

# Ricerca di Sistema elettrico



Preparazione di polveri dei sistemi termochimici in esame e loro caratterizzazione su un dispositivo sperimentale rappresentativo del funzionamento di reattori a letto fluidizzato

(deliverable della LA 4.8: Valutazione sperimentale delle prestazioni dei sistemi termochimici ad alta temperatura in reattore a letto fluidizzato).

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



Preparazione di polveri dei sistemi termochimici in esame e loro caratterizzazione su un dispositivo sperimentale rappresentativo del funzionamento di reattori a letto fluidizzato

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

Giugno 2024

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: Tema di ricerca 1.2 – Progetto integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico.

Linea di attività: LA 4.8

Responsabile del Progetto: Vincenzo Antonucci, CNR.

Responsabile per ENEA del Progetto: Margherita Moreno, ENEA.

Responsabile del Work Package: Raffaele Liberatore, ENEA.

Responsabile Linea di Attività: Michela Lanchi, ENEA

Mese inizio previsto: gennaio 2023 (M13)

Mese inizio effettivo: gennaio 2023 (M13)

Mese fine previsto: dicembre 2024 (M36)

Mese fine effettivo: dicembre 2024 (M36)

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte



## Indice

1	Risultati attesi.....	6
1.1	Acquisizione del dispositivo sperimentale su scala laboratorio. ....	7
1.2	Preparazione delle polveri di dimensioni ottimali per la fluidizzazione nel reattore per i sistemi a base di CaO-Mayenite /CaCO <sub>3</sub> e a base di ossidi misti. ....	7
1.3	Caratterizzazione in termobilancia dei cicli di carica e scarica per i due sistemi reattivi a diverse temperature e pressioni parziali.....	7
1.4	Assemblaggio e collaudo del circuito sperimentale comprendente il reattore a letto fluidizzato (RLF). ....	7
1.5	Individuazione delle condizioni ottimali di fluidizzazione.....	7
1.6	Determinazione delle condizioni operative ottimali di carica e scarica termica ai fini dell'incremento della resa di reazione dei due sistemi in esame (e conseguentemente della densità di accumulo termico). ....	8
1.7	Valutazione della stabilità chimica delle polveri ottenute al ciclaggio attraverso la post-caratterizzazione in termobilancia.....	8
1.8	Elenco degli indicatori chiave .....	8
2	Risultati ottenuti.....	9
2.1	Acquisizione del dispositivo sperimentale su scala laboratorio. ....	9
2.2	Preparazione delle polveri di dimensioni ottimali per la fluidizzazione nel reattore per i sistemi a base di CaO-Mayenite /CaCO <sub>3</sub> e a base di ossidi misti. ....	11
2.3	Caratterizzazione in termobilancia dei cicli di carica e scarica per i due sistemi reattivi a diverse temperature e pressioni parziali.....	11
2.4	Assemblaggio e collaudo del circuito sperimentale comprendente il reattore a letto fluidizzato (RLF). ....	12
2.5	Individuazione delle condizioni ottimali di fluidizzazione.....	12
2.6	Determinazione delle condizioni operative ottimali di carica e scarica termica ai fini dell'incremento della resa di reazione dei due sistemi in esame (e conseguentemente della densità di accumulo termico). ....	14
2.7	Valutazione della stabilità chimica delle polveri ottenute al ciclaggio attraverso la post-caratterizzazione in termobilancia.....	16
2.8	Beneficio per il sistema elettrico .....	18
3	Prodotti attesi. ....	20
4	Prodotti ottenuti.....	20
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	20
6	Sintesi delle attività svolte .....	20
7	Dettaglio delle attività svolte.....	20
7.1	Materiali e metodi. ....	21

7.1.1	Metodi di preparazione e caratterizzazione dei TCM granulati testati nel reattore.	21
7.1.2	Prove nel reattore a letto fluido nel circuito di prova. ....	21
7.2	Risultati sistema CaO/CaCO <sub>3</sub> (TCM1) .....	22
7.3	Risultati sistema MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /MnAl <sub>2</sub> O <sub>4-δ</sub> (TCM2) .....	30
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	31
9	Pubblicazioni scientifiche .....	31
10	Eventi di disseminazione .....	32
11	Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale.....	32
12	Riferimenti .....	33

## Indice delle figure

Figura 1. Particolare dei componenti del reattore a letto fluidizzato e del sistema di riscaldamento.....	10
Figura 2. schema di assemblaggio del test rig.....	13
Figura 3, Particolare del test-rig completamente assemblato e funzionante. ....	13
Figura 4. Andamento delle perdite di carico del letto in funzione della velocità superficiale per il TCM1. ....	14
Figura 5. Andamento delle perdite di carico del letto in funzione della velocità superficiale per il TCM2.....	14
Figura 6. Analisi termo-gravimetrica del TCM1 fresco (in rosso) ed esausto (in blu) per 10 cicli di scarica/carica a 700°C /850°C alternando CO <sub>2</sub> pura e azoto.....	18
Figura 7 Analisi termo-gravimetrica del TCM2 fresco per 3 cicli di carica/scarica a 450°C /850° C (a sinistra) ed esausto per 10 cicli di scarica/carica a 450°C/850° C (a destra) .....	18
Figura 8. Particolare del granulatore spray-dry .....	21
Figura 9. Immagine del reattore e schema del posizionamento delle termocoppie. Stima dell'altezza di Ho, Hd e HI per i 2 TCM.....	22
Figura 10. Analisi in TGA di 5 cicli di scarica/carica a 600,700 e 800°C .....	24
Figura 11. Andamento del profilo di temperatura delle termocoppie Tc6, TC2, Tc3, Tc4, Tc5 e Tc6 per la prova P1.....	25
Figura 12. Rappresentazione schematica del reattore (A), particolari della flangia alta con il disco poroso (B), del reattore aperto (C) e del materiale compattato sotto al disco poroso (D). ....	26
Figura 13. Andamento del profilo di temperatura delle termocoppie Tc6, TC2, Tc3, Tc4, Tc5 e Tc6 per la replica della prova P1. ....	26
Figura 14. Andamento della temperatura del letto in funzione del tempo per tre diversi valori di velocità superficiali .....	27
Figura 15. Andamento della temperatura del letto in funzione del tempo a 600°C per diverse concentrazioni di CO <sub>2</sub> .....	28
Figura 16. Andamento della temperatura del letto (Tc3) in funzione del tempo a 700°C per diverse concentrazioni di CO <sub>2</sub> .....	28
Figura 17. Andamento della temperatura del letto in funzione del tempo a 800°C per P6, P14 e P12. ....	28
Figura 18. Andamento della temperatura del letto in funzione del tempo a 600°C-700 e 800°C, CO <sub>2</sub> = 30%vol/vol.....	29
Figura 19. Andamento della temperatura del letto in funzione del tempo a 600°C-700 e 800°C e Ptot=4 bar, CO <sub>2</sub> = 50%vol/vol.....	29
Figura 20. Andamento della temperatura del letto in funzione del tempo a 600°C-700 e 800°C, CO <sub>2</sub> =70%vol/vol.....	29
Figura 21. Analisi termo-gravimetrica a 450,550 e 650°C.....	30

Figura 22. Andamento del profilo delle termocoppie nella fase di ossidazione e dell'andamento della portata in uscita dal reattore per la prova T3 e T4. ....31

## Indice delle tabelle

Tabella 1. Proprietà dei TCM testati in termobilancia e nel reattore FB-BB .....	11
Tabella 2. Condizioni di analisi in TGA e risultati.....	12
Tabella 3. Sampling chart delle prove effettuate per il TCM1 e risultati. ....	15
Tabella 4. Confronto delle prestazioni del reattore nelle configurazioni di letto fisso e letto fluidizzato.....	15
Tabella 5. Sampling chart del TCM2 nel reattore a letto fluidizzato e risultati. ....	16
Tabella 6. Distribuzione granulometrica delle dimensioni delle particelle sul materiale fresco e d esausto per i 2 TCM. ....	17

## 1 Risultati attesi.

La presente linea di attività è dedicata allo studio del processo di storage di tipo termochimico ad alta temperatura (600-900°C) in un reattore con configurazione a letto fluidizzato operante in regime di letto bollente (*bubbling bed in fluidized bed reactor, FB-BB*). Tale configurazione, innegabilmente più complessa rispetto a quella a letto fisso adottata nel precedente PTR 2019-2021 (WP2 LA2.10, LA2.3 e LA2.18) [1,2,3], presenta diversi vantaggi operativi, quali:

- efficace trasferimento di massa e calore: la presenza di bolle nel letto fluidizzato favorisce un intenso mescolamento, migliorando il contatto tra la fase gassosa e le particelle solide. Questo comporta un efficace trasferimento di materia e di energia, fondamentale per garantire l'omogeneità delle condizioni operative all'interno del letto ed elevate rese di reazione;
- flessibilità operativa: il regime fluidizzato a letto bollente consente di gestire diverse tipologie di reazione e si adatta facilmente a variazioni nelle proprietà del materiale fluido, rendendo il sistema scalabile e versatile per numerose applicazioni industriali;
- facilità di controllo e monitoraggio: la dinamica del letto fluidizzato permette un monitoraggio più accurato e un controllo efficace delle condizioni operative (come la velocità del fluido e la distribuzione delle particelle), facilitando l'ottimizzazione del processo;

Per tali motivi, i reattori a letto fluidizzato in regime di letto bollente possono essere considerati particolarmente efficaci nei processi di accumulo termochimico ad alta temperatura, in cui si sfruttano reazioni di tipo gas-solido reversibili ed in cui il controllo termico e la rapidità di trasferimento sono essenziali per ottenere prestazioni ottimali.

D'altra parte, anche il materiale termochimico (TCM) del reattore a letto fluidizzato deve essere sintetizzato tenendo conto di stringenti specifiche non solo sulla composizione, ma anche sulle dimensioni medie delle particelle per un'efficace fluidizzazione, e sulla resistenza meccanica delle particelle per una limitata frantumazione e trascinamento.

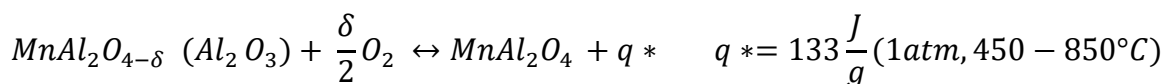
Nell'ambito del presente lavoro, in una prima fase è stato sviluppato, realizzato e collaudato un set-up sperimentale principalmente costituito da un reattore a letto fluidizzato su scala di laboratorio (TRL3-4), mentre nella seconda fase è stata condotta un'ampia campagna sperimentale per identificare le condizioni di fluidizzazione ottimali, nonché le condizioni di scarica termica in grado di garantire una densità di accumulo energetico efficace. Il lavoro è stato svolto in stretta collaborazione con UniRM1, che ha portato avanti un'attività di modellazione del reattore [4] e UniRM2 [5, 6], che ha sintetizzato e caratterizzato i materiali.

In maggior dettaglio, i materiali fluidizzati e testati nel reattore sono costituiti da due sistemi TCM basati sulle coppie reattive, precedentemente selezionate:

-CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>/CaCO<sub>3</sub>, ossido di Calcio disperso in Mayenite (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>)/carbonato di calcio, in percentuale in peso 75/25% w/w), denominato TCM1, che reagisce secondo la reazione:



-ossido misto MnAl<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, alluminato di manganese con struttura di spinello disperso in gamma-allumina [7], denominato TCM2, secondo la reazione



con q\*= calore misurato sperimentalmente [6]

I risultati attesi, come da capitolato vigente, sono descritti nei paragrafi seguenti (maggiori dettagli sulle modalità operative sono forniti nel paragrafo §7):

### 1.1 Acquisizione del dispositivo sperimentale su scala laboratorio.

Nell'ambito della precedente Linea di attività LA4.6 [8] sono state definite le specifiche di un dispositivo sperimentale su scala di laboratorio rappresentativo del funzionamento dei reattori a letto fluidizzato.

Nell'ambito della presente Linea di attività il risultato atteso è l'acquisizione di tale dispositivo sperimentale costituito principalmente dal corpo del reattore (in Inconel 625), dalla sezione di preriscaldamento, dal sistema di alimentazione dei gas di fluidizzazione, e dal sistema di controllo e acquisizione dati.

### 1.2 Preparazione delle polveri di dimensioni ottimali per la fluidizzazione nel reattore per i sistemi a base di CaO-Mayenite /CaCO<sub>3</sub> e a base di ossidi misti.

La dimensione delle particelle nei reattori a letto bollente è un parametro critico ai fini della fluidizzazione stabile del materiale reattivo, della massima efficienza di reazione, dell'efficace trasporto di calore/massa, e del mantenimento di un funzionamento sicuro del reattore. È noto, infatti, che la selezione della dimensione delle particelle è fondamentale per garantire un buon equilibrio tra fluidizzazione, efficienza di reazione e stabilità del sistema.

