

Ricerca di Sistema elettrico



Analisi teorica della densità di accumulo dei sistemi reattivi di interesse in reattori a letto fluidizzato (Deliverable della LA 4.6: Analisi teorica preliminare delle prestazioni di sistemi termochimici ad alta temperatura basati su carbonati e ossidi misti in reattori a letto fluidizzato)

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

RdS_PTR22-24_PR 1.2_LA4.6_093

ANALISI TEORICA DELLA DENSITÀ DI ACCUMULO DEI SISTEMI REATTIVI DI INTERESSE IN REATTORI A LETTO FLUIDIZZATO

A. Spadoni, M. Lanchi, S. Sau, N. Corsaro, A.C. Tizzoni, R. Liberatore, L. Turchetti, G. Giorgi, G. Napoli (ENEA)

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto Integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico

Linea di attività: LA4.6

Responsabile del Progetto: Vincenzo, Antonucci, CNR

Responsabile Linea di Attività: Michela, Lanchi, ENEA

Mese inizio previsto: Gennaio 2022

Mese inizio effettivo: Gennaio 2022

Mese fine previsto: Giugno 2023

Mese fine effettivo: Giugno 2023

Indice

1	RISULTATI ATTESI.	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	6
3	PRODOTTI ATTESI.....	11
4	PRODOTTI SVILUPPATI	11
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI.	11
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	11
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	12
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE.....	20
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....	20
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE	21
11	POSIZIONAMENTO DELLA RICERCA RISPETTO ALLO STATO DELL'ARTE INTERNAZIONALE	22
12	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	23

1 Risultati attesi.

La tecnologia di accumulo termochimico ad alta temperatura (HT-TCES, thermochemical energy storage) si basa su reazioni chimiche gas-solido reversibili che, nella presente attività, operano tra 600 a 900°C. Esse consentono di immagazzinare l'energia termica sotto forma di energia chimica mediante cicli di scarica e carica:

- per la *fase di carica* (reazione endotermica di decomposizione) il calore necessario può essere fornito da fonti rinnovabili (sistemi a concentrazione solare CSP) o da cascami termici di processi industriali ad alte temperature
- per la *fase di scarica* (reazione esotermica) il calore rilasciato può essere sfruttato direttamente per scambio termico con il fluido termovettore o integrato con cicli di potenza (power block) del tipo diretto (Brayton) o indiretto (Rankine) per la produzione di elettricità.

Nella presente linea di attività sono stati proposti due sistemi TCM (Thermo Chemical Material), già ritenuti promettenti da un primo screening nel precedente PTR 2019-2021 (WP2 linee LA2.3 [1], LA2.10 [2], LA2.18 [3]). La scelta di studiare due diversi TCM è *particolarmente strategica* perché essi agiscono in condizioni operative diverse per temperatura, pressione e fluido termovettore HTF (Heat Thermal Fluid), in modo tale da poter esplorare un ampio spettro di potenziali campi applicativi della tecnologia di storage e renderne possibile sia l'integrazione con fonti rinnovabili sia il recupero di calore da processi industriali altamente energivori.

Il primo sistema reattivo è il sistema ossido di calcio/carbonato di calcio (CaO/CaCO₃) disperso in una matrice inerte di Mayenite (un alluminato di calcio di formula Ca₁₂Al₁₄O₃₃), detto TCM1; il secondo TCM è costituito da un ossido a base di manganese e di alluminio di formula MnAl₂O₄/MnAl₂O_{4-δ} (TCM2) [4], la cui particolare stechiometria AB₂O₄ (A=Mg²⁺, Mn²⁺; Fe²⁺, Zn²⁺; B=catione, Al³⁺) è generalmente indicata con il nome di "spinello". Le reazioni coinvolte e il range di temperatura applicabile sono dettagliate in Tabella 1. Si noti in particolare che i valori indicati si riferiscono alle ultime elaborazioni effettuate per questa attività.

Tabella 1. Materiali proposti per l'accumulo termochimico e parametri operativi

tipo TCM	sistema	fase di scarica	T scarica (°C)	fase di carica	T carica (C°)	HTF
TCM1	CaO- Mayenite/ CaCO ₃	CaO+CO ₂ →CaCO ₃ +q	600-830 (P=1 atm)	CaCO ₃ +q →CaO+CO ₂	740-900 (P=1 atm)	CO ₂ /Aria
TCM2	MnAl ₂ O ₄ / MnAl ₂ O _{4-δ}	MnAl ₂ O _{4-δ} + (δ/2) O ₂ →MnAl ₂ O ₄ +q	650-700°C* (P=1 atm)	MnAl ₂ O ₄ +q → MnAl ₂ O _{4-δ} + (δ/2) O ₂	760-780°C* (P=1 atm)	Aria

*dipende da pressione aria

L'obiettivo principale è di sviluppare un sistema di accumulo ad alta temperatura (600-900°C) facendo avvenire le reazioni termochimiche (Tabella 1) in un reattore a letto fluidizzato operante in regime di letto bollente (bubbling bed). La configurazione del reattore a letto fluidizzato è in realtà più complessa tecnologicamente rispetto ad una configurazione a letto fisso, adottata nel precedente PTR2019-21, ma permette di ovviare alle principali criticità incontrate, garantendo di fatto una maggiore superficie di scambio e un trasferimento di calore più efficace tra l'HTF e il TCM. A tal fine, è stata individuata la granulometria ottimale delle polveri del sistema CaO-Mayenite/CaCO₃ (TCM1), in modo da garantire un'efficace fluidizzazione all'interno del reattore. L'effetto della dimensione delle particelle è stato anche indagato sui principali parametri di processo, come la conversione della reazione di carbonatazione e sulla resistenza al ciclaggio, nonché sull'entalpia di reazione. Una stima preliminare delle densità di accumulo di energia dei due TCM è stata proposta, per valutarne e confrontarne le potenzialità ed i campi di

applicazione. È stata infine effettuato il dimensionamento del reattore prototipale e proposto lo schema di processo del circuito sperimentale a TRL3-4.

I risultati attesi, come da capitolato vigente, sono stati descritti nei paragrafi seguenti. Maggiori dettagli sulle modalità operative sono stati forniti nel paragrafo 7.

1.1 sintesi di polveri di carbonato di calcio supportato su Mayenite e selezione della frazione di polveri aventi dimensione opportuna per l'impiego in un letto fluidizzato.

Il TCM basato su CaO-Mayenite/CaCO₃ è stato preparato secondo il metodo sintesi per via umida (sol-gel) descritto nel PTR 2019-21 (progetto 1.2WP2LA2.3 [1]) sfruttando una metodica semplificata e potenzialmente scalabile per applicazioni a più alto TRL. Il materiale ottenuto è costituito da polveri che hanno una distribuzione granulometrica non idonea all'impiego nei reattori a letto fluidizzato, poiché si tratta di polveri di tipo C, ossia di tipo coesivo, secondo la nota classificazione di Geldart [5]. Secondo tale classificazione, i reattori a letto fluidizzato operano generalmente con polveri di tipo A o B, ossia con diametro delle particelle compreso tra 40 e 500 µm, ma generalmente il range più utilizzato è compreso tra 70 e 250 µm.

Il risultato atteso è di individuare il diametro medio ottimale delle polveri da inserire nel reattore a letto fluidizzato in modo tale da garantire un efficace fluidizzazione nonché un adeguato trasferimento di materia all'interno del sistema, senza incorrere in fenomeni di elutriazione (allontanamento delle particelle solide dalla superficie del letto bollente e trascinate dal gas in uscita fuori dal reattore) o di frammentazione. Il TCM1 è stato utilizzato come benchmark per queste prove.

Si è proceduto pertanto alla sintesi di 3 set di campioni di polveri con una distribuzione compresa in un range di: 100-250, 180-250 e 250-500 µm. Su tali campioni, sono state effettuate delle prove preliminari di fluidizzazione a temperatura ambiente in un reattore cilindrico di borosilicato trasparente in cui è stata inserita una quantità significativa di materiale (pari 10 g, come previsto dall'indicatore di performance KP11, sottoelencato al paragrafo §1.5). In base all'esito delle prove, il diametro medio più opportuno è stato selezionato.

1.2 caratterizzazione in termobilancia della resa di reazione delle suddette polveri al fine di supportare l'analisi teorica preliminare di sistemi a letto fluidizzato.

Nei reattori a letto fluidizzato, uno dei parametri che maggiormente influenza l'effetto sul trasferimento di materia tra il TCM e l'HTF è la dimensione delle particelle di solido. Tale effetto è stato indagato mediante prove di analisi termogravimetrica in termobilancia, valutandone soprattutto l'effetto all'aumentare del numero di cicli di carica e scarica

Il risultato atteso è di individuare il diametro medio ottimale delle polveri in grado di massimizzare la conversione della reazione di carbonatazione, e di conseguenza il calore rilasciato durante la fase esotermica di scarica, garantendo però contemporaneamente una buona resistenza al ciclaggio.

Sono stati quindi presi in considerazione quei set di campioni che hanno dato esito positivo al test di fluidizzazione precedentemente descritto. Le loro proprietà sono state confrontate mediante analisi in termobilancia eseguendo 10 cicli di carica/scarica. Dal confronto, il diametro medio che consente un funzionamento più efficiente è stato selezionato.

Per il sistema TCM2 sono stati considerati i dati sperimentali presentati nel report PTR2019-21 progetto 1.2WP2LA2.3 [1]. Inoltre, questi risultati sono completati da quanto ottenuto da UNIRM2 sull'ottimizzazione dei metodi di sintesi per il sistema di tipo spinello MnAl₂O₄ (TCM2), come descritto nel report della linea di attività LA4.16 [6]. I dati ottenuti saranno funzionali per definire le migliori metodologie riguardo l'ottenimento di granuli di dimensioni adatte per letti fluidizzati nella linea LA4.7.

1.3 stima teorica preliminare della densità energetica dei sistemi di accumulo termochimico per letti fluidizzati basati sulle coppie reattive CaO/CaCO₃ e MnAl₂O₄/MnAl₂O_{4-d}.

I sistemi di accumulo termochimico si contraddistinguono dagli altri sistemi di accumulo termico per l'elevata densità di accumulo di energia, circa 5-10 volte maggiore rispetto ai sistemi di storage basati sul calore sensibile SHS e calore latente LHS [7]. Mediante la stima della densità energetica dei due TCM è possibile fare un'analisi preliminare di confronto tra i due sistemi proposti, anche considerando le varie granulometrie dei materiali. Poiché tale parametro è direttamente correlato al calore in gioco nella reazione e alla densità apparente, si è proceduto alla determinazione sperimentale diretta.

