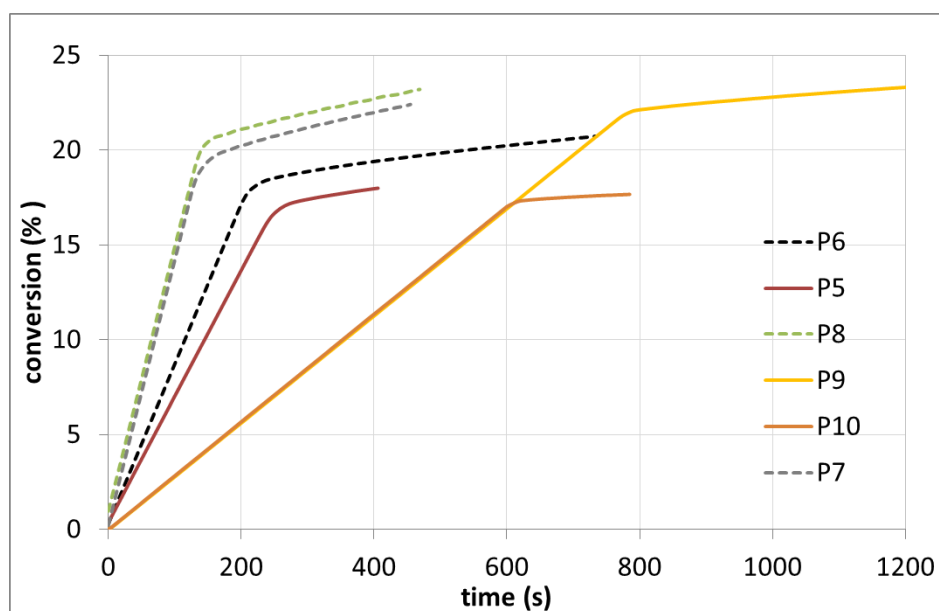
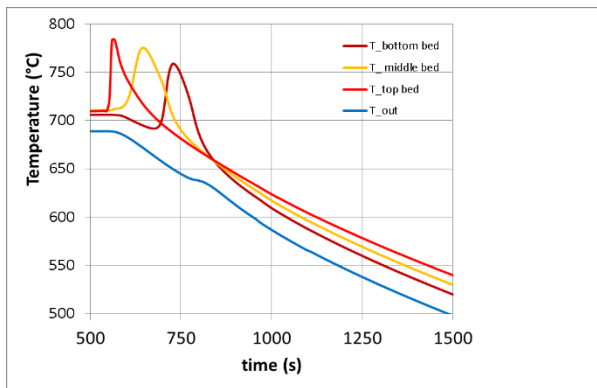
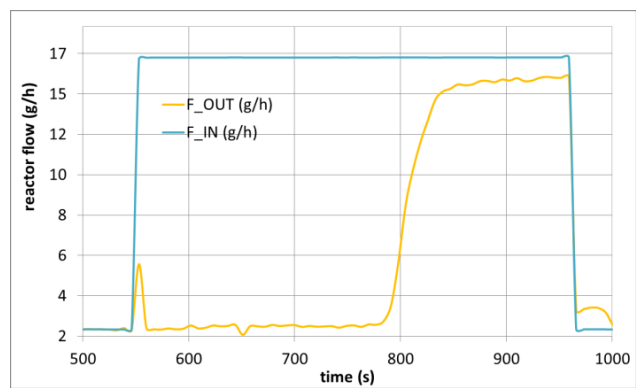


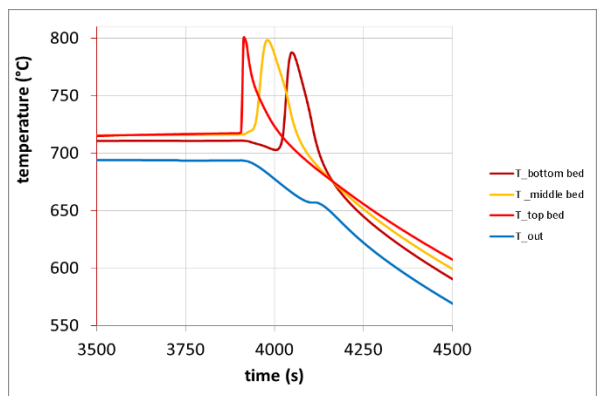
Figura 31. Andamento della conversione (%mol/mol) in funzione del tempo per P5-P10