Il risultato atteso è l'individuazione di un metodo efficace per aggregare le polveri fini ottenute a seguito della sintesi, classificate come polveri coesive di tipo C, secondo la nota classificazione di Geldart [9, 10], fino ad ottenere un materiale granulato con la distribuzione granulometrica ottimale, compresa tra 180-250 μm per il TCM1 e 150-315 μm per il TCM2.

### 1.3 Caratterizzazione in termobilancia dei cicli di carica e scarica per i due sistemi reattivi a diverse temperature e pressioni parziali

Il materiale granulato è stato caratterizzato termo-gravimetricamente, sia per determinare la conversione di reazione che per valutare la resistenza al ciclaggio. Tali analisi sono state svolte in termobilancia a temperature diverse e diverse pressioni parziali.

Il risultato atteso è la valutazione dell'effetto delle condizioni operative applicate, ossia temperatura e pressione, sulla conversione della reazione e sulla stabilità termica al ciclaggio.

### 1.4 Assemblaggio e collaudo del circuito sperimentale comprendente il reattore a letto fluidizzato (RLF).

Le componenti del circuito sperimentale, già menzionate nel paragrafo §1.1, devono essere assemblate secondo lo schema descritto in Figura 2.

Il risultato atteso è di assemblare, collaudare ed effettuare prove di start-up nel reattore vuoto ad una temperatura di 900°C fino ad una pressione di 5 bar.

### 1.5 Individuazione delle condizioni ottimali di fluidizzazione.

In un reattore a letto fluido operante in regime di letto bollente, la determinazione della velocità minima di fluidizzazione ( $U_{mf}$ ) è cruciale per definire le condizioni operative ottimali. Tale parametro rappresenta la velocità superficiale minima del gas reagente necessaria affinché la forza di trascinamento esercitata sul letto di particelle eguagli il peso delle particelle stesse, inducendo il passaggio da uno stato incostante (stazionario) a uno stato fluidizzato. Al di sotto di questo valore limite, le particelle solide non si sollevano

uniformemente e il letto rimane "statico". Superata tale velocità, il letto inizia a comportarsi come un fluido, con particelle in continuo movimento e miscelazione.

Il risultato atteso nell'ambito della presente LA è la determinazione sperimentalmente dell'Umf, secondo la procedura convenzionale che prevede l'incremento graduale della velocità del gas, la misurazione della caduta di pressione attraverso il letto e infine l'identificazione del punto in cui la caduta di pressione si stabilizza. In corrispondenza di questo punto, la forza di trascinamento è sufficiente a fluidizzare completamente il letto. Benché sia possibile stimare Umf attraverso diverse correlazioni teoriche, come ad esempio l'equazione di Ergun o di Wen-Yu [11, 12], la determinazione sperimentale rimane uno step fondamentale, poiché tiene conto di variabili empiriche essenzialmente legate alla morfologia e alla distribuzione dimensionale delle particelle, di difficile previsione e quantificazione.

## 1.6 Determinazione delle condizioni operative ottimali di carica e scarica termica ai fini dell'incremento della resa di reazione dei due sistemi in esame (e conseguentemente della densità di accumulo termico).

Ai fini dello storage termochimico, le condizioni operative ottimali del processo sono strettamente legate alle caratteristiche dell'applicazione finale, sia in termini del tempo di accumulo richiesto, sia in termini della necessaria densità di accumulo energetico. Per tale motivo, è essenziale verificare le prestazioni del materiale in un ampio range di variazione dei principali parametri operativi, come la temperatura, la pressione di scarica e la velocità superficiale.

Il risultato atteso nell'ambito del presente lavoro è l'individuazione delle condizioni ottimali di carica/scarica per entrambi i TCM granulati, eseguendo una campagna sperimentale volta alla determinazione della resa di reazione e dell'evoluzione della temperatura in entrambi i sistemi TCM studiati, variando la pressione operativa e la velocità superficiale a tre diversi livelli termici di scarica.

## 1.7 Valutazione della stabilità chimica delle polveri ottenute al ciclaggio attraverso la post-caratterizzazione in termobilancia.

Le prestazioni dei TCM granulati prima e dopo i test nel circuito di prova sono state valutate misurando la distribuzione della granulometria e la stabilità termica al ciclaggio, parametri che influiscono in modo significativo sul funzionamento del reattore in termini di fluidizzazione e densità di accumulo energetico.

Il risultato atteso nell'ambito del presente lavoro è la valutazione dell'entità dei fenomeni di frantumazione o di aggregazione del TCM che si verificano nel corso delle fasi di scarica e carica e che pregiudicano la stabilità della fluidizzazione, ma anche la determinazione della stabilità del materiale al ciclaggio.

## 1.8 Elenco degli indicatori chiave

La verifica dei risultati potrà essere effettuata nel dettaglio attraverso i seguenti indicatori di prestazione (KPI):

**KPI1\_** report tecnici elaborati nell'ambito della LA4.8 e delle LA collegate, nei quali saranno riportate le analisi teoriche svolte e i risultati ottenuti dall'esercizio del dispositivo sperimentale appositamente realizzato.

**KPI2\_** Il dispositivo sarà equipaggiato almeno dei seguenti elementi:

reattore a letto fluidizzato su scala di laboratorio (diametro compreso tra 2 e 5 cm) con riscaldamento attraverso un forno ceramico esterno idoneo a raggiungere temperature fino a 900°C, preriscaldatore, sistema di filtrazione in uscita dal reattore, sistema di acquisizione e controllo delle portate dei gas e della temperatura/pressione del reattore.

**KPI3**– Le polveri processate nel reattore devono essere sottoposte a post-caratterizzazione termica attraverso TGA (almeno 5 cicli di decomposizione/rigenerazione).

## 2 Risultati ottenuti

I risultati ottenuti nell'ambito del presente lavoro sono elencati nei paragrafi seguenti. Si evidenzia che **tutti i risultati attesi sono stati raggiunti**.

### 2.1 Acquisizione del dispositivo sperimentale su scala laboratorio.

Il dispositivo sperimentale è stato ottenuto acquisendo tutti i componenti previsti dal **KPI2**, di seguito elencati:

-**reattore** cilindrico in Inconel 625 (520x40mm, HxD) dotato di flange superiore e inferiore, con la flangia inferiore contenente un disco poroso in Inconel 625 sinterizzato (mesh 10 µm) per la distribuzione del gas entrante e la flangia superiore contenente un disco poroso in Inconel 625 (mesh 80 µm). Il reattore è inoltre dotato di:

- Quattro termocoppie passanti in Inconel 625 (Tc6, Tc2, Tc3, Tc4) per il controllo della temperatura interna, posizionate rispettivamente a 5, 40, 150 e 300 mm lungo l'asse longitudinale del reattore. La Tc4 fornisce una misura di wall del reattore.
- Una termocoppia (Tc8) posta sopra la flangia superiore, fuori dalla zona riscaldata.
- Una termocoppia (Tc5) per misurare la temperatura del gas nella tubazione esterna al forno.

-**forno ceramico** dotato di 3 sezioni ceramiche con controllo di temperatura indipendente riscaldate da tre resistenze elettriche immerse, con massima temperatura raggiungibile di 900°C;

-**preriscaldatore** del gas in entrata posto nella sezione inferiore del forno, costituito da una tubazione da 1/4" avvolta a spirale (7 cm) in Inconel 625. La temperatura del gas all'interno della serpentina raggiunta dopo il preriscaldamento è misurata dalla termocoppia Tc1;

-**sistema di filtrazione** in uscita dal reattore per la raccolta delle polveri più fini eventualmente trascinate all'esterno del reattore (figura 1.d);

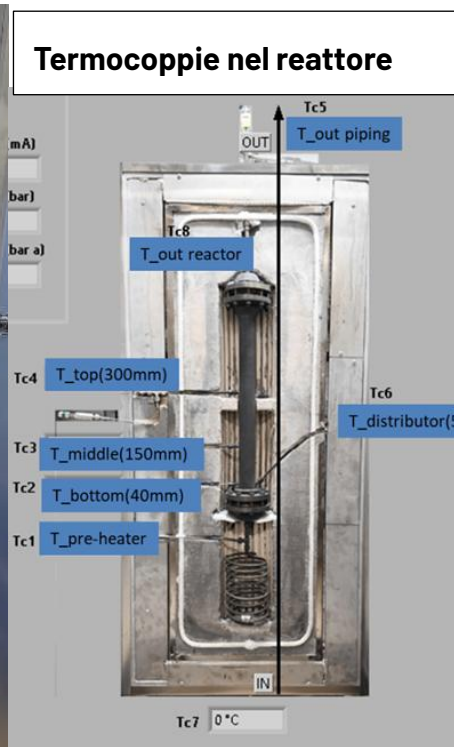
-**valvole di sovrappressione**, regolate alla pressione di 6.5 bar, poste a monte del reattore e nel reattore stesso all'altezza della termocoppia Tc4;

-**sistema di acquisizione** LABview per l'acquisizione dei dati di temperatura, pressione, portate;

-**sistema di controllo** costituito da tre regolatori/misuratori di portata Bronkhorst di tipo massico-termico per la regolazione della portata di CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e Aria in ingresso (range 5-50NL/min), un regolatore/misuratore di pressione Bronkhorst posto a valle del reattore per la regolazione della pressione del reattore, due trasduttori per la misura della pressione nel letto fluidizzato e a monte del reattore (range operativo 0-10bar), un misuratore di portata massica di tipo Coriolis, un misuratore di CO<sub>2</sub> della portata in uscita dal circuito di prova.



**Reattore e preriscaldamento alloggiati nel forno ceramico**



**Generatore di azoto**



**Sistema di controllo**



**Sistema di filtrazione**



**preriscaldatore**

Figura 1. Particolare dei componenti del reattore a letto fluidizzato e del sistema di riscaldamento.

## 2.2 Preparazione delle polveri di dimensioni ottimali per la fluidizzazione nel reattore per i sistemi a base di CaO-Mayenite /CaCO<sub>3</sub> e a base di ossidi misti.

Entrambi i TCM da testare nel reattore a letto fluidizzato sono stati aggregati fino ad ottenere la distribuzione granulometrica opportuna precedentemente individuata, come riportato in Tabella 1. Sono stati sfruttati metodi diversi per l'aggregazione dei due TCM, in relazione alla diversa composizione chimica del sistema reattivo. Per il TCM1 è stata utilizzata la tecnica di spray-dry, fino ad ottenere granuli con diametro compreso tra 180-250 µm, mentre per il TCM2, il manganese alluminato è stato depositato su granuli di gamma-allumina di dimensioni comprese tra 150-315 µm. Ulteriori dettagli sono descritti nel paragrafo §7.

Tabella 1. Proprietà dei TCM testati in termobilancia e nel reattore FB-BB

	TCM1	TCM2
<b>Composizione</b>	CaO/Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> (75/25% w/w)	MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -δ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>Distribuzione granulometrica (µm)</b>	180-250	150-315
<b>Diametro medio (µm)</b>	215	230
<b>Quantità (g)</b>	10	10

## 2.3 Caratterizzazione in termobilancia dei cicli di carica e scarica per i due sistemi reattivi a diverse temperature e pressioni parziali.

Il TCM1 granulato con dimensioni 180-250 µm è stato caratterizzato in termobilancia alternando 5 cicli di scarica e carica. La reazione di scarica (carbonatazione) è stata indagata a 3 livelli di temperatura, ossia 600-700-800°C e al variare della pressione parziale di CO<sub>2</sub> del gas di processo, con concentrazioni di CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pari a 50/50-70/30-30/70 (% vol/vol). La reazione di carica è stata sempre mantenuta a 850°C. Dalla Tabella 2, che le condizioni di prova e i risultati della caratterizzazione sperimentale, è possibile evidenziare come la conversione della reazione di carbonatazione a 600 e 700°C sia pressoché indipendente dalla concentrazione di CO<sub>2</sub> presente nel gas, mentre a 800°C si registra una conversione minore per concentrazioni pari a 70% vol/vol. Per quanto riguarda la resistenza al ciclaggio, il materiale mostra un comportamento migliore a 700°C, che è la temperatura in corrispondenza della quale la Mayenite esplica al meglio la sua funzione di "spacer" per mitigare la sinterizzazione.

Anche il TCM2 granulato è stato caratterizzato termo-gravimetricamente investigando la reazione di scarica a tre diversi livelli di temperatura, 450-550-650°C in aria e la reazione di decomposizione a 850°C in aria. Sempre facendo riferimento alla Tabella 2, la reazione appare reversibile alle tre temperature proposte, con prestazioni migliori a 550°C.