Per il sistema basato sui carbonati TCM1, la determinazione del calore in gioco nella reazione è stata effettuata mediante l'analisi termica in TGA/DSC, simulando la reazione di carbonatazione sul campione reale che verrà inserito all'interno del reattore a letto fluidizzato a 700°C, al variare del diametro delle particelle. Analogamente per il TCM2 considerando granuli di diametro medio compreso tra 100-250 µm, simulando la reazione di carica tra 50 e 850°C [8].

Il risultato atteso è di confrontare i due TCM considerando, in via preliminare, unicamente l'aspetto della densità energetica di accumulo, come previsto dal KPI2.

1.4 definizione delle specifiche di un dispositivo sperimentale su scala di laboratorio rappresentativo del funzionamento dei reattori a letto fluidizzato.

Com'è noto [9,10], per i reattori a letto fluido, esistono vari tipi di configurazioni possibili: a letto bollente (bubbling bed), a letto circolante e a letto trascinato. È stato scelto il primo tipo di configurazione "bubbling fluidized bed", perché presenta i seguenti vantaggi: alti coefficienti di scambio, controllo elevato nei tempi e nelle temperature di reazione, ma soprattutto una gestione più agevole e più economica dei solidi, in considerazione del fatto che non è prevista la fuoriuscita dei solidi dal reattore e di conseguenza non è necessaria l'installazione di costose apparecchiature di trattamento ausiliario dei solidi trascinati. Il reattore è stato progettato in termini di diametro, altezza del letto, altezza di trasporto delle particelle, posizionamento delle termocoppie, portata di gas di fluidizzazione per eseguire le sperimentazioni necessarie. Il dimensionamento è stato valutato sulla base di potenza desiderata, pressione, quantità di massa reagente, dimensione delle particelle, grado di vuoto, tipo di fluidizzazione voluta e quindi minima e massima velocità di fluidizzazione, come indicato dal KPI3.

1.5 Elenco degli indicatori chiave.

Al fine di procedere alla verifica ed al riscontro dei risultati attesi, si elencano gli indicatori chiave di prestazione (key performance index KPI) :

-KPI 1: sintesi di almeno 10 g di polveri di carbonato di calcio supportato su Mayenite (TCM 1) in reattori a letto fluidizzato e selezione della frazione di polveri aventi dimensioni opportune per l'uso in reattori a letto fluidizzato (100-250 µm);

-KPI2: stima teorica preliminare della densità energetica dei sistemi di accumulo termochimico per letti fluidizzati basati sulle coppie reattive CaO/CaCO₃ e MnAl₂O₄/MnAl₂O_{4-d},

-KPI3: progettazione di un reattore a letto fluidizzato su scala di laboratorio di diametro compreso tra 2 e 5 cm per il processamento di almeno 10 g di polveri granulari;

2 Risultati ottenuti

La lista dei risultati ottenuti è riportata nei paragrafi seguenti, in corrispondenza della precedente lista dei risultati attesi.

2.1 sintesi di polveri di carbonato di calcio supportato su Mayenite e selezione della frazione di polveri aventi dimensione opportuna per l'impiego in un letto fluidizzato.

Il risultato atteso è stato raggiunto. Come atteso, è stata sintetizzata una quantità significativa di polveri, pari a 10 grammi (KPI1), su cui sono stati effettuati dei test preliminari di fluidizzazione a temperatura ambiente, in un reattore di vetro, per l'individuazione del diametro medio ottimale delle particelle di solido. I risultati dei test sono stati dettagliati nel paragrafo §7.2.1. Le frazioni di polveri con un diametro compreso tra 180-250 e 250-500 μm hanno dimostrato un'efficace fluidizzazione, senza incorrere in fenomeni di frantumazione o elutriazione; mentre la frazione di polveri compresa tra 100-250 μm non è risultata idonea, perché almeno il 20% della polvere veniva trasportata dal gas uscente fuori dal reattore.

2.2 caratterizzazione in termobilancia della resa di reazione delle suddette polveri al fine di supportare l'analisi teorica preliminare di sistemi a letto fluidizzato.

Il risultato atteso è stato raggiunto. Per il TCM1, come atteso, le polveri selezionate, di diametro compreso nel range 180-250 e 250-500 μm sono state caratterizzate in termobilancia per determinare la conversione della reazione di carbonatazione a 700°C. Dai risultati, elaborati nel paragrafo §7.2.2, è possibile notare che entrambe le granulometrie hanno fornito buoni risultati in termini di conversione e di resistenza al ciclaggio, ma le polveri con un diametro medio compreso tra 180-250 μm sono risultate più performanti con una conversione massima al decimo ciclo pari a 65% mol/mol.

Per il TCM2, il metodo di sintesi è stato ulteriormente ottimizzato, descritto in dettaglio nel report redatto da UNIRM2 LA4.16-PTR2021-23 [6]

2.3 stima teorica preliminare della densità energetica dei sistemi di accumulo termochimico per letti fluidizzati basati sulle coppie reattive CaO/CaCO₃ (TCM1) e MnAl₂O₄/MnAl₂O_{4-d} (TCM2).

Il risultato atteso è stato raggiunto. La densità energetica di accumulo del TCM1 e del TCM2 sono riportate in Tabella 2, come indicato dal KPI2. È possibile notare che i materiali scelti mostrano buone proprietà per l'accumulo di energia, in particolare il TCM1 con particelle di diametro 180-250 μm . Si nota che il valore finale della densità di accumulo volumetrica, espresso in kWh/m³, è dato dal contributo del calore di processo, dal contributo del calore sensibile, dalla densità del materiale e dal grado di vuoto del letto di reazione (0.4 per il TCM1 e 0.46 per il TCM2). Per il TCM1, si riscontra un elevato contributo del calore di processo, mentre per il TCM2 il contributo maggiore è dato dalla densità. Le condizioni di reazione saranno ulteriormente ottimizzate nella sperimentazione che riguarderà il reattore a letto fluidizzato, prevista nelle prossime attività. L'intervallo di temperatura considerato per il calore sensibile è quello che comprende l'ingresso della temperatura dell'HTF (aria o CO₂/aria) e la temperatura in cui è stato considerato l'inizio (on-set) dell'inversione della reazione. In ogni caso, i due TCM sembrano presentare prestazioni valide, con valori compresi tra 170 kWh/m³ (TCM2) e 290 kWh/m³ (TCM1). Tali valori sono certamente suscettibili di miglioramento, in condizioni operative ottimali, ma, anche tal quali, rappresentano un rilevante raggiungimento tecnico, se si considera che l'unico possibile riferimento di accumulo termico commerciale a medio-alta temperatura (<550°C) è rappresentato da sistemi di stoccaggio a calore sensibile basati sui sali fusi, utilizzati negli impianti solari a concentrazione, in cui la densità di accumulo effettiva è pari a circa 90 kWh/m³ (configurazione a doppio serbatoio). Rispetto a tale tecnologia, il sistema reattivo in esame sembra presentare una densità di accumulo termico superiore di almeno il 50%. Inoltre, nel range di temperatura in esame (fase di rilascio del calore: 600-800°), non sono

disponibili soluzioni commerciali di recupero/stoccaggio del calore e i sistemi attualmente investigati a questo scopo sono essenzialmente basati su materiali inerti (sabbia, rocce, ecc) con densità di accumulo ben inferiori a 80 kWh/m³.

Tabella 2. Confronto delle densità energetiche di accumulo per i TCM1 e TCM2

TC [μm]	TCM1 180-250	TCM1 250-500	TCM2 100-250
Calore di processo [kJ/kg]	1817	1292	109
Temperatura [°C]	700	700	650-780
Densità [kg/m ³]	890	890	5073
Conversione mediata	0.53	0.53	1
Densità di energia da DHr [kWh/m ³]	269	191	48
Range di temperatura per contributo calore sensibile [°C]	600-780	600-780	600-800
Calore sensibile [kWh/m ³]	21.4	21.4	122
Densità di energia totale [kWh/m ³]	290.4	212.4	170

2.4 definizione delle specifiche di un dispositivo sperimentale su scala di laboratorio rappresentativo del funzionamento dei reattori a letto fluidizzato.

Il risultato è stato raggiunto. Le specifiche del dispositivo sperimentale sono state definite e riportate in Tabella 3 e in Figura 1, in cui è raffigurato lo schema di processo del circuito sperimentale, come richiesto dal KPI3.

Per la definizione delle specifiche del reattore, sono stati imposti i seguenti vincoli:

- 1) per l'instaurarsi del regime "bubbling fluidized" è necessario definire il corretto **grado di vuoto (ε)** e una velocità del gas tale da essere compresa tra quella minima di fluidizzazione (u_{mf} [m/s]) e quella di fuoriuscita dei solidi (terminal velocity, u_t [m/s]). Tale parametro è stato ricavato dal diagramma proposto da Levenspiel [9], in cui si mette in relazione l'altezza che le particelle raggiungono nel reattore e il rapporto tra solido e volume del letto di reazione, complementare al suddetto **grado di vuoto**. Da esso si evince che per avere un letto a bolle è necessario avere un grado di vuoto compreso tra **0.4 e 0.6** con una velocità di fluidizzazione, u_f [m/s], che deve essere compresa tra le 5 e le 30 volte la u_{mf} e la u_t .
- 2) per evitare fenomeni di zampillamento o di coesione, è necessario che il diametro della particella sia tale da ricadere nella zona B, secondo la classificazione di Geldart [5]. Il diametro medio delle particelle si ricava graficamente, partendo dalla densità di bulk del solido. Il diagramma di Geldart è suddiviso in 4 zone (A, B, C, D) dipendenti dal diametro della particella (d_p) in [μm] e dalla differenza tra le densità del solido e del gas ($\rho_s - \rho_g$), che con buona approssimazione corrisponde al ρ_s [g/cm³]. Se per il TCM1, si ha una densità di bulk di 3800 kg/m³, ne consegue che il diametro delle particelle utilizzabile è compreso tra 60 e 500 μm. Nel caso del TCM2, la densità del bulk si attesta a 5100 kg/m³: detto intervallo diviene 40-350 μm.