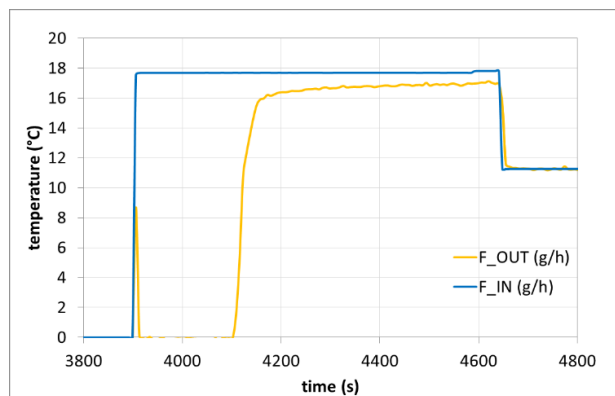
a) P5_profilo temperature



b) P5_portate totali IN e OUT



a) P6_profilo temperature



b) P6_portate totali IN e OUT

Figura 32. Andamento dei profili di temperature e delle portate totali F_{IN} e F_{OUT} per P5 (a/b) e P6 (c/d) .

3 Conclusioni

Nell'ambito del presente lavoro, il sistema reattivo basato sulla coppia CaO-mayenite/CaCO₃ selezionato nello studio della precedente annualità (linea LA2.3), è stato ulteriormente investigato per valutarne l'applicabilità ai fini dell'accumulo termochimico. Inizialmente è stata testata la risposta della polvere del materiale in un intervallo di condizioni operative più ampio rispetto al precedente lavoro, variando la pressione parziale di CO₂ da 0,05 a 1 atm. In particolare la carbonatazione è stata caratterizzata a pressioni parziali di CO₂ pari a 0.05, 0.07, 0.10, 0.15, 1 atm variando la temperatura da 600 a 700°C. Dallo studio sperimentale è emerso che a 700°C l'incremento della pressione parziale di CO₂ comporta un aumento della conversione di CaO, mentre a 600°C non si notano effetti sensibili della variazione della pressione di CO₂. E' stato inoltre dimostrato che la reazione di carbonatazione presenta una buona conversione anche a temperature operative di 600°C, consentendo di gestire in modo flessibile la fase di rilascio del calore per applicazioni di accumulo termochimico a livelli termici compresi nell'intervallo 600°C-800°C.

Le proprietà chimico-fisiche del materiale sono state inoltre oggetto di un ulteriore approfondimento per colmare la lacuna di informazioni disponibili in letteratura. In maggior dettaglio è stato effettuato lo studio dell'area superficiale specifica del materiale sintetizzato, della densità apparente, delle proprietà termiche (calore specifico), ai fini di una corretta determinazione della densità energetica volumica.

La validità del sistema indagato è stata ulteriormente confermata dalla possibilità di trasformare la polvere sintetizzata in pellets tramite il processo di estrusione-sferonizzazione. Le pellets sintetizzate nell'ambito del presente lavoro, con dimensione media di 1 mm, sono state caratterizzate in un reattore su scala di laboratorio (Inconel), appositamente progettato e realizzato per il testing del materiale in condizioni realistiche di temperature e pressione (T fino a 900°C e P<8 atm). L'esercizio del circuito sperimentale ha inizialmente richiesto la verifica della tenuta e della stabilità del sistema, sia in temperatura che in pressione, sia la definizione di una adeguata procedura di testing a protezione del materiale reattivo da surriscaldamenti e/o shock termici.

Dalle prove preliminari svolte sul sistema al fine di esplorare l'effetto della pressione parziale di CO₂ (da 0,5 a 3 atm) e della temperatura iniziale del letto (600 o 700°C) sulla reazione di carbonatazione, è emerso che la durata del fast step della reazione di carbonatazione, che rappresenta la fase più significativa ai fini dell'accumulo termochimico, è notevolmente influenzata dalla pressione parziale di CO₂, poiché all'aumentare della percentuale di CO₂ tale valore diminuisce quasi linearmente, mentre l'innalzamento della temperatura del letto ad opera della reazione cresce con la pressione parziale di CO₂. Per quanto riguarda la conversione del CaO, essa tende ad aumentare al crescere della pressione parziale di CO₂, raggiungendo valori del 24%. Si prevede pertanto, nella terza annualità del PTR 2019-2021, di svolgere ulteriori prove sul sistema reattivo per identificare le condizioni operative ottimali della reazione di carbonatazione e per fornire un database sperimentale a supporto dell'attività modellistica in corso presso il Dipartimento di Ingegneria chimica della Università Sapienza di Roma.