Tabella 2. Condizioni di analisi in TGA e risultati

	$T_{scarica}$ [°C]	Gas processo	Concentrazione [%vol/vol]	$T_{carica}$ [°C]	Conversione a fine reazione (%)
<b>TCM1</b>	600	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	30/70	850	0,63
	600	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	50/50	850	0,6
	700	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	70/30	850	0,7
	700	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	50/50	850	0,7
	700	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	30/70	850	0,7
	800	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	50/50	850	0,72
	800	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	70/30	850	0,6
<b>TCM2</b>	450	aria	100	850	*0.60
	550	aria	100	850	*0.66
	650	aria	100	850	*0.18

\*mass gain espresso in % w/w

## 2.4 Assemblaggio e collaudo del circuito sperimentale comprendente il reattore a letto fluidizzato (RLF).

Il circuito sperimentale è stato assemblato secondo lo schema riportato in Figura 2. seguito dell'assemblaggio e montaggio di tutte le parti dell'impianto e del riempimento del reattore con il materiale termochimico in esame, 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 collaudato 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 in gioco sono piuttosto severe (temperatura compresa tra 700-900°C), le procedure di testing sono state formulate in modo da evitare surriscaldamenti ( $T_{max}$ : 950°C) e shock termici del materiale reattivo al fine di preservarne l'integrità. In particolare, il riscaldamento iniziale del letto da 20°C a 300°C viene effettuato in flusso d'azoto di 5 NL/min, impostando la temperatura del controller delle resistenze elettriche in modo da ottenere un riscaldamento del letto di 5°C al minuto. Per temperature superiori a 300°C, la velocità è di 6 °C/min.

## 2.5 Individuazione delle condizioni ottimali di fluidizzazione.

L'individuazione delle condizioni ottimali di fluidizzazione richiede come punto di partenza la determinazione sperimentale della velocità minima di fluidizzazione,  $U_{mf}$ , che può discostarsi dal valore calcolato a causa dell'effettiva morfologia e distribuzione granulometrica delle particelle. Il valore di  $U_{mf}$  per entrambi i TCM granulati è stato determinato graficando la caduta di pressione attraverso il letto in funzione della velocità del gas, come riportato in Figura 4 e Figura 5. Nelle figure, il tratto iniziale mostra il tipico andamento lineare del letto statico. La stabilizzazione della caduta di pressione indica il raggiungimento della velocità minima di fluidizzazione, in corrispondenza della quale la forza di trascinamento eguaglia il peso del letto. I valori di  $U_{mf}$  determinati sperimentalmente sono rispettivamente pari a 0.056 m/s per il TCM1 e 0.165 m/s per il TCM2, in buon accordo con i valori calcolati mediante l'algoritmo di calcolo proposto nella LA 4.6 [8], pari a 0.0433 m/s per il TCM1 e 0.136 m/s per il TCM2.

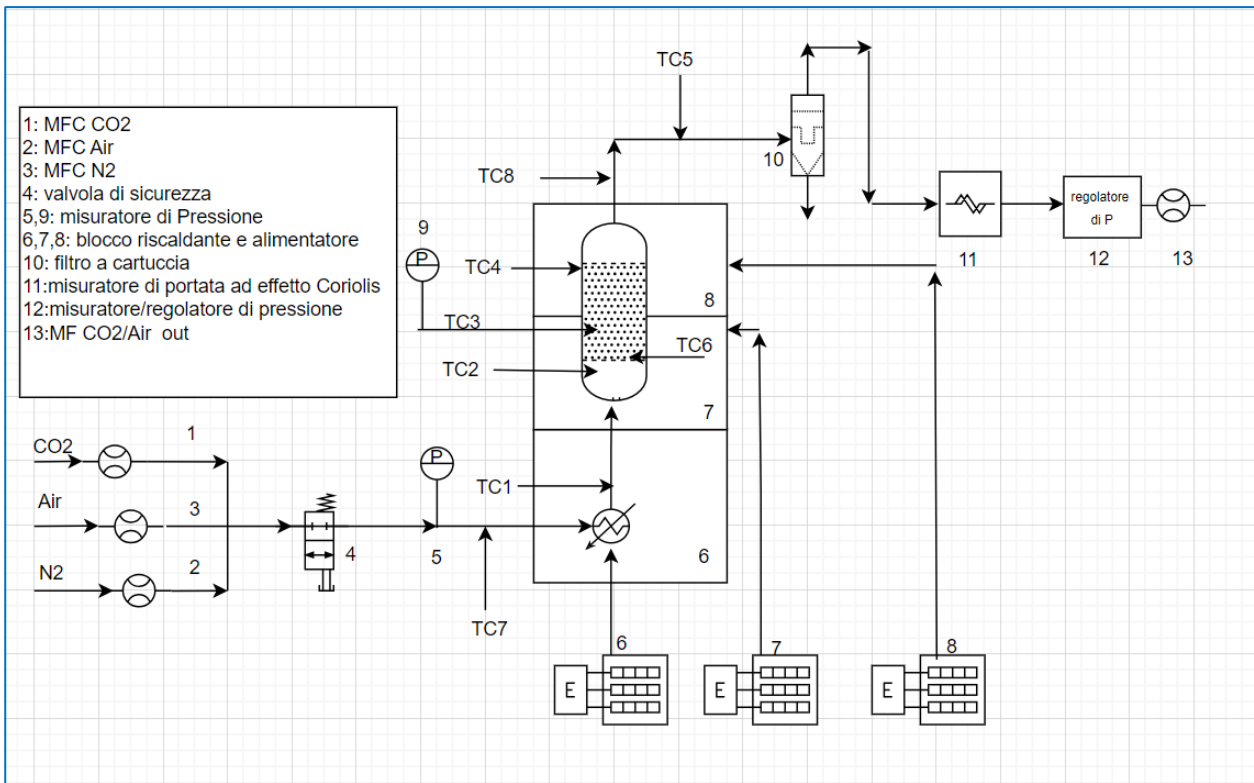


Figura 2. schema di assemblaggio del test rig

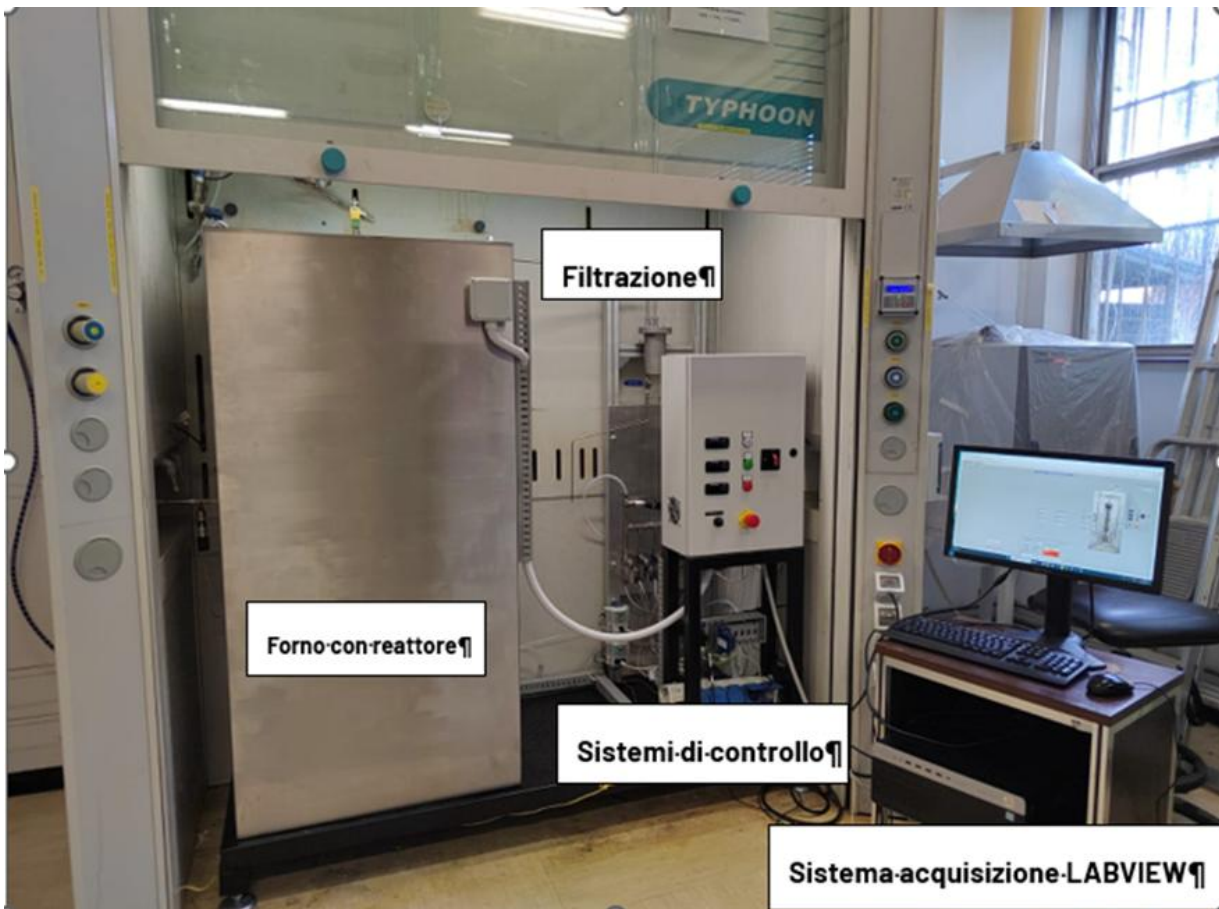


Figura 3, Particolare del test-rig completamente assemblato e funzionante.

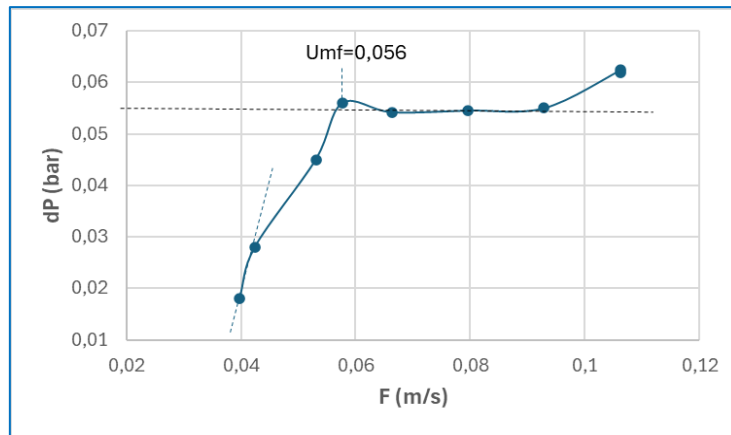


Figura 4. Andamento delle perdite di carico del letto in funzione della velocità superficiale per il TCM1.

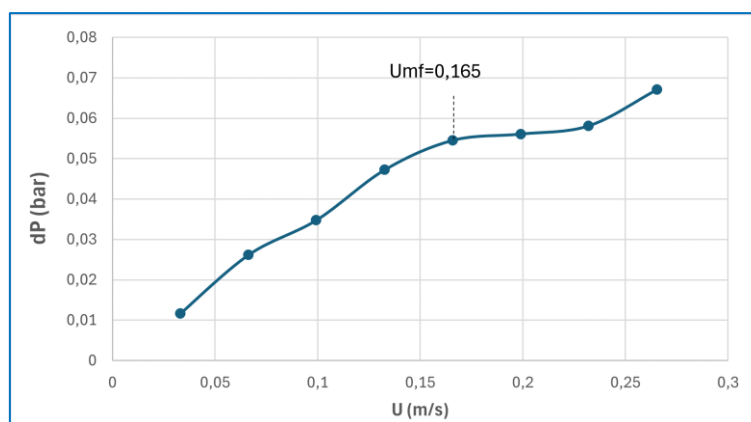


Figura 5. Andamento delle perdite di carico del letto in funzione della velocità superficiale per il TCM2.

## 2.6 Determinazione delle condizioni operative ottimali di carica e scarica termica ai fini dell'incremento della resa di reazione dei due sistemi in esame (e conseguentemente della densità di accumulo termico).

Per individuare le condizioni ottimali di carica/scarica per i due TCM esaminati, è stata avviata un'ampia campagna sperimentale. Per il TCM1, la reazione di scarica (carbonatazione) è stata testata a tre livelli di temperatura (600-700-800°C) e 3 livelli di concentrazione di CO<sub>2</sub> (30-50-70% vol/vol CO<sub>2</sub>). Per il TCM2, la reazione di scarica (ossidazione) è stata testata a tre livelli di temperatura (450-550-650°C) e 2 livelli di pressione (2 e 4 bar). La temperatura di carica è stata mantenuta a 850°C per entrambe i sistemi.