È stato sviluppato un modello di calcolo per definire il diametro e l'altezza del reattore, impostando le seguenti equazioni:

- 1) calcolo della portata del gas in [mol/s] in condizioni di scarica, che in tale processo termochimico sono quelle più critiche:

$$F_g = \frac{Q}{1000 \cdot c_{p,g} \cdot (T_{out} - T_{in}) \cdot PM_g}$$

con:

F_g: portata del gas in ingresso [mol/s];

Q: potenza del reattore [kW];

c_{p,g}: calore specifico alla temperatura media tra ingresso e uscita del gas [kJ/kg·°C];

PM_g: Peso molecolare gas [g/mol]

- 2) calcolo della portata del gas in [m³/s], se si considera il gas perfetto si può applicare

$$F_{Vg} = \frac{F_g \cdot R \cdot T}{P \cdot 1000}$$

con F_{Vg} : portata volumica del gas [m³/s];

R: costante dei gas perfetti: 0.08205, per dare risultato in L;

P: pressione nel reattore [atm];

T: temperatura media nel letto di reazione [K].

- 3) calcolo della sezione S_r [m²]:

$$S_r = \frac{F_{Vg}}{u_f}$$

- 4) calcolo il diametro del reattore D_r:

$$D_r = 2 \sqrt{\frac{S_r}{\pi}}$$

- 5) Calcolo dell'altezza del letto fluidizzato, H_b che si può ricavare, conoscendo la quantità di polvere solida che si vuol far reagire m_s [g] e la sua densità in bulk ρ_s, calcolando il volume del letto V_b [m³], con la seguente equazione:

$$V_b = \frac{m_s}{\rho_s \cdot \varepsilon}$$

$$H_b = \frac{4 \cdot V_b}{\pi \cdot D_r^2}$$

- 6) Calcolo dell'altezza reale del reattore. Alla altezza del letto fluidizzato, occorre aggiungere un'altezza supplementare per evitare che alcune particelle escano comunque dal reattore. Questa altezza, è chiamata "Transport Disengaging Height" (TDH). È stata ricavata graficamente dal diagramma proposto da Perry [10, figura 178 a pagina 176] che mette in relazione la differenza tra la velocità del gas e quella minima di fluidizzazione (u_g-u_{mf}) con il diametro del letto e quindi del reattore D_r.

Tabella 3. Risultati ottenuti per il dimensionamento del reattore prototipale

Parametro	valore	Unità di misura
Portata gas entrante (in massa)	0.85	g/s
Portata gas entrante (in mol)	0.030	mol/s
Portata entrante (in volume)	0.0006	m ³ /s
Portata entrante (in volume)	40.191	NL/min
Sezione necessaria	0.0012	m ²
Velocità minima di fluidizzazione	0.0486	m/s
Terminal velocity	0.629	m/s
Velocità per regime di bubbling bed	0.486	m/s
Diametro del reattore	4.0	cm
Quantità materiale	10	g
Volume letto fluidizzato	25	cm ³
Altezza letto fluidizzato	2.04	cm
Transport disengaging height	0.5	m
Altezza totale	0.52	m
Spessore reattore	0.004	m
Volume metallo reattore	0.000259	m ³
	0.258582	L
Peso specifico Incoloy	8.440000	kg/dm ³
Peso metallo	2.18	kg

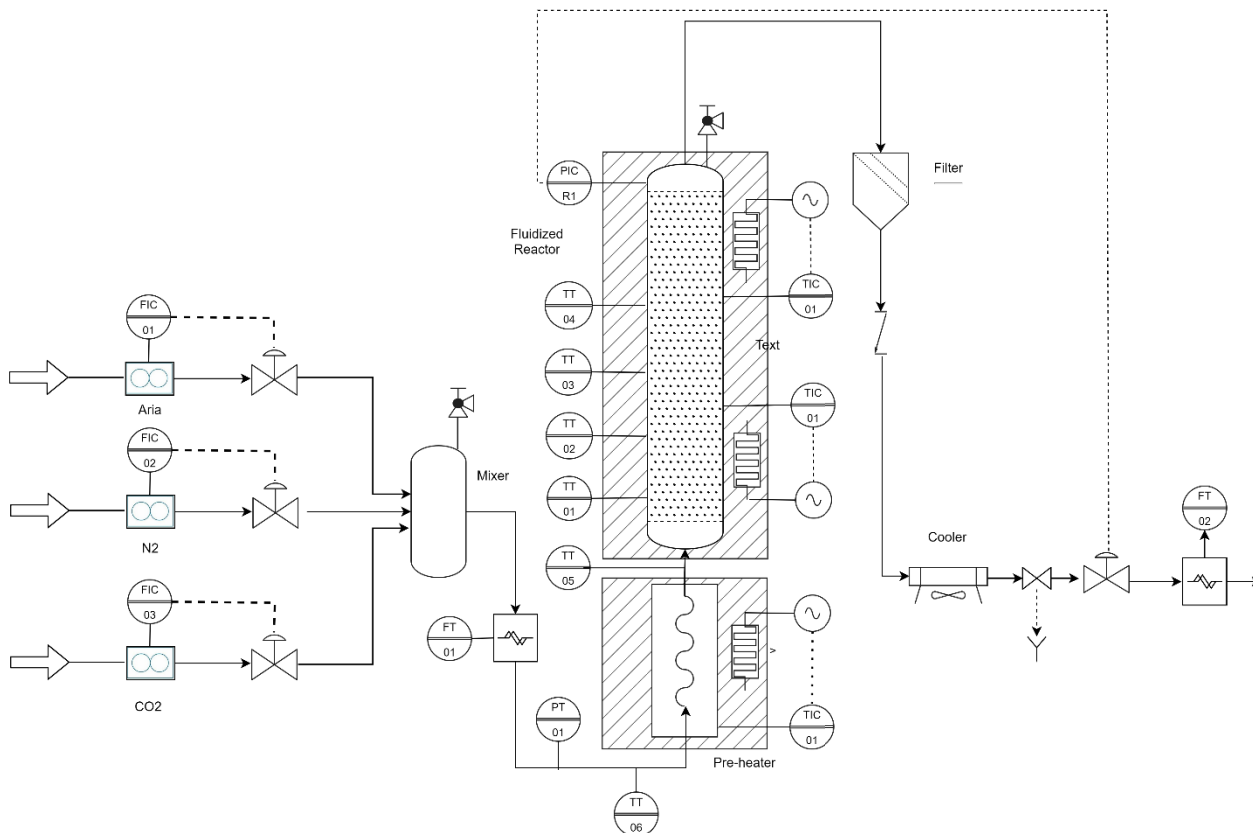


Figura 1. Schema di processo del circuito sperimentale per la caratterizzazione di sistemi reattivi gas-solido operanti in reattore a letto fluidizzato.

2.5 Beneficio per il sistema elettrico e per i suoi utenti.

In vista dell'entrata in vigore delle normative europee per la transizione energetica e per la decarbonizzazione, la ricerca e lo sviluppo di sistemi di accumulo termico ad alta temperatura (600-900°C) che siano sostenibili tecnicamente, ambientalmente ed economicamente si configurano come una soluzione strategica per lo storage di energia. Questo perché, date le alte temperature in gioco, la sua applicazione non potrebbe essere sostituita da altre tecnologie alternative per l'accumulo termico (come l'accumulo termico a calore sensibile SH basato su Sali nitrati fusi, operante fino a 565°C) o da batterie per l'accumulo elettrico. Lo storage termochimico ad alta temperatura sfrutta reazioni reversibili di tipo gas-solido, in cui il prodotto solido è facilmente separabile da quello gassoso. In tali processi, il calore fornito per la reazione endotermica viene immagazzinato sotto forma di energia di legame del prodotto solido stesso e si sfrutta la reazione esotermica inversa per rilasciare nuovamente calore, dove e quando richiesto. Tra i maggiori vantaggi di questa tipologia di storage, oltre l'elevata densità di accumulo di energia, vi è proprio la possibilità di movimentare facilmente il prodotto solido o di poter fare accumuli anche a lungo termine, di tipo stagionale, senza incorrere nel problema delle perdite di calore del serbatoio. Si riscontra un interesse crescente della ricerca verso questa tecnologia, come testimoniato dall'aumento negli ultimi anni dei lavori pubblicati: agli inizi degli anni 2000 i lavori pubblicati sui sistemi termochimici basati, come nella presente attività, su reazioni chimiche reversibili erano mediamente poco più di 10, dal 2020 vengono proposti circa 250 nuovi lavori ogni anno [11].

Sebbene tale settore, soprattutto considerate le alte temperature in gioco, sia spesso stato considerato un settore di nicchia, attualmente gode di una particolare attenzione per quanto riguarda le possibili applicazioni nel settore industriale ed energetico. *Questo perché offre la possibilità di essere integrato con due settori tecnologici in piena espansione e rinnovamento*, entrambi in grado di contribuire agli obiettivi della neutralità climatica, congruenti con gli obiettivi del PNIEC (Piano Nazionale Integrale per l'energia e per il clima) al 2030, tali che:

- la produzione di energia da fonti rinnovabili (FER), come il solare a concentrazione CSP, avviando ai ben noti limiti delle FER come l'intermittenza della fornitura, la disponibilità imprevedibile e la potenza non costante.

Al livello internazionale, lo storage termochimico ad alta temperatura si sta configurando come una valida e molto promettente alternativa all'attuale sistema di accumulo termico a calore sensibile SH basato sui nitrati fusi, unico sistema di accumulo termico impiegato fino ad oggi su scala commerciale negli impianti solari a concentrazione CSP. Tale sistema opera fino a temperature massime di 565°C, dettate dal limite di decomposizione dei nitrati; tuttavia, fluidi termovettori operanti a temperature superiori consentirebbero un'integrazione più efficiente con i cicli di potenza (power block) per la produzione diretta o indiretta dell'elettricità. Per questo motivo, negli impianti CSP di terza generazione, si prevede che le torri solari operino con fluidi termovettori in grado di raggiungere anche 1000°C, perfettamente accoppiabile con le temperature di carica dei due TCM selezionati in tale attività.

In Europa invece, le roadmap energetiche prevedono l'adozione del Green Deal, in cui è stato prefissato l'obiettivo di neutralità climatica entro il 2050 e come obiettivo intermedio (Fit for 55) di ridurre di almeno del 55% delle emissioni di gas ad effetto serra entro il 2030 rispetto ai livelli del 1990: sarà necessario diminuire le emissioni in tutti i settori, dall'industria all'energia, dai trasporti all'agricoltura. Tali obiettivi risultano ancora più ambiziosi e stringenti rispetto agli obiettivi del PNIEC. Per quanto concerne la produzione di energia, la soluzione è l'aumento delle installazioni di FER: l'Italia ha l'obiettivo di raggiungere, entro il 2030, una quota di almeno 42,5% di energie rinnovabili rispetto al totale dei consumi finali. Attualmente, questa quota è del 19%, secondo dati di Eurostat, leggermente al di sotto della media europea, pari al 22%. Un tale aumento comporterà di dover far fronte in modo massivo ma anche diversificato alle suddette criticità della produzione di energia da FER: l'integrazione con soluzioni di accumulo termico, anche alternative, come il termochimico ad alta temperatura, giocherà un ruolo sicuramente strategico.