4 Riferimenti bibliografici

1. M. Lanchi, L. Turchetti, S. Sau, R. Liberatore, S. Cerbelli, M.A. Murmura, M. C. Annesini, " Discussion of Possible Approaches to the Integration of Thermochemical Storage Systems in Concentrating Solar Power Plants", *Energies* 13 (2020), 4940-4966; doi:10.3390/.
2. Report RdS/PTR2019/124. A. Spadoni, S. Sau, A. Tizzoni, M. Lanchi, F. Varsano, N. Corsaro, A. De Girolamo Del Mauro, E. Mansi, T. Delise, L. Turchetti, C. Frittella. Screening sperimentale di innovativi sistemi di accumulo termochimico basati su ossidi metallici e carbonati
3. R. Han, J. Gao, S. Wei, F. Sun, Q. Liu, Y. Qin "Development of dense Ca-based, Al-stabilized composites with high volumetric energy density for thermochemical energy storage of concentrated solar power" *Energy conversion and management* 221 (2020) 113201
4. C. S. Martavaltzi, A. A. Lemonidou "Parametric Study of the CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ Synthesis with Respect to High CO₂ Sorption Capacity and Stability on Multicycle Operation" *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 9537–9543
5. R. H Perry, D.W. Green "Perry's chemical engineers' handbook", vol.796. McGraw-hill New York, 2008
6. Bonnicksen. High temperature heat content of aluminates of calcium and magnesium. *The Journal of Physical Chemistry*, 1955, 59 -3, 220-221
7. Ghebre-Sellassie I. Mechanism of pellet formation and growth. In: Ghebre-Sellassie I, editor. *Pharmaceutical pelletization technology*. New York: Marcel Dekker; 1989. p. 123–145
8. Lavanya K. Pelletization technology: a quick review. *Int J Pharm Sci Res* 2011;2:1337–1355.
9. Walker GM, Holland CR, Ahmad MMN, et al. Influence of process parameters on fluidised hot-melt granulation and tablet pressing of pharmaceutical powders. *Chem Eng Sci* 2005;60:3867–3877
10. Kovacevic J, Mladenovic A, Djuris J, et al. Evaluation of powder, solution and suspension layering for the 696 asian journal of pharmaceutical sciences 11 (2016) 684–699 preparation of enteric coated pellets. *Eur J Pharm Sci* 2016;85:84–93.
11. Duarte I, Andrade R, Pinto JF, et al. Green production of cocrystals using a new solvent-free approach by spray congealing. *Int J Pharm* 2016;506:68–78.
12. Harris MR Ghebre-Sellassie I. Formulation variables. In: Ghebre-Sellassie I, editor. *Pharmaceutical pelletization technology*. New York: Marcel Dekker; 1989. p. 217–241.
13. Galland S, Ruiz T, Delalonde M. Twin product/process approach for pellet preparation by extrusion/spheronisation. Part I: hydro-textural aspects. *Int J Pharm* 2007;337:239–245
14. Sahoo GP, Parashar B. Pharmaceutical processing – a review on spheronization technology. *J Pharm Res Opin* 2013;9:65–68
15. J. Garcia-Ten, A. Moreno, P. Quereda, V. Sanz, A. Saburit; J. Garcia-Sainz, J. Manrique, J. Uso "Use of binders for pressing non-plastic materials" *Qualicer* 2002, Castellon (Spain)
16. V. Manovic, E. J. Anthony "Screening of binders for pelletization of CaO-based Sorbents for CO₂ capture" *Energy and fuels* 2009, 23, 4797-4804
17. S. Muley, T. Nandgude, S. Podda "Extrusion–spheronization a promising pelletization technique: In-depth review" *Asian journal of pharmaceutical sciences* 11 (2016) 684–690.