Per il TCM1, sono stati effettuati complessivamente 17 cicli di carica e scarica. Si riporta in Tabella 3 la sampling chart delle prove eseguite insieme ai principali risultati ottenuti, ovvero:

- la temperatura di picco **T<sub>peak,r</sub>**, che corrisponde alla massima temperatura misurata nel reattore, come indice dell'esotermicità della reazione;
- la differenza di temperatura **ΔT**, per le termocoppie Tc6, Tc2, registrata tra l'inizio della prova e la massima temperatura letta, come incremento della temperatura in ogni zona del reattore;
- la conversione totale, **Conv<sub>TOT</sub>**, definita come la quantità totale di CO<sub>2</sub> de-sorbita nella fase di calcinazione / massima quantità de-sorbibile;
- il tempo **t<sub>R</sub>**, ossia la durata del rilascio del calore;

Tabella 3. Sampling chart delle prove effettuate per il TCM1 e risultati.

*	F <sub>N2</sub> [NL/min]	F <sub>CO2</sub> [NL/min]	U [m/s]	T <sub>scarica</sub> [°C]	T <sub>peak</sub> [°C]	ΔTc6 (d.zona) [°C]	ΔTc2 (d/l.zona) [°C]	ΔTc8 (out reactor) [°C]	t <sub>R</sub> [s]	Conv <sub>TOT</sub> [%]
P1	12,88	12,88	0,342	600	860	208	104	59	74	25
P2	10,75	10,75	0,285	600	839	230	114	64	50	--
P3	5	5	0,133	600	800	199	84	42	50	35
P4	11,4	3,8	0,202	600	752	160	70	56	50	--
P6	12,8	12,8	0,342	800	864	68	39	37	48	43
P7	19,8	8,49	0,375	600	725	150	68	61	74	40
P8	7,10	16,57	0,314	600	750	126	64	83	74	40
P9	12,88	12,88	0,342	700	824	131	54	62	25	43
P10	7,10	16,57	0,314	700	823	128	55	85	74	43
P11	19,80	8,48	0,375	700	791	104	48	37	30	45
P12	19,80	8,48	0,375	800	816	41	31	41	18	36
P13	12,88	12,88	0,342	600	748	150	62	59	74	41
P14	7,10	16,57	0,314	800	860	37	31	78	60	36
P15	12,88	4,3	0,228	600	639	37	31	32	40	35
P16	7,1	7,1	0,188	600	645	43	36	34	39	35
P17	8,59	8,59	0,228	600	640	43	36	61	40	35

\*prove eseguite ad una pressione totale di 4 bar e Temperatura di preriscaldamento pari a 600°C

La conversione media totale ottenuta è pari 40%mol/mol, senza riscontrare differenze significative al variare della temperatura e della concentrazione di CO<sub>2</sub>, mentre l'aumento della temperatura del letto (zona densa) è di 150, 100 e 50 °C per le temperature di prova rispettivamente di 600, 700 e 800 °C a 4 bar. Confrontando questi risultati con quelli ottenuti nel corso del precedente PTR 2019-2021 (WP2LA2.10, LA2.3 e LA2.18), in cui il fluido di processo veniva flussato in un reattore a letto fisso dall'alto verso il basso, si osserva un miglioramento nelle prestazioni della reazione termochimica, sia in termini di conversione che di densità di accumulo, come riportato in Tabella 4.

Tabella 4. Confronto delle prestazioni del reattore nelle configurazioni di letto fisso e letto fluidizzato.

Config. reattore	T <sub>scarica</sub> [°C]	Pressione [bar]	T <sub>peak</sub> [°C]	ΔT [°C]	conversione TOT [%]	densità apparente [g/cm <sup>3</sup> ]	Densità di accumulo [kWh/m <sup>3</sup> ]
Letto fisso	700	3	853	139	30	0.48	95
Letto mobile	700	4	824	131	43	0.52	150

Occorre tuttavia evidenziare che, per la prima prova eseguita, la P1, la conversione totale è pari al 25%, inferiore alle altre prove, ma è stata registrata la temperatura di picco maggiore, pari a 860°C. Nella replica, dopo 12 cicli di carica/scarica, la temperatura di picco è scesa a 750°C, mentre la conversione è aumentata al 40%. Si ipotizza che questo sia dovuto a fenomeni di disattivazione per sinterizzazione e, soprattutto alla frantumazione e al trascinamento del materiale già dalla prima prova, confermati mediante la post caratterizzazione del materiale (nel paragrafo §2.7). In conclusione, benché ci siano buone prestazioni di base, occorre riformulare il metodo di preparazione del materiale granulato, per migliorarne la resistenza meccanica e la resistenza alla disattivazione.

Per il TCM2, sono stati eseguiti 6 cicli di ossidazione/riduzione. Si riporta in Tabella 5 la sampling chart delle prove eseguite insieme ai risultati salienti ottenuti. Si definiscono:  
 -la differenza di temperatura  $\Delta T$ , per la termocoppia Tc6, registrata tra l'inizio della prova e la massima temperatura letta, come incremento della temperatura nella zona dense del reattore  
 -la quantità totale di ossigeno assorbita nella fase di ossidazione, **O<sub>2</sub> up-take**, espressa in grammi e in percentuale rispetto ai 10 g di campione caricati.

Tabella 5. Sampling chart del TCM2 nel reattore a letto fluidizzato e risultati.

*	F <sub>air</sub> [NL/min]	U [m/s]	T <sub>scarica</sub> [°C]	P [bar]	DTc6 (d.zone) [°C]	O <sub>2</sub> up-take [g]	Gain [%w/w]
<b>T1</b>	25	0.33	550	4	4	0.574	6
<b>T2</b>	25	0.33	450	4	5	0.692	7
<b>T3</b>	25	0.33	650	4	6	0.627	6
<b>T4</b>	25	0.33	650	2	10	0.610	6
<b>T5</b>	25	0.33	550	2	6	0.373	4
<b>T6</b>	25	0.33	450	2	6	0.351	4

\*fase di carica a 850°C e pressione atmosferica.

Dall'analisi dei risultati (Tabella 5 e Tabella 2) emerge che l'applicazione della pressione di 2 e 4 bar ha portato ad un significativo aumento del mass gain nella fase di ossidazione, pari a 6 %w/w, rispetto al valore ottenuto a pressione atmosferica, pari a 0.6 % w/w, con un aumento di temperatura limitato (10°C) ma costante durante tutta la fase di scarica. Si conclude pertanto che il materiale dovrà essere riformulato mediante un metodo di sintesi mirato ad aumentare sia l'entalpia che la cinetica della reazione di ossidazione.

## 2.7 Valutazione della stabilità chimica delle polveri ottenute al ciclaggio attraverso la post-caratterizzazione in termobilancia.

Le prestazioni dei TCM granulati prima e dopo i test nel reattore FB-BB sono state valutate confrontando la distribuzione della granulometria e la stabilità termica al ciclaggio per almeno 5 cicli (rispettando il vincolo del **KPI3**).

I risultati del confronto tra le distribuzioni granulometriche delle pellets, ottenute mediante setacciatura prima e dopo le prove sperimentali nel reattore FB-BB, sono riportati nella Tabella 6 per i campioni TCM1 e TCM2. È possibile osservare che per il TCM1 si rilevano variazioni importanti sia della massa totale, con una perdita del 20% w/w del materiale totale, sia della massa della frazione compresa tra 180-250 µm, pari al 45%. Ciò può essere ricondotto ai fenomeni di frantumazione delle particelle di solido, dovute ad attrito, che vengono trascinate nella parte alta del reattore, dove si ricompattano. Per ovviare a ciò, è necessario migliorare le proprietà di resistenza meccanica del materiale. Tuttavia, bisogna anche considerare che lo stesso materiale, prima di essere scaricato, è stato sottoposto ad un numero importante di cicli di carbonatazione, a temperature di 600-800°C, e di decomposizione a 850°C (pari a 17). Pertanto, oltre a migliorare la resistenza meccanica, è anche importante ridurre la temperatura di decomposizione.

Per il TCM2, non ci sono variazioni importanti né della massa totale, si registra infatti solo il 6% di perdita di materiale, né nella frazione compresa tra 180-250 µm, che diminuisce del 13.4%w/w. Ciò può essere attribuito a fatto che l'alluminato di Manganese è stato supportato su gamma allumina, che è un materiale con note proprietà di resistenza meccanica. D'altra

parte, va anche rilevato che le prove totali sui campioni di TCM2 sono state inferiori rispetto ai campioni TCM1, ossia pari a 6.

Tabella 6. Distribuzione granulometrica delle dimensioni delle particelle sul materiale fresco e d esausto per i 2 TCM.

	TCM1	TCM2	TCM2	TCM2
	Fresco	Esausto	Fresco	Esausto
<b>&gt;315 <math>\mu\text{m}</math></b>		0,4144		
<b>315&lt;dp&lt;250 <math>\mu\text{m}</math></b>		1,1622	0,1851	0,2254
<b><u>250&lt;dp&lt;200 <math>\mu\text{m}</math></u></b>	<u>4,6312</u>	<u>2,4546</u>	<u>3,5821</u>	<u>3,1006</u>
<b><u>200&lt;dp&lt;180 <math>\mu\text{m}</math></u></b>	<u>5,3920</u>	<u>1,6523</u>	<u>2,087</u>	<u>2,0369</u>
<b><u>180&lt;dp&lt;150 <math>\mu\text{m}</math></u></b>		<u>1,4012</u>	<u>4,1458</u>	<u>3,5160</u>
<b>&lt;150 <math>\mu\text{m}</math></b>		0,8485		0,6785
<b>TOTALE</b>	10	7,9332	10,18	9,5574
<b>Mass loss (%)</b>		20		6.2

La valutazione della stabilità termica al ciclaggio è stata effettuata tramite l'analisi termogravimetrica sia sul materiale fresco che esausto. Per il TCM1 il confronto è stato fatto su un numero di 10 cicli, come evidenziato in Figura 6. Per il TCM2, sono stati confrontati i valori dei primi tre cicli del materiale fresco, considerati come rappresentativi, con il materiale esausto attraverso prove termogravimetriche cicliche (10 cicli), come riportato in Figura 7.

Per il TCM1, è possibile osservare che il materiale esausto presenta delle prestazioni inferiori, in termini di conversione, rispetto al materiale fresco. Tale riduzione della conversione è contenuta e non attribuibile ad un materiale fortemente disattivato a causa della sinterizzazione. Si può ipotizzare che il fenomeno della sinterizzazione contribuisce solo in parte a spiegare la mancata stabilità del profilo di temperatura del letto fluidizzato durante la fase di carbonatazione, discussa nel paragrafo 7.2. La frantumazione e la perdita di materiale contribuiscono maggiormente.

Per il TCM2, si nota che per i primi cicli il materiale esausto mostra un mass gain inferiore rispetto al materiale fresco: si passa infatti da un valore di 0.61%w/w a 0.50%w/w al 2° ciclo. Tale disattivazione sembra essere correlata con una non reversibilità della reazione di ossidazione, come si può notare dalla diminuzione del mass gain al progredire dei cicli, considerato che si raggiunge un valore di 0.36%w/w al 10° ciclo.

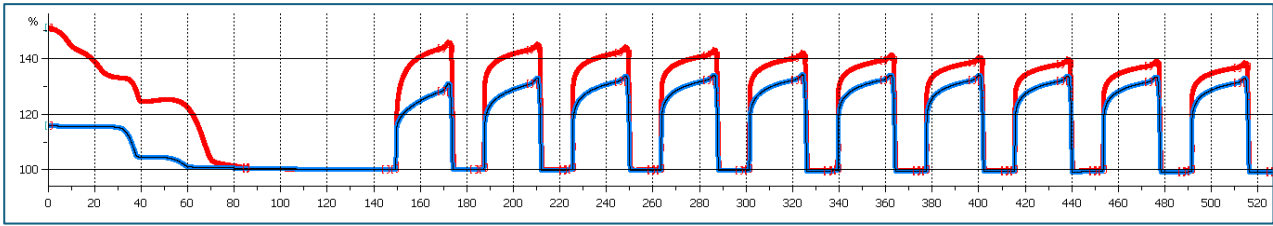


Figura 6. Analisi termo-gravimetrica del TCM1 fresco (in rosso) ed esausto (in blu) per 10 cicli di scarica/carica a 700°C /850°C alternando CO<sub>2</sub> pura e azoto.