- il recupero di calore di scarto da processi industriali altamente energivori EII (energy intensive industries), in particolare per i settori fortemente emissivi con processi operanti a temperature superiori a 600°C.

Nel settore industriale, si prevede che la maggior parte delle industrie saranno obbligate a rivedere i propri processi di produzione, non più sostenibili alla luce delle nuove normative. Ciò sarà possibile non solo riducendo le emissioni dei gas ad effetto serra ma anche mediante il recupero del calore nei processi più energivori: ciò comporterà la decarbonizzazione e modernizzazione delle industrie ad alta intensità energetica (EII). Gli stakeholders industriali maggiormente energivori ($T > 600^\circ\text{C}$), che potrebbero trarre maggiore beneficio dalla tecnologia HT-TCES sono: cementifici, vetrerie, industrie siderurgiche e metallurgiche, o gli impianti di potenza basati sul termoelettrico da fonte fossile, in cui la CO_2 generata dalla combustione può essere direttamente utilizzata come reagente per la carbonatazione del CaO, producendo calore extra per l'intensificazione dei processi di conversione energetica.

In particolare, il settore cementizio, in Italia, è ritenuto un settore trainante, ma fortemente impattante: con gli attuali metodi, si stima che per produrre 1 tonnellata di cemento viene rilasciata nell'atmosfera poco meno di 1 tonnellata di CO_2 . Le dimensioni economiche di tale filiera in Italia sono, secondo il rapporto di filiera Federbeton del 2020 [12], pari ad un fatturato complessivo di 8500 milioni di euro, 19 milioni di tonnellate prodotte e 32000 addetti. È chiaro l'interesse degli stakeholders (2948 imprese) per trovare soluzioni mirate ad ottenere cementi di qualità pur riducendo le emissioni di gas serra, poiché gli esperti del settore parlano di obiettivi irrealistici e stimano di non poterli raggiungere facilmente entro il 2030. In questo settore, è stato applicato con successo, allo stadio commerciale, il processo di CaO-looping che sfrutta il sistema proposto a base di CaO/ CaCO_3 (TCM1) per la cattura della CO_2 (CCS) uscente dal forno per la produzione del clinker. L'applicazione del CaO-looping per lo storage termochimico non è ancora allo stadio commerciale, ma ne è stata dimostrata la fattibilità, nell'ambito dell'integrazione con un reattore di calcinazione solare (progetto SOCRATCES [13]). Tra gli ulteriori vantaggi, il basso costo e l'elevata reperibilità del CaCO_3 , anche sotto forma di materiale di scarto del settore cementizio stesso (in grado quindi di promuovere un'economia circolare per la valorizzazione degli scarti), fanno sì che tale settore industriale sia tra quelli che potenzialmente possono trarre maggiore beneficio dalla presente linea di attività.

3 Prodotti attesi

Non ci sono prodotti hardware/software attesi.

4 Prodotti sviluppati

Non sono stati sviluppati prodotti hardware/software.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati.

In riferimento al piano di rischio presentato, non ci sono scostamenti tecnici/economici rispetto al preventivo né criticità riscontrate.

6 Sintesi delle attività svolte

È stata indagata in via preliminare la possibilità di impiegare due diversi TCM, basati su CaO-Mayenite/ CaCO_3 (TCM1) e su $\text{MnAl}_2\text{O}_4/\text{MnAl}_2\text{O}_{4-\delta}$ (TCM2), in un sistema di storage termochimico operante

ad alta temperatura (600-900°C), composto da un reattore a letto fluidizzato in regime di letto bollente. È stata effettuata la sintesi di una quantità significativa di TCM1, pari a 10 grammi (KP1), usato come riferimento per individuare il diametro medio ottimale delle particelle di solido nelle prove sperimentali di fluidizzazione a temperatura ambiente. Le particelle con diametro maggiore di 180 μm sono risultate idonee per evitare i fenomeni di fuoriuscita delle particelle solide e di frammentazione. Una stima della densità di accumulo di energia dei due TCM è stata effettuata (KPI2). È stato sviluppato un modello di calcolo per ricavare le specifiche fondamentali del reattore, pari a HxD:52x4cm. È stato definito lo schema di processo del circuito sperimentale con TRL 3-4 (KPI3).

7 Dettaglio delle attività svolte

Nel precedente studio, finalizzato nel PTR 2019-21 (WP2 LA2.10, LA2.3 e LA2.18), l'obiettivo era di selezionare sistemi reattivi efficaci come materiali per l'accumulo termochimico (TCM) ad alta temperatura, partendo da schemi di sintesi semplificati, poco costosi e impiegando materiali facilmente reperibili e non tossici. Si è giunti alla selezione di due sistemi reattivi basati su: CaO-Mayenite/CaCO₃ e MnAl₂O₄/MnAl₂O_{4-δ}. Entrambi hanno dimostrato proprietà termiche e resistenza ai cicli di carica/scarica idonei per essere utilizzati in un reattore al letto fisso. In particolare, le proprietà del TCM1 sono state maggiormente approfondite: il materiale ha mostrato una buona tendenza alla granulazione e le sue proprietà termiche sono state testate in un circuito test-rig comprendente un reattore a letto fisso. Il materiale ed i test condotti hanno dimostrato risultati in linea con i risultati ottenuti da altri sistemi che impiegano CaO, ma sono state riscontrate alcune criticità, principalmente riconducibili a vari fattori, tra cui: i) possibile formazione di percorsi preferenziali all'interno del letto, con la riduzione della superficie di materiale effettivamente esposta al flusso di gas; ii) trasferimento e trasporto del calore nel letto impaccato poco efficiente iii) dispersione del calore del gas uscente legate ad una coibentazione poco efficace.

L'obiettivo principale della presente linea di attività è lo sviluppo di un sistema di accumulo ad alta temperatura facendo avvenire la reazione termochimica in un reattore a letto fluidizzato. In particolare, si è proceduto alla definizione delle specifiche ottimali dei due sistemi TCM selezionati, al fine di garantire uno scambio di materia e di calore ottimale con il fluido termovettore HTF all'interno del circuito test-rig comprendente il reattore a letto fluidizzato.

7.1 Materiali e metodi

7.1.1 Preparazione delle polveri aggregate a base di CaO-Mayenite/CaCO₃ di varie dimensioni: prove di fluidizzazione a temperatura ambiente in un reattore in vetro borosilicato

Le polveri fini di ossido di calcio disperso in una matrice inerte di Mayenite sono state ottenute seguendo il metodo di sintesi per via umida sviluppato in precedenza (PTR2019-21 [1]), ma è stato ulteriormente semplificato impiegando acqua pura come solvente. La sintesi prevede due steps: nel primo la sintesi della Mayenite, nel secondo il mixing per via umida del CaO e della Mayenite, in rapporto pari a 75/25 (% w/w) e la calcinazione a 1000°C in aria. La Mayenite è stata ottenuta per via umida [1].

Le polveri ottenute sono state aggregate e sono stati preparati 3 batch con dimensione media delle particelle comprese nei seguenti intervalli: 100-250, 180-250 e 250-500 μm.

Il set-up per la realizzazione delle prove di fluidizzazione a temperatura ambiente è costituito da un reattore cilindrico in borosilicato (30x60mm), dotato di un setto poroso in vetro sinterizzato, posto alla base del reattore, che funge da distributore per il gas (aria) insufflato dal basso con una portata variabile fino a 10NL/min, in condizioni operative analoghe al set-up sperimentale in acciaio previsto per il test-rig finale.

7.1.2 Caratterizzazione in termobilancia (TGA)

I test di conversione del TCM1 sono stati effettuati sottoponendo i campioni a cicli ripetuti di riscaldamento/raffreddamento in termobilancia, in cui viene registrata la variazione di peso del campione

durante le fasi reattive. È stata utilizzata una termobilancia TGA/DSC1 Mettler Toledo equipaggiata con flussimetri Bronkhorst per il settaggio delle portate di gas in ingresso. In ciascuna prova il campione è stato pretrattato a 900°C in flusso di azoto per un'ora, direttamente in termobilancia, al fine di ottenere un materiale perfettamente disidratato e privato della CO₂ atmosferica. I cicli di carica termica (rilascio della CO₂)/scarica termica (assorbimento della CO₂) sono stati eseguiti secondo le seguenti modalità:

- Carbonatazione: durata pari a 20 minuti, temperatura 700°C, flusso di CO₂
- Calcinazione: durata pari a 10 minuti, temperatura 900°C, flusso di N₂

La conversione della reazione di carbonatazione è stata calcolata secondo la formula seguente:

$$XCaO \text{ conversion} = \frac{(m_{\text{carbonated}} - m_{\text{dry}}) \cdot PM_{CaO} \cdot 100}{m_{\text{dry}} \cdot x_{CaO} \cdot PM_{CO_2}}$$

- $m_{\text{carbonated}}$, massa del campione al termine della carbonatazione
- x_{CaO} , percentuale in peso di CaO nel campione
- m_{dry} , massa del campione a seguito del trattamento in TGA a 900°C per 60 minuti in flusso di azoto
- PM_{CO_2} , peso molecolare di CO₂

7.1.3 Stima della densità di accumulo di energia.

Il calore in gioco nel corso della reazione è stato determinato sperimentalmente nella suddetta TGA/DSC1 in cui viene registrato il flusso di calore HF (heat flux) al variare del tempo durante la reazione esaminata. Per il TCM1 la reazione viene fatta avvenire ad una temperatura fissata T fix, pari a 700°C. Per il TCM2 la reazione viene fatta avvenire tra 50°C e 850°C. Il calore di processo ottenuto corrisponde al valore dell'integrale dell'area sottostante la curva del flusso di calore registrato.

$$Q_r = \int_{t_0}^{t_f} HF(t) dt$$

La densità delle polveri, necessaria per progettare i reattori a letto fluidizzato è stata determinata da [14] per un materiale molto simile a TCM1 inclusa anche la porosità intra-particellare (67,1%): 890 kg/m.