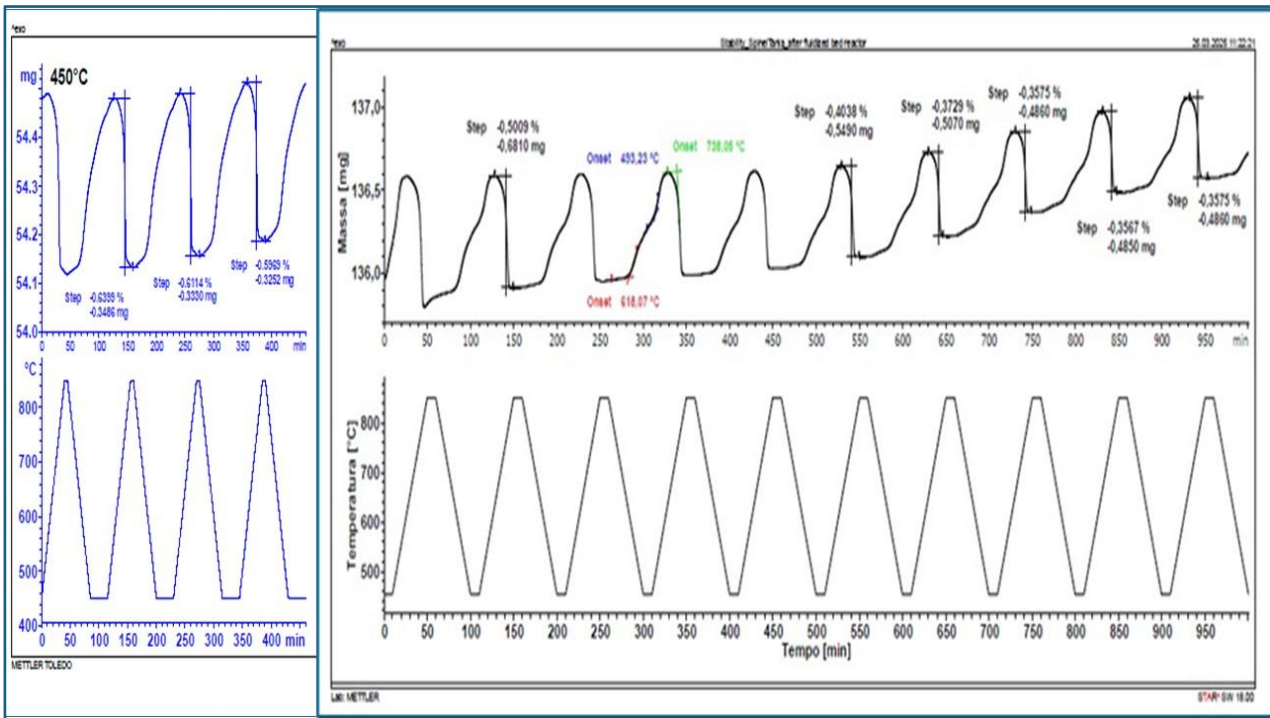


Figura 7 Analisi termo-gravimetrica del TCM2 fresco per 3 cicli di carica/scarica a 450°C /850° C (a sinistra) ed esausto per 10 cicli di scarica/carica a 450°C/850° C (a destra)

## 2.8 Beneficio per il sistema elettrico

L'applicazione di sistemi di accumulo termochimico ad alta temperatura (600–900°C) può rappresentare una soluzione strategica e complementare per lo storage di energia termica, grazie alla capacità dei sistemi termochimici di operare a temperature superiori rispetto a quelle caratteristiche delle tecnologie più convenzionali basate sull'accumulo a calore sensibile (acqua, olii diatermici, materiali ceramici) e di consentire l'accumulo per lunghi periodi. A titolo di esempio, gli accumuli termici a calore sensibile basati sui sali di nitrati fusi, ampiamente utilizzati nell'ambito della tecnologia solare a concentrazione, sono operativi fino a 565°C. Rispetto invece ai convenzionali sistemi di accumulo di tipo elettrochimico (batterie), i sistemi termochimici fanno utilizzo di materiali non strategici, facilmente reperibili e a basso costo. I vantaggi e i benefici derivanti dall'adozione di questa tecnologia possono essere definiti considerando i seguenti aspetti:

### **Integrazione con il Settore Energetico e le Fonti Rinnovabili**

Le roadmap energetiche europee, che si ispirano al Green Deal e al Fit for 55, prevedono una drastica riduzione delle emissioni di gas serra, con l'obiettivo di raggiungere la neutralità climatica entro il 2050 e di ridurre le emissioni almeno del 55% entro il 2030 rispetto ai livelli del 1990. In ambito energetico, un incremento massiccio delle fonti rinnovabili (FER), come

evidenziato dall'obiettivo italiano di raggiungere una quota del 42,5% entro il 2030 (superiore all'attuale 19% e alla media europea del 22%), introduce nuove sfide legate all'intermittenza, alla variabilità della disponibilità e alla potenza non costante. La massiccia penetrazione delle FER rende strategica l'integrazione dei sistemi di generazione energetica con soluzioni di accumulo, sia elettrochimico che termico, al fine di diversificare le tecnologie e i materiali in uso in base alle risorse locali. A livello internazionale, lo storage termochimico ad alta temperatura sta emergendo come una possibile alternativa ai sistemi di accumulo termico a calore sensibile, quali quelli basati su sali nitrati fusi, attualmente utilizzati negli impianti solari a concentrazione (CSP). Infatti, la decomposizione termica dei nitrati fusi, intorno ai 600°C, ne limita la massima temperatura operativa. L'utilizzo di temperature superiori, invece, potrebbe consentire un'integrazione più efficiente con i cicli di potenza per la produzione di elettricità. In futuro, gli impianti CSP a torre di nuova generazione, progettati per raggiungere i 1000°C, potrebbero essere abbinati a sistemi di accumulo termochimico per uno stoccaggio efficiente e di lunga durata.

### **Impatto nel Settore Industriale**

Il recupero del calore di scarto nei processi industriali, in particolare nelle industrie ad alta intensità energetica (EII) che operano a temperature superiori a 600°C, rappresenta un altro settore in cui questa tecnologia può avere un impatto significativo. La modernizzazione dei processi produttivi, volta alla riduzione delle emissioni di gas serra, passa anche attraverso il recupero del calore nei processi energivori. I settori maggiormente coinvolti includono non solo le industrie siderurgiche, le vetrerie e gli impianti di potenza basati sul termoelettrico da fonte fossile, ma anche il settore cementizio, dove la CO<sub>2</sub> derivante dalla combustione può essere utilizzata nella carbonatazione del CaO per produrre calore aggiuntivo.

### **Il Caso del Settore Cementizio**

Il settore cementizio, particolarmente rilevante in Italia, è un chiaro esempio di industria trainante ma ad alto impatto ambientale. Con gli attuali metodi produttivi, per ogni tonnellata di cemento prodotta si immette in atmosfera quasi una tonnellata di CO<sub>2</sub>. Secondo il rapporto di filiera Federbeton del 2020 [13,14], questo comparto genera un fatturato di circa 8500 milioni di euro, produce 19 milioni di tonnellate di cemento e impiega 32.000 addetti. Il crescente interesse, dimostrato dal coinvolgimento di oltre 2900 imprese nella ricerca di soluzioni per ridurre le emissioni senza compromettere la qualità del prodotto, ha portato all'adozione commerciale del processo di CaO-looping [13, 14, 16]. Tale processo, che sfrutta il sistema CaO/CaCO<sub>3</sub> (TCM1) per catturare la CO<sub>2</sub> nei forni per la produzione del clinker, è già stato implementato con successo. Sebbene l'applicazione del CaO-looping per lo storage termochimico non sia ancora diffusa commercialmente, ne è stata dimostrata la fattibilità, come evidenziato dal progetto SOCRATCES [15]. Il basso costo, unitamente all'ampia disponibilità di CaCO<sub>3</sub> (anche come materiale di scarto), rende questa soluzione di accumulo termochimico particolarmente interessante anche in un'ottica di economia circolare.

### **Prospettive Future**

L'intensificazione della ricerca nell'ambito dell'accumulo termochimico evidenzia non solo l'importanza strategica della tecnologia per il futuro dello storage di energia, ma anche il suo potenziale di integrazione nei sistemi energetici e industriali del domani. In definitiva, la sinergia tra nuove normative, innovazione tecnologica e necessità di ridurre le emissioni di gas serra fa dell'accumulo termochimico ad alta temperatura una soluzione chiave per la transizione verso un futuro più sostenibile ed efficiente.

### 3 Prodotti attesi.

I prodotti attesi nell'ambito della presente LA sono di seguito elencati:

- Circuito sperimentale rappresentativo del funzionamento di un reattore a letto fluidizzato per l'accumulo termochimico di energia termica ad alta temperatura;
- Polveri pellettizzate con granulometria idonea per l'applicazione in reattori a letto fluidizzato (10g).

Si evidenzia che non è prevista l'implementazione di prodotti software.

### 4 Prodotti ottenuti

In conformità con le specifiche del Capitolato di Progetto, i prodotti ottenuti nell'ambito della presente LA sono di seguito elencati:

- Circuito sperimentale rappresentativo del funzionamento di un reattore a letto fluidizzato per l'accumulo termochimico di energia termica ad alta temperatura;
- Polveri pellettizzate con granulometria idonea per l'applicazione in reattori a letto fluidizzato (10g)

### 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non ci sono scostamenti rispetto a quanto preventivato.

### 6 Sintesi delle attività svolte

Nel presente lavoro è stato esplorato il comportamento di due diversi sistemi di accumulo termochimico operanti in reattore a letto fluidizzato in regime di letto bollente FB-BB ad alta temperatura (600-900 °C). I sistemi testati appartengono alla categoria dei carbonati (CaO-Mayenite/CaCO<sub>3</sub>, TCM1) e degli ossidi misti (MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MnAl<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub>, TCM2). Il circuito di prova è stato equipaggiato, assemblato e collaudato. Il materiale reattivo è stato granulato fino ad ottenere delle particelle con dimensione media compresa tra 180-250 μm. I test nel circuito di prova per il TCM1 hanno mostrato un efficace scambio di materia e di calore ma per tempi ridotti a causa della frantumazione del materiale e di una parziale sinterizzazione, come dimostrato dalla post-caratterizzazione. La conversione totale della fase di scarica è mediamente pari al 40%. L'aumento della temperatura del letto (zona densa) è di 150, 100 e 50°C per le temperature di prova rispettivamente di 600, 700 e 800°C a 4 bar. Per il TCM2, il materiale ha mostrato una buona resistenza meccanica. Si è ottenuto un significativo aumento del mass gain nella fase di ossidazione alla pressione di 2 e 4 bar, pari al 6 %w/w, con un incremento di temperatura limitato (10°C) ma costante durante tutta la fase di scarica.

### 7 Dettaglio delle attività svolte

L'obiettivo del presente lavoro risiede nello sviluppo di TCM con proprietà meccaniche e fluido-dinamiche idonee per la configurazione reattoristica proposta, e nella dimostrazione preliminare della fattibilità dell'accumulo di calore in un reattore termochimico a letto fluidizzato in regime di letto bollente FB-BB. La descrizione sintetica delle attività svolte è

riportata nei paragrafi seguenti mentre quella di dettaglio è disponibile nel file allegato denominato "Integrazione".

## 7.1 Materiali e metodi.

### 7.1.1 Metodi di preparazione e caratterizzazione dei TCM granulati testati nel reattore.

Le polveri del TCM1 sono state aggregate grazie alla tecnica di spray-dry, ottenendo particelle di solido con diametro medio compreso tra 180-250 micron. In Figura 8 si riporta un'immagine del granulatore spray-dry appositamente acquisito ed utilizzato.



Figura 8. Particolare del granulatore spray-dry

Il TCM2 è stato preparato per sol-gel, depositando il manganese alluminato su granuli di g-allumina con dimensioni comprese tra 150 e 315 micron [5].

La caratterizzazione termica dei TCM ottenuti è stata svolta in una termobilancia TGA/DSC Mettler-Toledo, secondo le procedure indicate in precedenti report [1-5], eseguendo 5 cicli di carica/scarica per il TCM1 e 3 cicli per il TCM2.

### 7.1.2 Prove nel reattore a letto fluido nel circuito di prova.

Le polveri pellettizzate TCM1 e TCM2, a seguito della caratterizzazione in termobilancia, sono state sottoposte a cicli di carica/scarica termica nel reattore a letto fluidizzato rappresentato in Figura 2.

L'altezza del letto in condizioni statiche è denominata **H<sub>0</sub>**. Durante la fluidizzazione, è invece possibile distinguere tre zone (Figura 9):

- **zona densa**, nella parte inferiore del letto, in cui le particelle solide sono strettamente impaccate e la densità è elevata (bubbling). L'altezza del letto raggiunta in questa zona è denominata **H<sub>d</sub>**.
- **zona lean**, nella regione intermedia in cui la concentrazione di particelle solide diminuisce progressivamente man mano che si sale. L'altezza è denominata **H<sub>l</sub>**.
- **zona di trasporto** o Freeboard, nella parte superiore del letto, dove la concentrazione di particelle è molto bassa e si ha una fase gassosa con una dispersione fine di solidi in sospensione.

La temperatura nel reattore è stata monitorata attraverso 4 termocoppie passanti:

- T\_top bed (o Tc4), disposta a 300mm sopra il distributore, misura la temperatura di wall nella parete del reattore, nella zona di freeboard;

- T<sub>middle bed</sub> (o Tc3), disposta a 150 mm sopra il distributore, misura la temperatura del gas nella zona lean per il TCM1 e di freeboard per il TCM2;
- T<sub>bottom bed</sub> (o Tc2), disposta a 40 mm sopra il distributore, ricade nella zona densa del letto fluidizzato per il TCM1 e nella zona lean per il TCM2 e nella zona di confine tra dense e lean per il TCM1;
- T distributor (o Tc6), disposta a 5 mm sopra il distributore, ricade nella zona densa del letto fluidizzato.

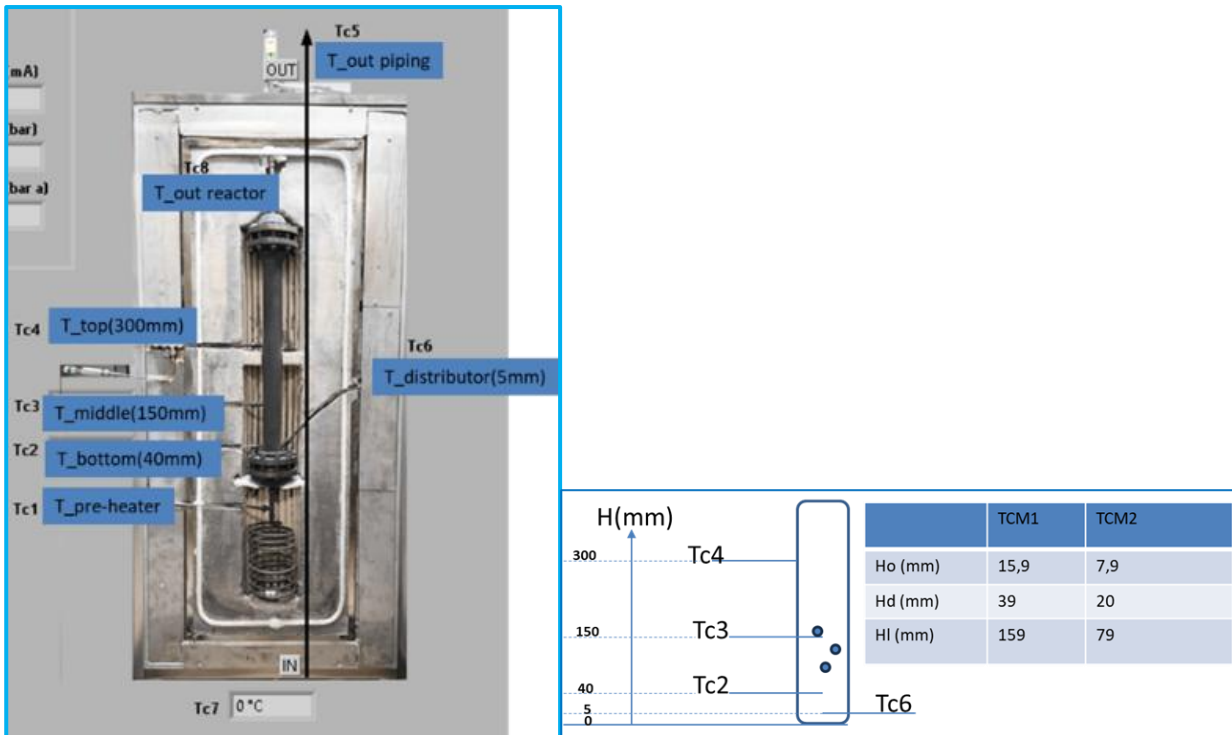


Figura 9. Immagine del reattore e schema del posizionamento delle termocoppie. Stima dell'altezza di Ho, Hd e Hl per i 2 TCM  
Le termocoppie Tc1 e Tc7, indicano rispettivamente la temperatura all'uscita e all'ingresso del preriscaldamento, Tc8 e Tc5 la temperatura del gas uscente dal reattore nelle tubazioni poste sopra la flangia internamente al forno ed esternamente.

Le prove di carica/scarica si svolgono in tre fasi:

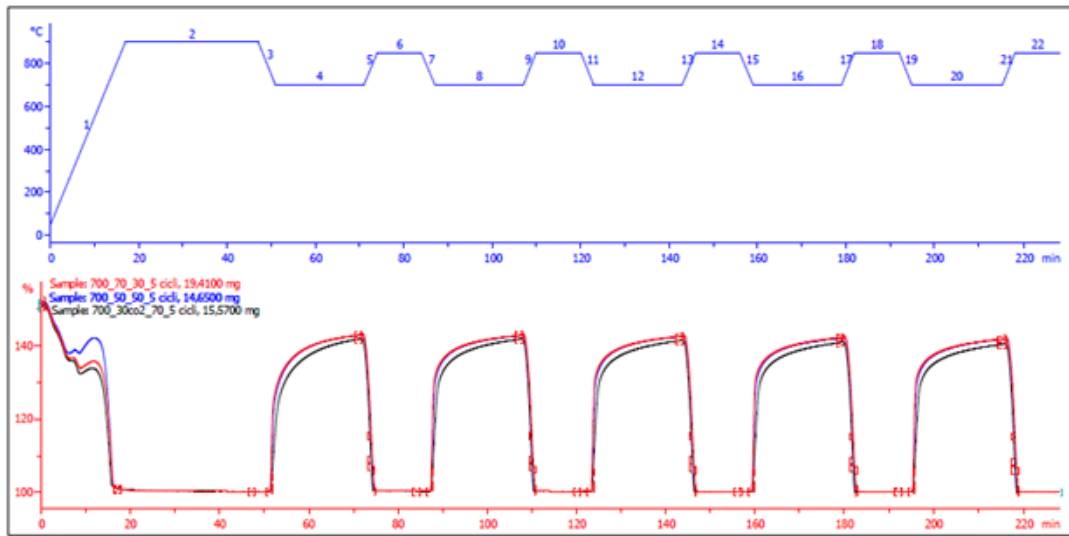
- riscaldamento fino alla temperatura di reazione in atmosfera di azoto. Per il TCM2, questo step è preceduto da uno step di rigenerazione a 850°C in atmosfera di azoto;
- invio del gas reattivo alla velocità superficiale e pressione stabilita per circa 10-20 minuti;
- riscaldamento fino alla temperatura di decomposizione di 850°C a pressione totale di un bar in atmosfera di azoto.

La massa totale di CO<sub>2</sub> assorbita durante tutta la prova, espressa come conversione totale **CONV<sub>TOT</sub>**, viene determinata nella fase di calcinazione.

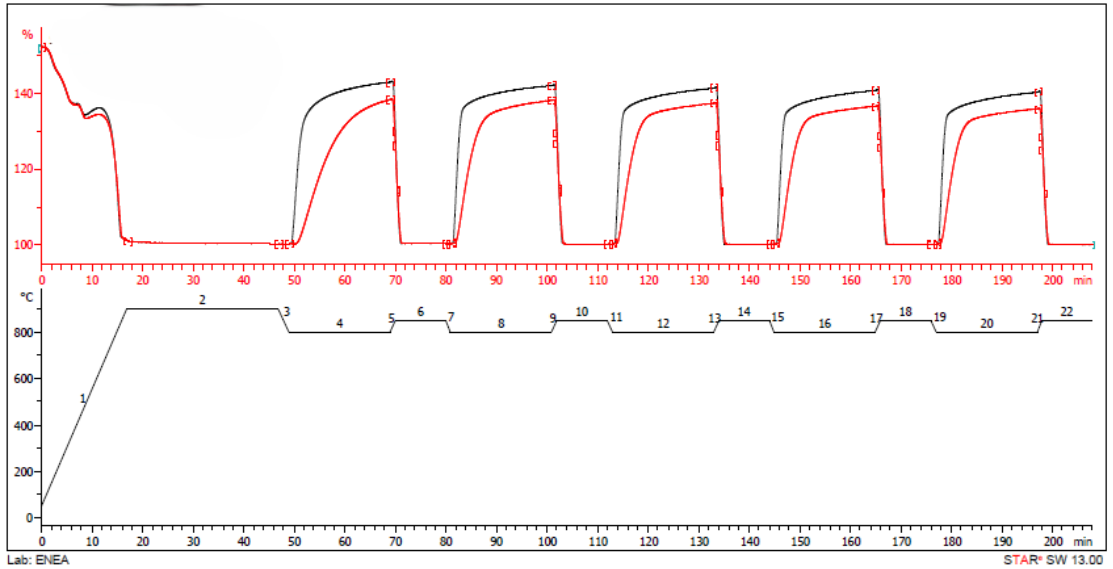
## 7.2 Risultati sistema CaO/CaCO<sub>3</sub> (TCM1)

Le prove di caratterizzazione termica del TCM1 sono state eseguite nelle condizioni operative descritte in Tabella 2. Si riportano in Figura 10 i relativi grafici. Si osserva che l'aumento di massa (espresso in percentuale in peso rispetto alla massa dry) della reazione di carbonatazione a 600 e 700°C è pressoché indipendente dalla concentrazione di CO<sub>2</sub> presente nel gas, mentre a 800°C si registra una conversione minore per concentrazioni superiori. Per quanto riguarda la resistenza al ciclaggio, il materiale mostra un comportamento migliore a

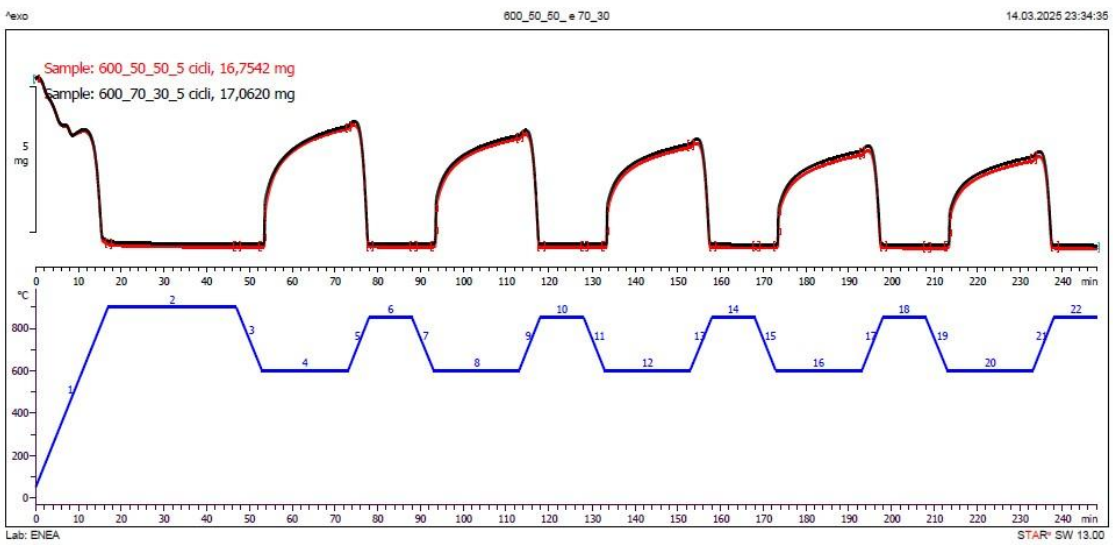
700°C, che è la temperatura in corrispondenza della quale la Mayenite esplica al meglio la sua funzione di "spacer" per mitigare la sinterizzazione.



^exo 800\_70\_30\_e 50\_50 18.03.2025 00:20:20



Lab: ENEA STAR SW 13.00



Lab: ENEA STAR SW 13.00

Figura 10. Analisi in TGA di 5 cicli di scarica/carica a 600,700 e 800°C

Le prove nel reattore a letto fluidizzato sono state svolte in condizioni analoghe alle prove di caratterizzazione termica in TGA, applicando però una pressione totale pari a 4 bar, come evidenziato in Tabella 3. Si riporta in Figura 11 il profilo di temperatura ottenuto per la prova P1, in cui è possibile osservare l'andamento delle termocoppie Tc6, Tc2, Tc3, Tc4 nel reattore e Tc5, Tc8 all'esterno del reattore. Il gas, dopo la fase di preriscaldamento, entra nel reattore a 600°C. La reazione di carbonatazione ha un'elevata velocità iniziale, con il massimo effetto esotermico registrato in prossimità del distributore (Tc6, 860°C). La temperatura diminuisce progressivamente lungo il reattore, con 860(Tc6)>808(Tc2)>704(Tc3)>602(Tc4)°C a causa della riduzione della concentrazione di **CaO** disponibile per la reazione. Inoltre, il calore prodotto dalla reazione viene progressivamente dissipato a causa dello **scambio termico** con il gas circostante e le pareti del reattore, favorendo un graduale raffreddamento fino a riportare la temperatura a **602°C** (misurata da Tc4 misura di wall) nella parte alta del reattore (le pareti del reattore sono mantenute a 600°C mediante il forno ceramico).