La densità di accumulo di energia Sd, intesa come energia rilasciata "efficace" per unità di volume del materiale, è stata determinata sperimentalmente misurando la quantità di calore in gioco durante la reazione. La densità di accumulo di energia può essere pertanto calcolata attraverso la seguente relazione:

$$Sd = \rho \cdot Q_r$$

dove :

Q_r , è il calore di processo in gioco (kJ/g)

ρ , è la densità del materiale includendo la porosità intra particellare (g/cm³)

7.2 Risultati

7.2.1 Sintesi di polveri di carbonato di calcio supportato su Mayenite e selezione della frazione di polveri aventi dimensione opportuna per l'impiego in un reattore a letto fluidizzato.

La sintesi di 10 g di materiale (KP1) è stata effettuata secondo il metodo descritto nel §7.1.1, come si vede dall'immagine di Figura 2. Per la selezione delle polveri di diametro opportuno, si è proceduto alla preparazione di tre set di campioni di polveri aggregate con un diametro medio delle particelle compreso in un range di: 100-250, 180-250 e 250-500 μm. Su tali campioni, sono state effettuate delle prove preliminari di fluidizzazione a temperatura ambiente in un reattore cilindrico trasparente. Si riportano in Figura 3 le immagini relative alla fluidizzazione per una massa caricata pari a 10 grammi, al variare del flusso di aria, per i 3 set di campioni. Si può notare dalla Figura 3 a) e b) che il campione 100-250 μm ha dato luogo ad una fuoriuscita delle polveri fuori dal reattore (fenomeno di elutriazione), con una perdita di massa pari a circa il 20%.



Figura 2. Preparazione di 10 grammi di materiale TCM1 (KP1)

Per questo motivo, questa dimensione media delle particelle non è stata ritenuta idonea. In Figura 3 c) e d) sono raffigurate le polveri di diametro compreso tra 180-250 μm prima e dopo la fluidizzazione. In Figura 3 e) ed f) analogamente a quanto sopra per le polveri con diametro compreso tra 250-500 μm . In entrambi i casi non si osservano fenomeni di fuoriuscita delle polveri dal reattore. È stata inoltre indagata la proprietà di resistenza alla frammentazione, mediante una stima della dimensione media dei granuli prima e dopo la prova di fluidizzazione. Si riportano alcune immagini SEM (Figura 4 e Figura 5) con l'analisi dimensionale delle polveri prima e dopo le prove di fluidizzazione, sia per le polveri da 180-250 che per 250-500 μm . Il valore della dimensione media del campione è stato espresso come media ottenuta su 20 repliche (1 misura per ogni granulo) e deviazione standard. Dall'analisi della varianza, si può dire che non ci sono differenze significative tra le due medie, come riportato in Tabella 4. Si conclude che i granuli a temperatura ambiente hanno una buona resistenza alla frammentazione durante le prove di fluidizzazione a temperatura ambiente.

Tabella 4. Valori medi e deviazione standard della dimensione dei granuli prima e dopo la prova di fluidizzazione

Diametro granuli (μm)	prima	Dopo
180-250	234 \pm 28.2	213 \pm 28.7
250-500	469 \pm 49.5	497 \pm 16.6

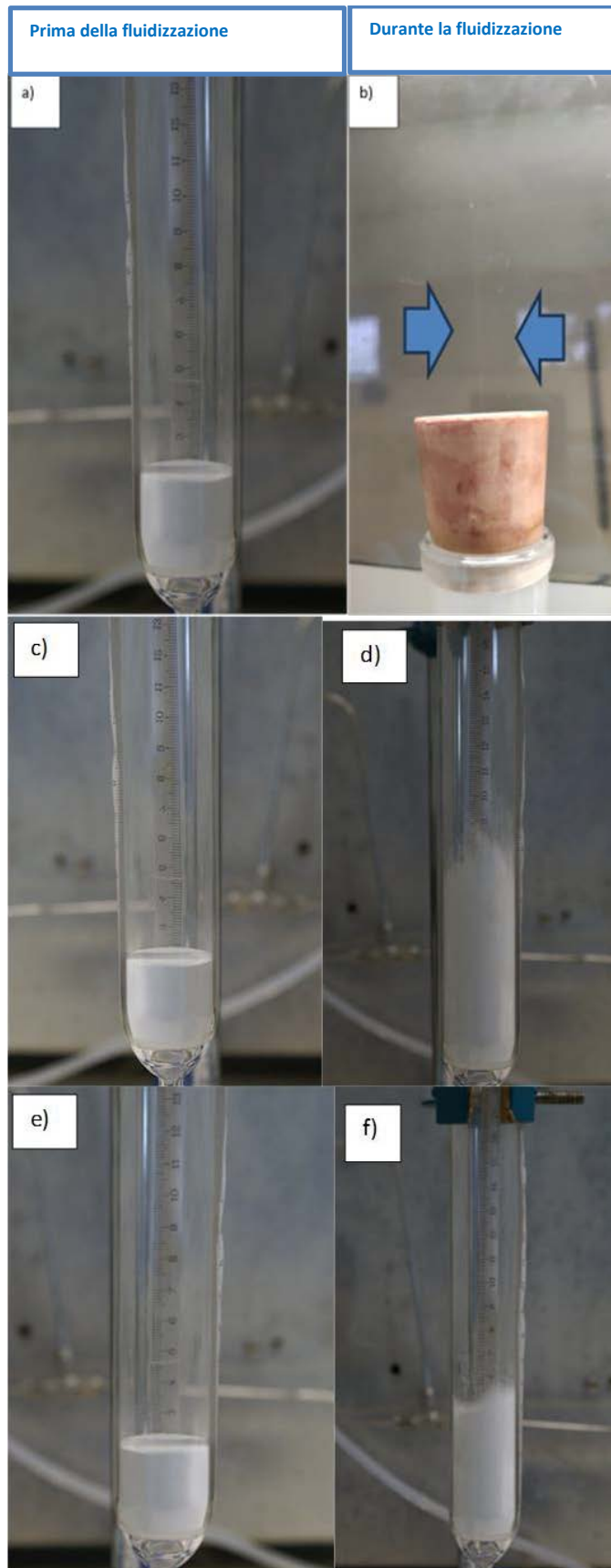


Figura 3. Particolare del reattore in vetro per le prove di fluidizzazione a temperatura ambiente per il TCM1 con diametro medio (in μm): 100-250 a) b) ; 180-250 c) d); 250-500 d) f)

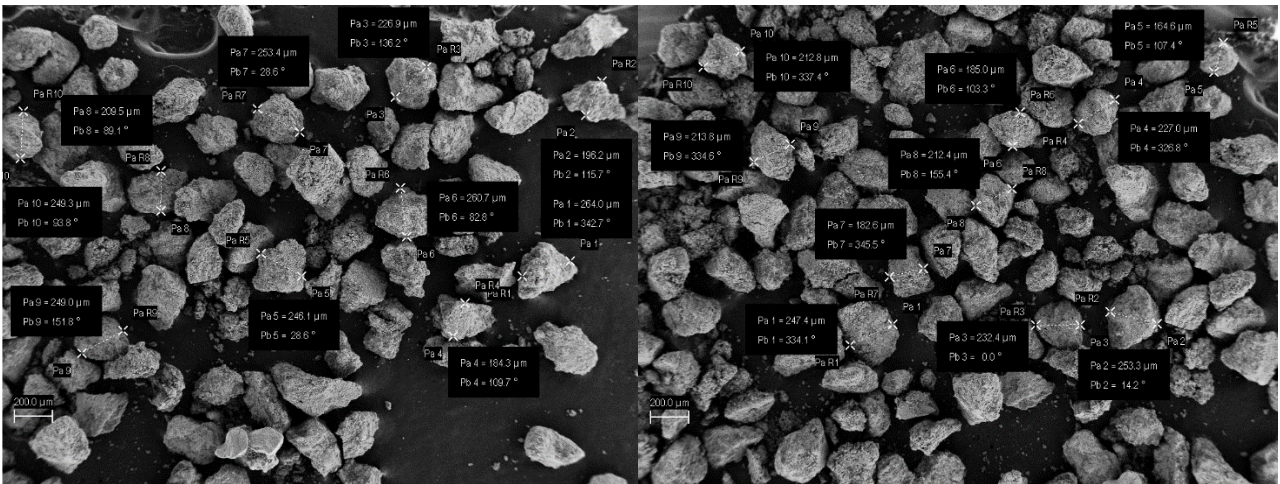


Figura 4. Immagini al SEM della dimensione dei granuli prima (sinistra) e dopo (destra) la prova di fluidizzazione per particelle di diametro medio 180-250 μm .

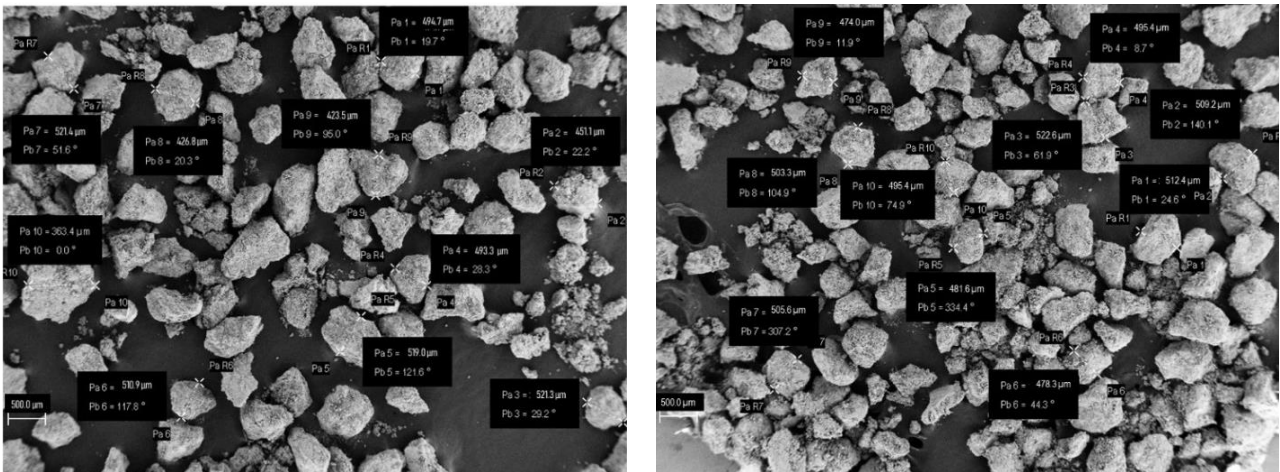


Figura 5. Immagini al SEM della dimensione dei granuli prima (sinistra) e dopo (destra) la prova di fluidizzazione per particelle di diametro medio 250-500 μm .

7.2.2 Effetto delle dimensioni medie delle polveri aggregate sulla resa teorica di reazione per il sistema CaO/CaCO_3 (TCM1)

Sui campioni selezionati a seguito del precedente screening, ossia le polveri con una distribuzione del diametro medio delle particelle comprese tra 180-250 e 250-500 μm , sono stati eseguiti 10 cicli di scarica/carica, i cui andamenti sono riportati nel grafico di Figura 6. È possibile notare il tipico andamento in due step della reazione di carbonatazione. La reazione avviene velocemente in una prima fase (*fast step reaction*), in cui si ha la reazione diretta tra la fase attiva CaO e la CO_2 e si ottiene la maggior parte dell'assorbimento della CO_2 e del rilascio del calore. Durante la fase successiva (*slow step reaction*), la carbonatazione rallenta a causa della formazione di strati barriera di CaCO_3 e la velocità di reazione risulta controllata dalla diffusione del gas nel solido piuttosto che dalla cinetica intrinseca. Dalla figura 5 si osserva che per le particelle con diametro medio compreso tra 180-250 μm , la conversione della reazione di carbonatazione, a 700°C, è sempre maggiore rispetto alle particelle di 250-500 μm . In Tabella 5 sono riportate la conversione raggiunta alla fine dello step di carbonatazione e la conversione nel punto di transizione tra i steps (valori relativi al 10° ciclo).

Tabella 5. Valori della conversione della reazione di carbonatazione per il TCM1

Diametro medio granuli (μm)	conversione raggiunta al punto di transizione (al 10° ciclo, % mol/mol)	conversione raggiunta a fine carbonatazione (al 10° ciclo, % mol/mol)
180-250	65	68
250-500	58	60

La resistenza al ciclaggio è simile per entrambi i campioni, pari a 78% e 70%mol/mol al primo ciclo e pari a 68% e 60% mol/mol al decimo ciclo e non sembra influenzata dalla dimensione dei granuli.

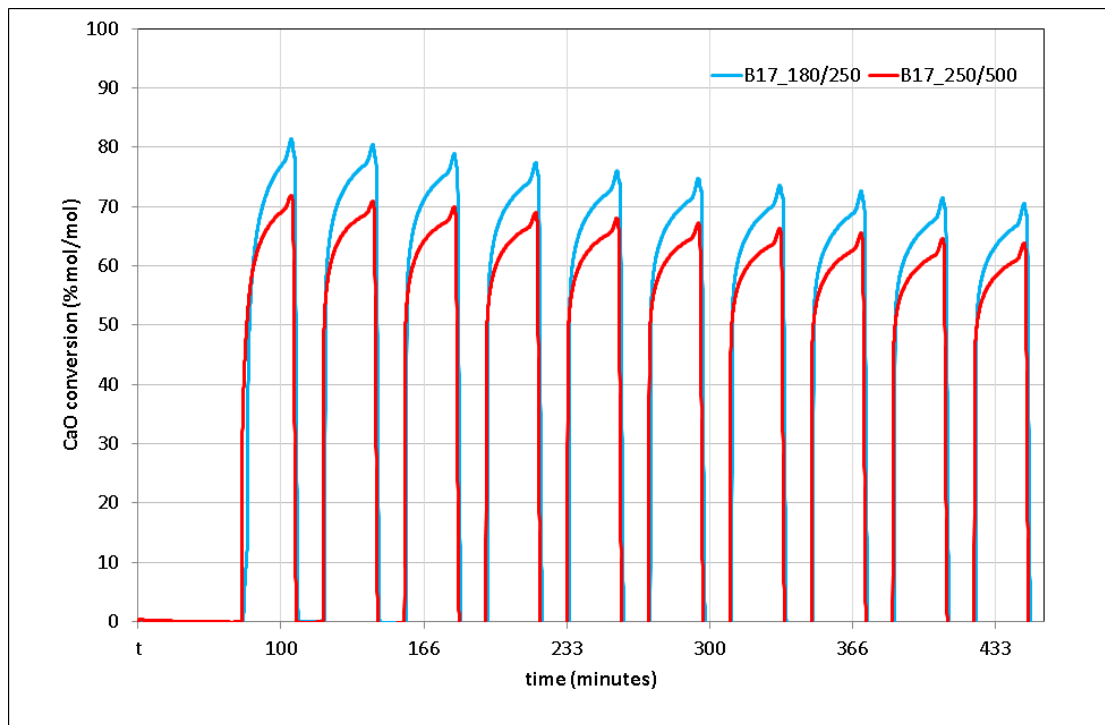


Figura 6. Andamento della conversione X_{CaO} in funzione del tempo per 10 cicli a 700°C

Questi risultati sono in accordo con i risultati della letteratura [15-16-17], in cui si ha che la dimensione media delle particelle è inversamente proporzionale alla rapidità di diffusione del gas nelle particelle, per cui la velocità di reazione è maggiore per le particelle più piccole. Il valore della conversione è inoltre influenzato anche dall'area superficiale totale, che nel caso delle particelle con diametro inferiore, risulta maggiore.

7.2.3 definizione delle specifiche di un reattore a letto fluido in scala di laboratorio per i due sistemi

È stato progettato un circuito sperimentale in Inconel 625, destinato al testing di sistemi reattivi gas-solido ad alta temperatura (fino a 900°C) e a pressione superiore a quella atmosferica ($P < 5 \text{ atm}$) al fine di caratterizzare le prestazioni dei sistemi termochimici in esame in condizioni operative realistiche, sia in termini di temperatura e pressione, che di trasporto di materia e di calore. Il circuito, principalmente costituito da un reattore a letto fluidizzato, potrà essere applicato per la validazione dei modelli teorici implementati nell'ambito del PTR2022-24 ai fini dell'analisi di dettaglio delle fasi di carica e scarica termica in reattori ottimizzati dal punto di vista dello scambio termico e di materia.

Il reattore è costituito da un corpo cilindrico centrale, della lunghezza di 52 cm, dotato di un distributore poroso fissato sulla base inferiore per la fluidizzazione delle particelle. Il reattore è riscaldato esternamente attraverso resistenze elettriche immerse in gusci ceramici (Figura 7) ed è provvisto di una serie di termocoppie passanti distribuite sull'asse longitudinale del cilindro per la registrazione della temperatura interna poste a diverse altezze. Il controllo della potenza erogata dalle resistenze si basa sulla lettura della temperatura esterna del reattore, e più precisamente della temperatura della parete interna del guscio ceramico, garantendo al sistema una modalità di funzionamento pressoché isoterma. Il reattore è preceduto da un sistema di pre-riscaldamento costituito dalla stessa tubazione di adduzione del gas in ingresso, avvolta a spirale (diametro di 7 cm) per aumentarne il tempo di residenza, e da una sezione di guscio ceramico scaldante, con gestione autonoma della potenza elettrica dissipata e della temperatura di set-point.

Si descrive più in dettaglio lo schema di processo del circuito di Figura 1, in cui si evidenziano i principali componenti dell'apparato sperimentale: linee di adduzione dei gas (azoto, aria, CO₂), mixer dei gas, sistema di pre-riscaldamento delle miscele di gas attraverso gusci ceramici, reattore a letto fluidizzato dotato di un ulteriore forno ceramico, sistema di filtrazione dei gas in uscita dal reattore per la separazione di eventuale particolato trascinato via dall'ambiente di reazione, sistema di raffreddamento dei gas in uscita, rilevatori in linea della portata di gas del tipo Coriolis, sistema di controllo della pressione nel reattore, rilevatori di temperatura lungo il circuito, sistema di controllo della temperatura del reattore, valvole di sfiato. Tutto il circuito è provvisto di elementi di isolamento termico.

Il raffreddamento del gas a valle del reattore è funzionale alla protezione della valvola di regolazione della pressione dalle elevate temperature del reattore.

In maggior dettaglio, per la misurazione e controllo dei parametri operativi, il sistema è dotato dei seguenti elementi:

- Regolatori/misuratori di portata per gas (5-50 NL/min, Pmax 64 bar)
- Regolatore/misuratore di pressione (Pmax 64 bar)
- Misuratore di pressione (0-10 bar)
- Misuratori di portata massica (ad effetto Coriolis, Pmax 100 bar, T 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

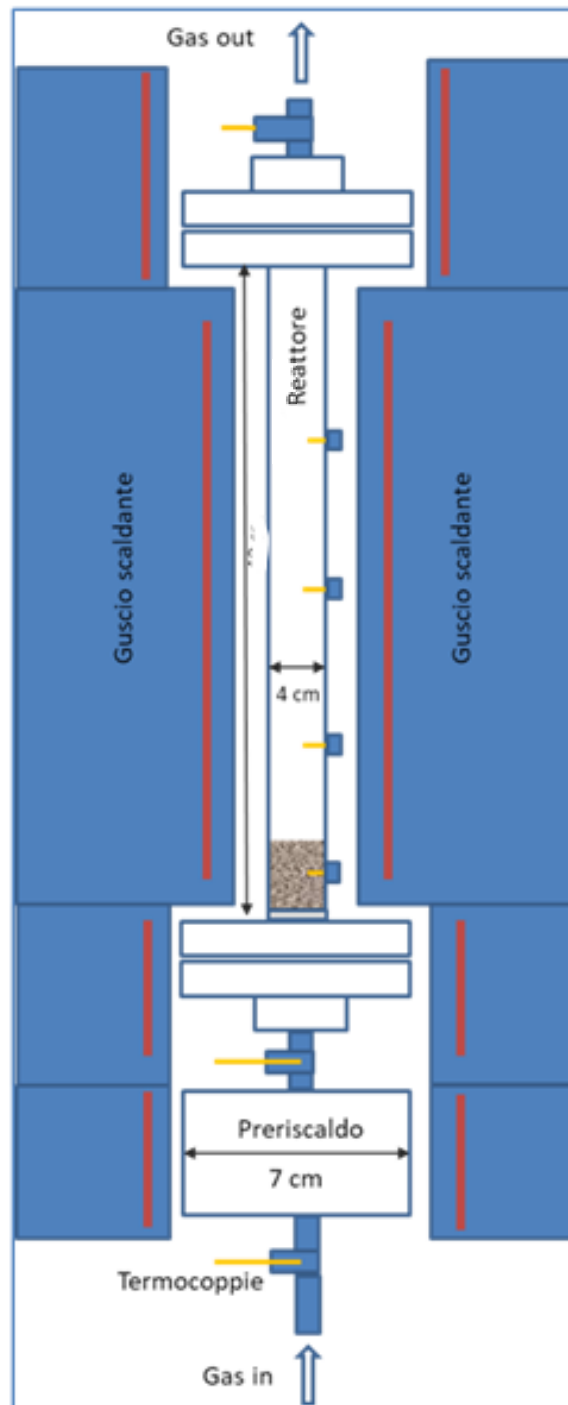


Figura 7. Schema di principio del reattore fluidizzato in Inconel 625.