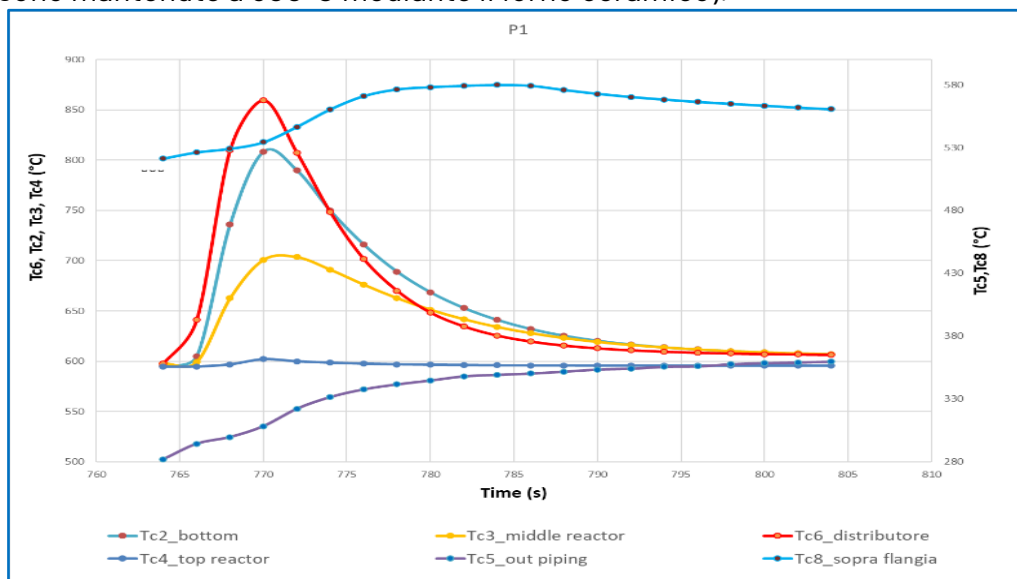


Figura 11. Andamento del profilo di temperatura delle termocoppie Tc6, Tc2, Tc3, Tc4, Tc5 e Tc8 per la prova P1.

Contrariamente a quanto atteso [17,18,19], si nota che il profilo di temperatura del letto non mostra un plateau dopo il raggiungimento del picco di temperatura a 860°C e ciò può dipendere da una limitata resa della fase "veloce" di reazione. Tale limitazione può verosimilmente essere attribuita a due fenomeni: una parziale disattivazione del materiale già nella prima prova, attribuibile alle severe condizioni di calcinazione imposte, e una riduzione della quantità di CaO presente nella zona dense, inferiore a quanto atteso per fenomeni di frantumazione e trascinamento nella zona alta del reattore. A conferma di ciò, viene eseguita la prova P13, una replica della prova P1, in cui il materiale reattivo ha già subito 12 cicli di calcinazione a 850°C. Come è possibile osservare dal grafico di Figura 13, la temperatura di picco è notevolmente diminuita, passando da 860°C a 750°C, così come la temperatura Tc2 da 800 a 700°C mentre la Tc3 ha una riduzione più limitata, perché passa da 700°C a 640°C. Questo comportamento può essere ricondotto al fenomeno di frantumazione: una frazione delle particelle presenti nella zona dense si è spostata nella zona alta del reattore, dove è posizionato un disco poroso di Inconel sinterizzato (mesh 80 µm), in cui effettivamente sono state raccolte le polveri più fini. Tali polveri fini non contribuiscono a riscaldare la zona dense del reattore, anche con il procedere della reazione di carbonatazione. Questa ipotesi è confermata da un incremento della temperatura Tc8 posta sopra la flangia, dove la temperatura del flusso in uscita aumenta da 580°C a 600°C. In Figura 12 C) viene mostrato l'interno del reattore al termine delle prove programmate da P1 a P17: nella figura (12D) si può osservare il blocco di materiale pressato al di

sotto del filtro superiore (pari a 2.8 g, ossia il 18%w/w) e una rappresentazione schematica (in figura 12A) del reattore, a conferma dell'ipotesi fatta.



Figura 12. Rappresentazione schematica del reattore (A), particolari della flangia alta con il disco poroso (B), del reattore aperto (C) e del materiale compattato sotto al disco poroso (D).

Per valutare l'effetto della velocità superficiale sull'evoluzione della reazione di carbonatazione sono state confrontate le prime prove (**P1, P2 e P3**), mentre per stabilire l'effetto della temperatura e della concentrazione di CO<sub>2</sub> sono state confrontate tra loro le prove successive da **P6-P17**.

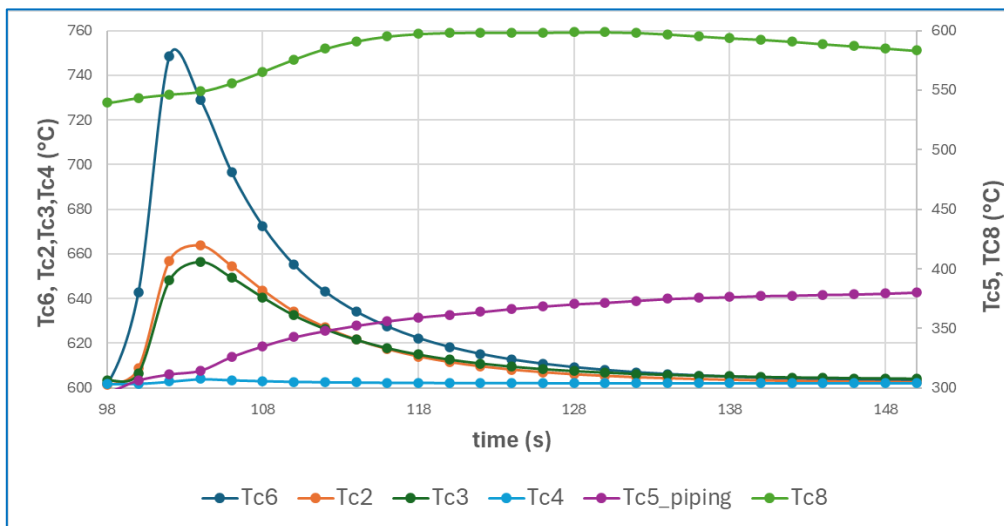


Figura 13. Andamento del profilo di temperatura delle termocoppie Tc6, TC2, Tc3, Tc4, Tc5 e Tc6 per la replica della prova P1.

### Prime prove: effetto della velocità superficiale.

Si mostrano nel grafico di Figura 14 gli andamenti della temperatura del letto in funzione del tempo per le prove iniziali, P1, P2 e P3, registrate a valori di portata decrescente, compresa tra 25.76, 21.5 e 10 NL/min, ma a medesima temperatura, pressione e concentrazione di CO<sub>2</sub> nel gas di processo. È possibile notare che inizialmente si ottiene la stessa velocità di reazione per le tre curve; tuttavia, al procedere della reazione, si osserva una riduzione della temperatura di picco in corrispondenza di minori portate, registrando rispettivamente il massimo della temperatura letta a 704, 681 e 660°C. Ciò suggerisce che, nelle condizioni sperimentali utilizzate, l'accumulo termochimico è favorito a velocità superficiali maggiori, in cui si ha un trasferimento di materia più efficiente senza però diluire l'effetto esotermico della reazione. Inoltre, calcolando l'area sottesa alle curve, che corrisponde al calore ceduto al gas durante la reazione di carbonatazione, si ottengono valori pari rispettivamente a 3067, 1789 e 1376 J, confermando quanto osservato.

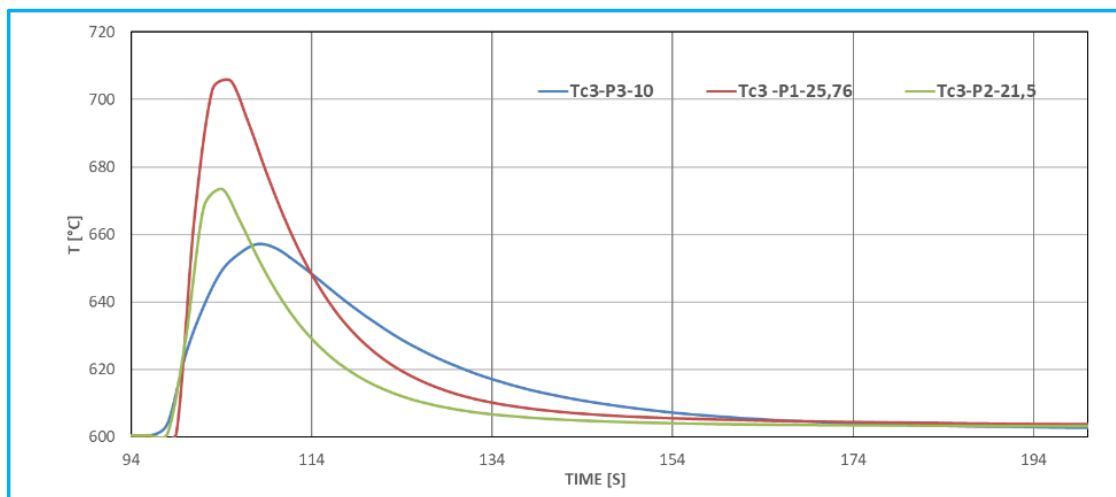


Figura 14. Andamento della temperatura del letto in funzione del tempo per tre diversi valori di velocità superficiali

### Effetto della concentrazione di CO<sub>2</sub>.

Si riportano nei grafici di Figura 15, Figura 16 e Figura 17 gli andamenti della temperatura del letto in funzione del tempo per temperature di carbonatazione di 600,700 e 800°C, al variare della concentrazione di CO<sub>2</sub> nel gas (30, 50 e 70%vol/vol). Dalle Figure si osserva che, ad alte concentrazioni di CO<sub>2</sub> (70%vol/vol), l'effetto esotermico più significativo si verifica a 600°C, mentre a concentrazioni minori, comprese tra 30 e 50%vol/vol, l'effetto esotermico più rilevante si registra a 600-700°C. Ad 800°C, l'effetto esotermico della reazione è minore e l'incremento della temperatura ha durata più breve rispetto alle altre temperature, in tutte le condizioni di concentrazione; a 800°C si registra comunque una conversione pari al 36%.

### Effetto della temperatura.

Per comprendere l'effetto della temperatura sull'evoluzione della reazione di carbonatazione, si analizza l'andamento della differenza di temperatura  $\Delta T_{c3}$  (tra l'inizio della reazione e il picco registrato in TC3) in funzione del tempo, fissando il contenuto di CO<sub>2</sub> nel gas ma variando la temperatura tra 600,700 e 800°C. Dai grafici di Figura 18, Figura 19 e Figura 20 si può notare che la reazione ha un rilascio di calore più efficace a 600 °C, senza differenze significative tra le diverse concentrazioni, con un  $\Delta T$  (rilevato sulla termocoppia Tc3) medio di 55 °C. Il comportamento è simile anche a 700°C se si lavora con gas con contenuti di CO<sub>2</sub> fino a 50% w/w, mentre per concentrazioni pari al 70% il  $\Delta T$  si riduce a c.a. 30°C. Per temperature maggiori, ossia a 800°C, il  $\Delta T$  è mediamente di 30°C indipendentemente dalla concentrazione di CO<sub>2</sub>.

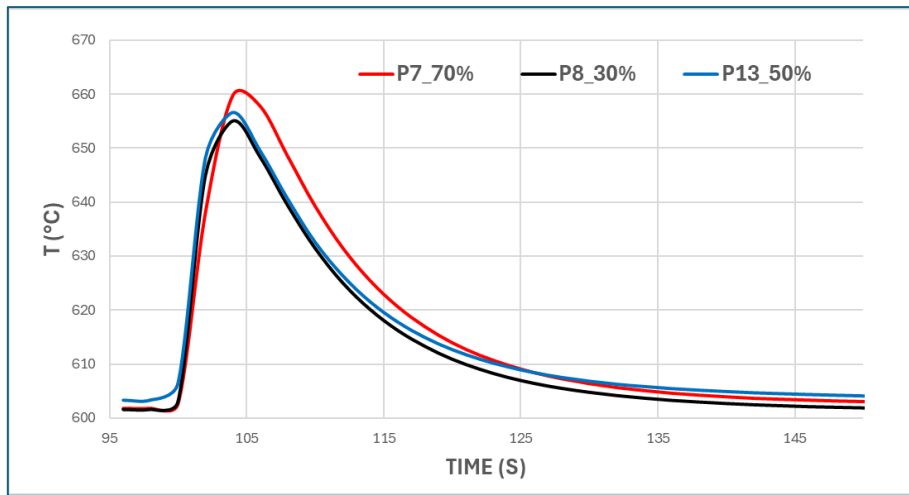


Figura 15. Andamento della temperatura del letto in funzione del tempo a 600°C per diverse concentrazioni di CO<sub>2</sub>.