7.2.4 stima teorica preliminare della densità energetica di accumulo per i due TCM

La densità energetica volumetrica è stata stimata determinando i contributi del calore di processo dei materiali TCM1 e TCM2 mediante misura diretta del flusso di calore associato alla reazione, e della densità apparente. Si riporta in Figura 8 il grafico relativo al TCM1. Per il TCM2 si fa riferimento al valore di 103J/g [1]. I valori ottenuti in Tabella 2 sono relativi alla configurazione del reattore a letto fluidizzato.

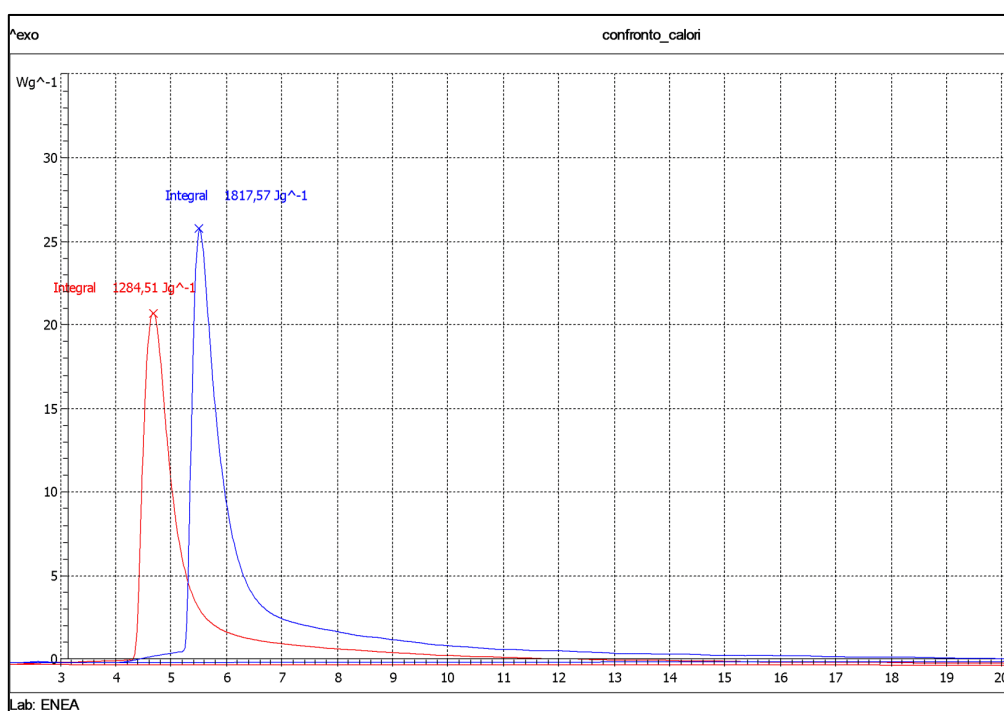


Figura 8. Valori dei calori di processo per il TCM1 per le particelle di diametro compreso tra 180-250 μm (curva blu) e 250-500 μm (curva rossa), a 700°C.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze.

9 Pubblicazioni scientifiche

9.1 Articoli pubblicati

Mayenite-supported CaO for thermochemical storage applications: Ageing time effect over conversion

Lanchi M., Spadoni A., Sau S., Tizzoni A.C., Varsano F., Corsaro N., Turchetti L., Liberatore R., De Girolamo Del Mauro A., Delise T., Mansi E., Murmura M.A., Annesini M.C.

Publicato su: AIP Conference Proceedings 2445, 160009 (2022); <https://doi.org/10.1063/5.0085760>

I sistemi di accumulo termochimico (TCS) stanno guadagnando un crescente interesse nel campo dell'energia termica a lungo termine accumulo di energia, grazie alla loro potenziale applicabilità nella tecnologia dell'energia solare concentrata per aumentare la flessibilità nella generazione elettrica, e in diversi settori energetici operanti a temperature medio/alte, tra cui quello industriale, per ottimizzare il recupero e l'accumulo del calore. Per quanto riguarda le applicazioni ad alta temperatura (HT), la ricerca è attualmente focalizzata sia su quelli a base di ossidi e idrossidi che su quelli a base di carbonati. Questi ultimi lo sono stati principalmente proposto in letteratura come sistema CaO/CaCO₃, inizialmente applicato alle tecnologie di cattura della CO₂. Tuttavia, per superare la limitazione intrinseca della ciclabilità osservata per la dolomite e il calcare naturali, sono stati utilizzati assorbenti sintetici recentemente sviluppati, come l'ossido di calcio supportato su Mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃), anch'esso studiato da ENEA, mostrando una durabilità significativa. Nonostante una cinetica di reazione rapida e un elevato grado di conversione (fino all'80-90% in lunghe condizioni isoterme), sia nelle fasi di carbonatazione che di calcinazione, questo materiale ha mostrato interazione con l'aria umidità e CO₂ ambientale, influenzando la riproducibilità dei test. L'obiettivo del presente lavoro è valutare la stabilità dell'aria ambiente del sistema CaO/Mayenite, per verificare la necessità di processi di pretrattamento. Per questo scopo, la polvere di CaO/Mayenite è stata

sintetizzata, caratterizzata morfologicamente e testata termogravimetricamente a diversi livelli di stagionatura, ovvero 30 giorni e 60 giorni. La campagna sperimentale conferma notevolmente la conversione della carbonatazione migliora dopo 30 giorni di esposizione all'aria ambiente, mentre rimane invariata per i successivi tempi di invecchiamento in conseguenza di stabilizzazione delle proprietà del materiale. Questo risultato indica che è sufficiente un'esposizione iniziale all'aria di circa 1 mese garantiscono una sostanziale riproducibilità delle prestazioni del materiale e non sono necessari pretrattamenti ad alto consumo energetico per stabilizzare la risposta del materiale.

10 Eventi di disseminazione

10.1 IEA ES TCP

10.1.1 Energy Storage Technology Collaboration Platform – ExCO93

IEA Energy Storage (ES) è uno dei Technology Collaboration Programs (TCP) all'interno dell'International Energy Agency (IEA). Attualmente al TCP-ES partecipano attivamente 21 paesi e 2 sponsor. I paesi rappresentati sono: Austria, Belgio, Canada, Cina, Repubblica Ceca, Danimarca, Finlandia, Francia, Germania, Israele, Italia, Giappone, Norvegia, Slovenia, Sud Corea, Olanda, Svezia, Turchia, Regno Unito, Stati Uniti e Svizzera.

Gli sponsor sono la Spagna, tramite il CIC EnergiGUNE e la BVS, che ha sede in Germania.

Il principale fine di IEA-ES è quello di facilitare la ricerca, lo sviluppo, l'implementazione e l'integrazione di tecnologie di immagazzinamento dell'energia, quali l'accumulo di energia elettrica, l'accumulo di energia termica, l'accumulo di energia distribuita e l'accumulo di energia geotermica.

Tipicamente si tengono riunioni semestrali tra i vari delegati e/o alternate (alt) nazionali, organizzate in posti diversi dai partner partecipanti.

L'ENEA ha organizzato e partecipato al 93° meeting con il delegato italiano, ing. Raffaele Liberatore e l'alt delegate dr.ssa Margherita Moreno. Il meeting si è svolto al CR Casaccia, dopo una giornata (17 maggio) di visita presso le facilities ENEA riguardanti l'accumulo di energia, durante la quale sono state spiegate ai delegati le ricerche ed i prototipi presenti inerenti all'accumulo di energia e quindi le ricerche finanziate con il presente PTR nell'ambito del progetto 1.2, compresi quelli relativi all'accumulo termochimico, con accurata presentazione delle attività in essere.

In Tabella 6 sono mostrati luogo, periodo, tipologia, numero indicativo e tipologia di partecipanti.

Tabella 6. ExCO93 18-19 maggio 2022

Titolo	IEA ES TCP Executive Committee Meeting (XC93)
Luogo	Roma in presenza e web meeting in remoto
Periodo	18/05/2022 – 19/05/2022
Tipologia	Executive Committee meeting
Numero indicativo partecipanti	41
Tipologia partecipanti	Esperti del settore

10.1.2 Energy Storage Technology Collaboration Platform – ExCO95

L'ENEA ha partecipato al 95° meeting con il delegato italiano, ing. Raffaele Liberatore. Il meeting si è svolto a Vienna (Austria), ma è stato trasmesso anche in remoto per i delegati che non potevano partecipare fisicamente.

Sono stati presentati i Country report di: Finlandia, Israele, Svezia, UK, Italia e Paesi Bassi.

Da rimarcare che per l'Italia, è stato presentato, come progetto strategico il Progetto Integrato 1.2 "Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico", con particolare enfasi per le presenti attività, che hanno riscosso apprezzamento da parte dei delegati.

In Tabella 7 sono mostrati luogo, periodo, tipologia, numero indicativo e tipologia di partecipanti.

Tabella 7. ExCO94 30 maggio-01 giugno 2023

Titolo	IEA ES TCP Executive Commette Meeting (XC95)
Luogo	Web meeting
Periodo	30/05/2023 – 01/06/2023
Tipologia	Executive Commette meeting
Numero indicativo partecipanti	40
Tipologia partecipanti	Esperti del settore

10.2 UniRoma1 22 novembre 2022

Lezioni/seminari Università

L'ing. Raffaele Liberatore (ENEA) in data 22/11/2022 ha tenuto una lezione/seminario di 3 ore in lingua inglese (in modalità "ibrida") nell'ambito del corso Advanced Energy Conversion Systems, corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica, presso la Facoltà di Ingegneria Civile e Industriale, Università La Sapienza di Roma, introducendo le tematiche dell'accumulo termico trattate in questo WP. Tale evento è stato seguito da circa 50 studenti in remoto e 20 in presenza.

11 Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale

Ad oggi, diversi sistemi di accumulo di tipo termochimico operanti ad alta temperatura sono stati sviluppati e studiati in scala banco e in scala pilota: considerata la complessità tecnica del processo, la vera sfida consiste nell'espansione su larga scala della tecnologia. Si riporta di seguito un elenco dello stato dell'arte dei processi con reattori a letto fluidizzato finora indagati su scala significativa (TRL4-5) basati essenzialmente sulle coppie reattive CaO/CaCO₃ (anche detto Ca-Looping); Ca(OH)₂/CaO; Mn₂O₃/Mn₃O₄:

1) progetto SOCRATCES: "Integrazione del calcio-looping solare per accumulo di energia termochimica" Spagna (2018-2020) [13]. Tale progetto, finanziato dal programma di ricerca Horizon 2020 dell'Unione Europea, si è proposto di esplorare la fattibilità dell'integrazione CSP-CaL attraverso la costruzione di un reattore solare a letto fluidizzato a letto circolante, su scala pilota (10kWth) mirato a ridurre i rischi fondamentali della scalabilità della tecnologia, nonché approfondire l'integrazione del processo con i cicli di potenza. Il materiale utilizzato è la roccia calcarea naturale, che ha il vantaggio di avere un costo minimo (10 dollari/tonnellata). I problemi e le criticità legate alla ben nota tendenza del materiale alla disattivazione dovuta al fenomeno di sinterizzazione già dopo i primi cicli di carbonatazione/decarbonatazione sono stati affrontati e in parte risolti ottimizzando le condizioni operative (850°C per la carbonatazione nel reattore solare ad irraggiamento diretto e 700°C per la calcinazione flash in presenza di vapore) e dalla possibilità di fare frequenti spurghi e refill nel carbonatore. Il budget complessivo era di 5 Meuro, con IRC-CNR e POLITO come partners italiani nel consorzio.

2) Progetto TcsPower [18]: "Accumulo termochimico per gli impianti solari a concentrazione", Germania (2011-2015). Tale Progetto, finanziato dal programma di ricerca del 7° Programma quadro dell'Unione Europea, mirava a dimostrare la fattibilità di un sistema di storage termochimico su scala pilota (10 kWth) da integrare in un impianto CSP utilizzando TCM basati sulle coppie reattive Ca(OH)₂/CaO e Mn₂O₃/Mn₃O₄, entrambe con un costo orientativo di 250 dollari/tonnellata. Tali TCM operano rispettivamente a livelli termici diversi: il primo, tra 450-550°C, poteva essere accoppiato con gli impianti

parabolici lineari, mentre il secondo, a temperature maggiori di 680°C poteva essere accoppiato con un ricevitore centrale ad aria. La fase di carica veniva fatta attraverso lo scambio termico sia di tipo diretto che indiretto per mezzo di un HTF, come l'aria stessa o il vapor d'acqua. Il budget complessivo era di 4,5 milioni di euro in cui il DLR era coordinatore.

3) STORreProject; "Accumulo termochimico ad alta temperature mediante reazioni termochimiche reversibili"-France (2012-2016) [19]. Tale Progetto, finanziato dal programma di ricerca e innovazione del 7° programma quadro dell'Unione Europea, aveva come obiettivo principale lo sviluppo di un reattore su scala pilota (10 kWth) utilizzando un TCM basato sul sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ per l'integrazione con impianti solari di tipo CSP. Gli obiettivi salienti erano: 1) Accumulo di calore a medio termine (da 24 ore a pochi giorni) fino a lungo termine stagionale 2) Elevata densità di accumulo (300-500 kWh·m³) 3) Temperature elevate (300-550°C), rappresentative degli impianti CSP di tipo parabolico lineare. Il consorzio è stato coordinato dal CEA, affiancati da partners industriali come ABENGOA e AREVA. Il budget complessivo era di 3Meuro.

Rispetto allo stato dell'arte attuale, l'attività di ricerca proposta risulta innovativa e strategica per la scelta dei materiali proposti come TCM, nonché per la configurazione di scambio termico diretto in controcorrente tra il TCM e HTF in un reattore a letto fluidizzato operante in regime di letto bollente.

Per il TCM1, i punti di forza di tale materiale sono prevalentemente il basso costo del materiale di partenza, uno schema reattivo semplice senza reazioni secondarie indesiderate, nonché l'assenza di tossicità. La validità della reazione CaO/CaCO_3 ai fini dell'accumulo termochimico è stata dimostrata attraverso l'impiego del limestone, sorbente abbondante, poco costoso (0.01 euro/kg) essenzialmente costituito da CaO ma che presenta tuttavia alcuni svantaggi: conversione residua a regime molto bassa (13%) e nota tendenza alla disattivazione per sinterizzazione. Considerate queste criticità, si è ritenuto strategico l'impiego di un sorbente più performante, con una elevata conversione di carbonatazione ma resistente alla sinterizzazione e ai cicli di scarica/carica prolungati: lo studio del materiale CaO-Mayenite/ CaCO_3 proposto risponde dunque a questi criteri e l'applicazione come materiale di accumulo termochimico risulta innovativo. La Mayenite è costituita da un alluminato di calcio, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e funge da spacer per impedire l'accrescimento dei grani di CaO all'aumentare della temperatura nella fase di calcinazione, fenomeno responsabile della disattivazione. Inoltre, benché inerte nei confronti dell'assorbimento della CO_2 , ha verosimilmente dimostrato un ruolo attivo nel favorire la reazione di carbonatazione. Il materiale è stato sintetizzato secondo metodi di sintesi semplificati e meno costosi rispetto ai metodi riportati in letteratura, presentati per la cattura della CO_2 , al fine di rendere più competitivo l'utilizzo di questo materiale nei confronti del limestone, più economico. Da un'analisi precedente dei costi-benefici, mediamente il costo complessivo della Mayenite pari a circa 4 volte il prezzo del vantaggiosissimo limestone (0.01 euro/kg). Inoltre, l'effetto di spacer del la percentuale di Mayenite inserita nel campione è efficace anche in percentuali fino al 8.5% in peso: anche l'aggiunta di questa minima percentuale è risultata idonea per migliorare le prestazioni rispetto al CaO puro. Infine, il materiale ha mostrato un'ottima tendenza all'aggregazione e ciò rende possibile la sua applicazione in reattori a letto fluidizzato, in cui le polveri tal quali risultano di tipo coesivo di classe C e non potrebbero essere usate.

Per quanto riguarda il TCM2, ossia la coppia $\text{MnAl}_2\text{O}_4/\text{MnAl}_2\text{O}_{4-6}$, nonostante una minore conoscenza della reazione al livello di studio in letteratura, il sistema mostra globalmente ottime potenzialità di applicazione come materiale ai fini dell'accumulo termochimico. Tra i principali vantaggi, si può evidenziare la possibilità di utilizzare aria sia come reagente sia come fluido termovettore (HTF), diversamente dai carbonati, in cui il fluido di processo è rappresentato da anidride carbonica pura o CO_2 /aria, che opera in un ciclo chiuso. Inoltre, il materiale, non tossico ha mostrato proprietà morfologiche e meccaniche idonee per l'applicazione in un letto fluidizzato.

12 Riferimenti bibliografici

1. 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

2. Report RdS/PTR2021/260. 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.
3. Report RdS/PTR2021/266. Caratterizzazione sperimentale dei sistemi termochimici per l'accumulo di calore in condizioni reali di pressione e temperatura e selezione del processo di sintesi ottimale. A. Spadoni, M. Lanchi, S. Sau, A. C. Tizzoni, N. Corsaro, R. Liberatore, L. Turchetti, F. Varsano, G. Giorgi, G. Napoli, R. Siviero
4. Morabito T., Sau S., Tizzoni A.C., Spadoni A., Capocelli M., Corsaro N., D'Ottavi C., Licocchia S., Delise T. Chemical CSP storage system based on a manganese aluminium spinel (2020) *Solar Energy*, 197, pp. 462 - 471, DOI: 10.1016/j.solener.2020.01.007]
5. Geldart, D. (1973). "Types of gas fluidisation". *Powder Technology*.7 (5): 285–292.[https://doi:10.1016/0032-5910\(73\)80037-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(73)80037-3)].
6. Report RdS_PTR 22-24_PR 1.2_LA4.16_095. S. Licocchia, C. D'Ottavi. Studio di metodi di sintesi ottimizzati e caratteristiche morfologiche e termofisiche dei sistemi termochimici basati su ossidi misti.
7. Pardo P, Deydier A, Anxionnaz-Minvielle Z, Rougé S, Cabassud M, Cognet P. A review on high temperature thermochemical heat energy storage. *Renew Sustain. Energy Rev* 2014; 32:591–610.
8. Delise, T.; Sau, S.; Tizzoni, A.C.; Spadoni, A.; Corsaro, N.; Liberatore, R.; Morabito, T.; Mansi, E. Performance of an Indirect Packed Bed Reactor for Chemical Energy Storage. *Materials* 2021, 14, 5149. <https://doi.org/10.3390/ma14185149>].
9. Levenspiel O. Chemical reaction engineering. Industrial and Engineering Chemistry Research. 1999.
10. Perry RH, Green DW. Perry's chemical engineers' handbook. McGraw-Hill; 2008.
11. R. Salgado-Pizarro, A. Calderon, A. Svobodova-Sedlackova, A. I Fernandez, C. Barreneche "The relevance of thermochemical energy storage in the last two decades: The analysis of research evolution" *Journal of Energy Storage* 51(2022)104377
12. <https://www.federbeton.it/News/Notizie-da-Federbeton/pubblicato-il-rapporto-di-filiera-federbeton-riferito-al-2020>
13. <https://socratces.eu/>
14. Martinez and al. Performance and operating limits of a sorbent-catalyst system for sorption-enhanced reforming (SER) in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Science* 205 94–105. (2019).
15. S.K Bathia, D.D Perlmutter "Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction" *Aiche Journal* , 29, 79, 1983
16. Abanades, J. C. The Maximum Capture Efficiency of CO₂ using a Carbonation-Calcination Cycle of CaO/CaCO₃. *Chem. Eng. J.* 2002, 90, 303
17. P. Sun, J. R. Grace, C. J. Lim, E. J. Anthony "The Effect of CaO Sintering on Cyclic CO₂ Capture in Energy Systems" *AIChE Journal* ,2007 Vol. 53, No. 9, p 2432-2442
18. <https://cordis.europa.eu/project/id/282889>
19. <https://cordis.europa.eu/project/id/282677>