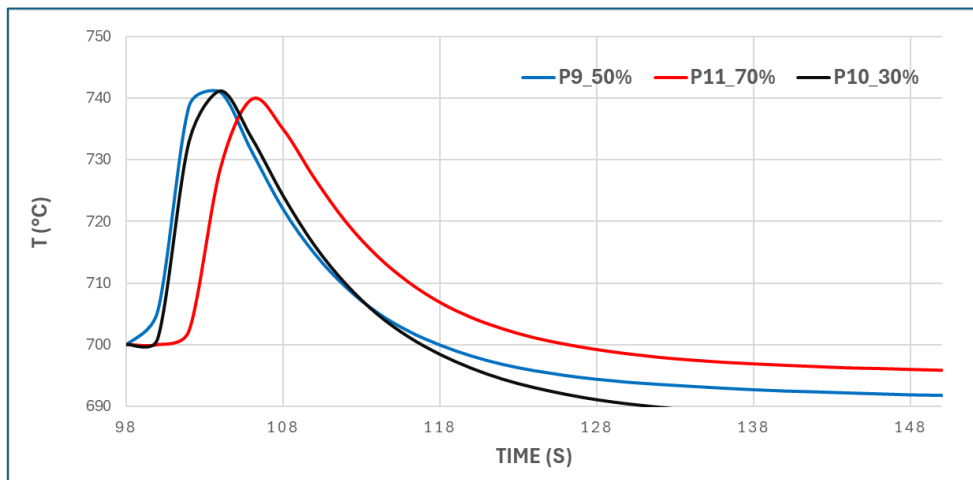


Figura 16. Andamento della temperatura del letto (Tc3) in funzione del tempo a 700°C per diverse concentrazioni di CO<sub>2</sub>.

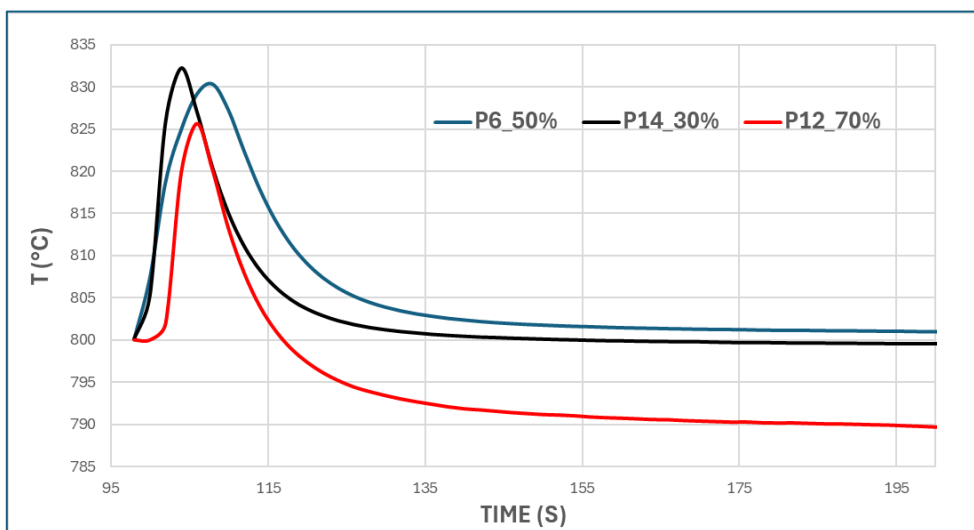


Figura 17. Andamento della temperatura del letto in funzione del tempo a 800°C per P6, P14 e P12.

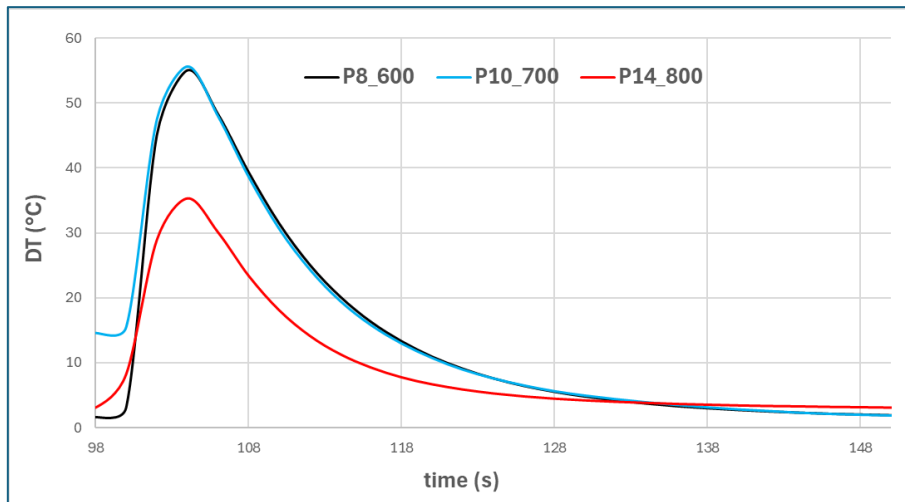


Figura 18. Andamento della temperatura del letto in funzione del tempo a 600°C-700 e 800°C, CO<sub>2</sub>= 30%vol/vol.

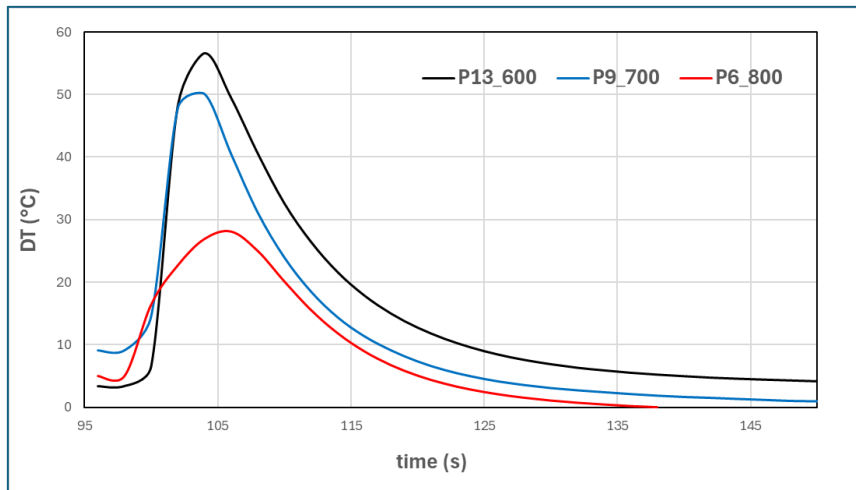


Figura 19. Andamento della temperatura del letto in funzione del tempo a 600°C-700 e 800°C e Ptot=4 bar, CO<sub>2</sub>= 50%vol/vol.

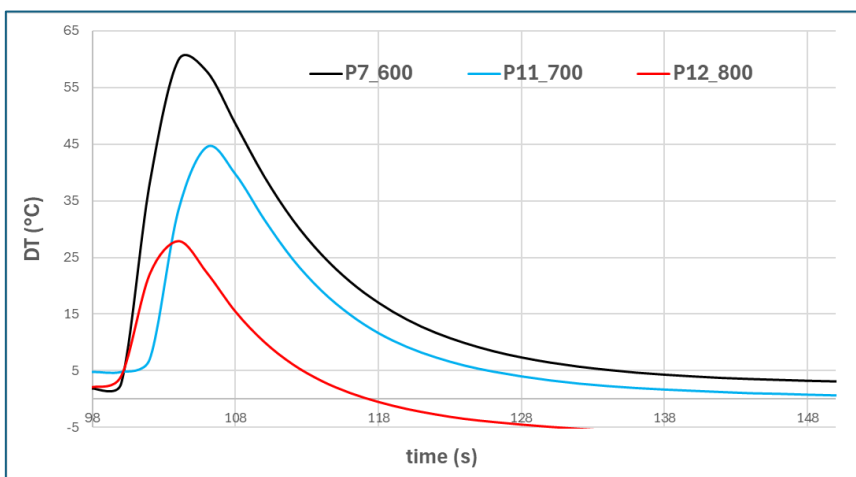


Figura 20. Andamento della temperatura del letto in funzione del tempo a 600°C-700 e 800°C, CO<sub>2</sub>=70%vol/vol.

### 7.3 Risultati sistema $MnAl_2O_4/MnAl_2O_{4-\delta}$ (TCM2)

Le prove di caratterizzazione termica del TCM2 in TGA sono state eseguite nelle condizioni operative riportate in Tabella 2. In Figura 21 sono graficate le risultanti curve termogravimetriche. Si osserva che l'aumento di massa (espresso in percentuale in peso rispetto alla massa dry) relativo alla reazione di ossidazione è significativo a 550°C e 450°C, con un incremento rispettivo del 0.66% e 0.60%w/w, mentre è pari al 0.18%w/w a 650°C. Questo comportamento può essere attribuito al fatto che la reazione di ossidazione è esotermica e dunque è sfavorita all'aumentare della temperatura, benché, come suggerito dall'analisi proposta da UniRM1 [4], in questo range di temperature e a pressione atmosferica la conversione di reazione è poco influenzata dalla temperatura. Si ipotizza piuttosto che la reazione di ossidazione a 650°C sia limitata da fattori riconducibili alla struttura cristallina dell'ossido sub-stoichiometrico stesso [20].

Nei primi tre cicli, le reazioni di carica e scarica appaiono reversibili: infatti il *mass gain* registrato corrisponde sostanzialmente con il *mass loss*.

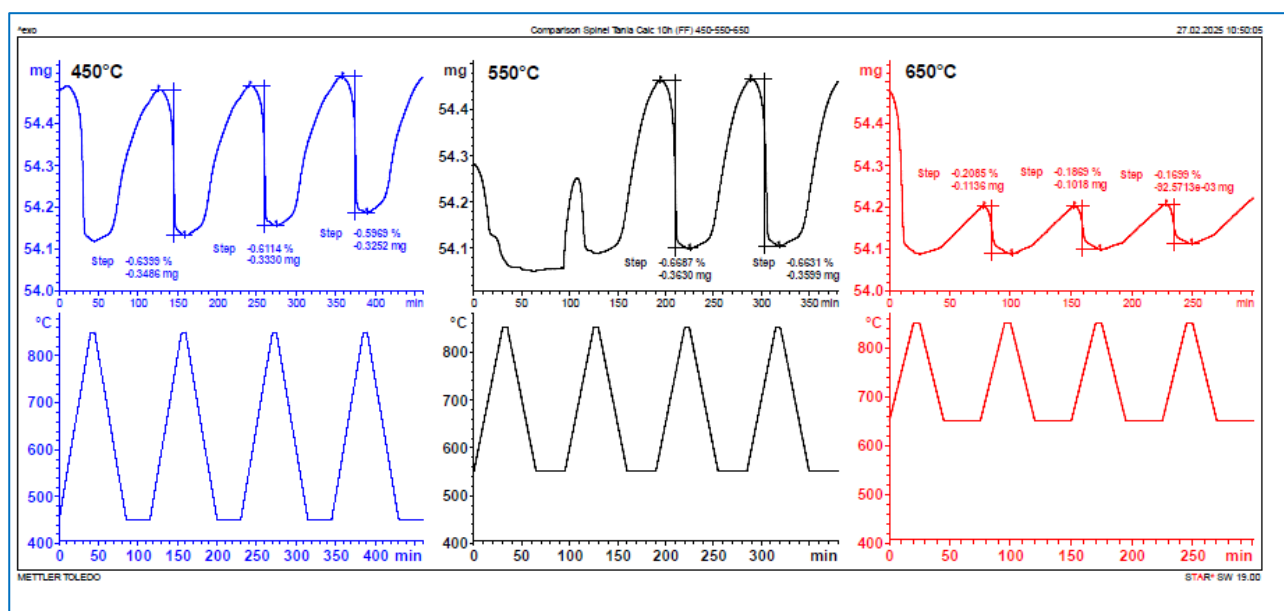


Figura 21. Analisi termo-gravimetrica a 450,550 e 650°C

Le prove nel reattore a letto fluidizzato sono state svolte in condizioni di temperatura analoghe alle prove di termo-caratterizzazione, ma a pressioni di 2 e 4 bar. Le condizioni di prova sono già state riportate Tabella 5.

In Figura 22 viene illustrato il profilo di temperatura della fase di scarica delle prove T3 e T4, in cui è possibile osservare l'andamento delle termocoppie Tc6, Tc2, Tc3, Tc4 nel reattore e Tc1 all'esterno del reattore. La reazione di ossidazione viene condotta a valle di un trattamento di rigenerazione a 850°C, seguito da una fase di raffreddamento fino al raggiungimento della temperatura di prova, in corrispondenza della quale si avvia il flussaggio con aria e l'applicazione della pressione di prova. Si può osservare che la reazione non parte molto velocemente e si registra un effetto esotermico omogeneo nelle tre zone del reattore. Il reattore lavora in condizioni praticamente isoterme in tutte le prove, con lieve discostamento per la prova T2.

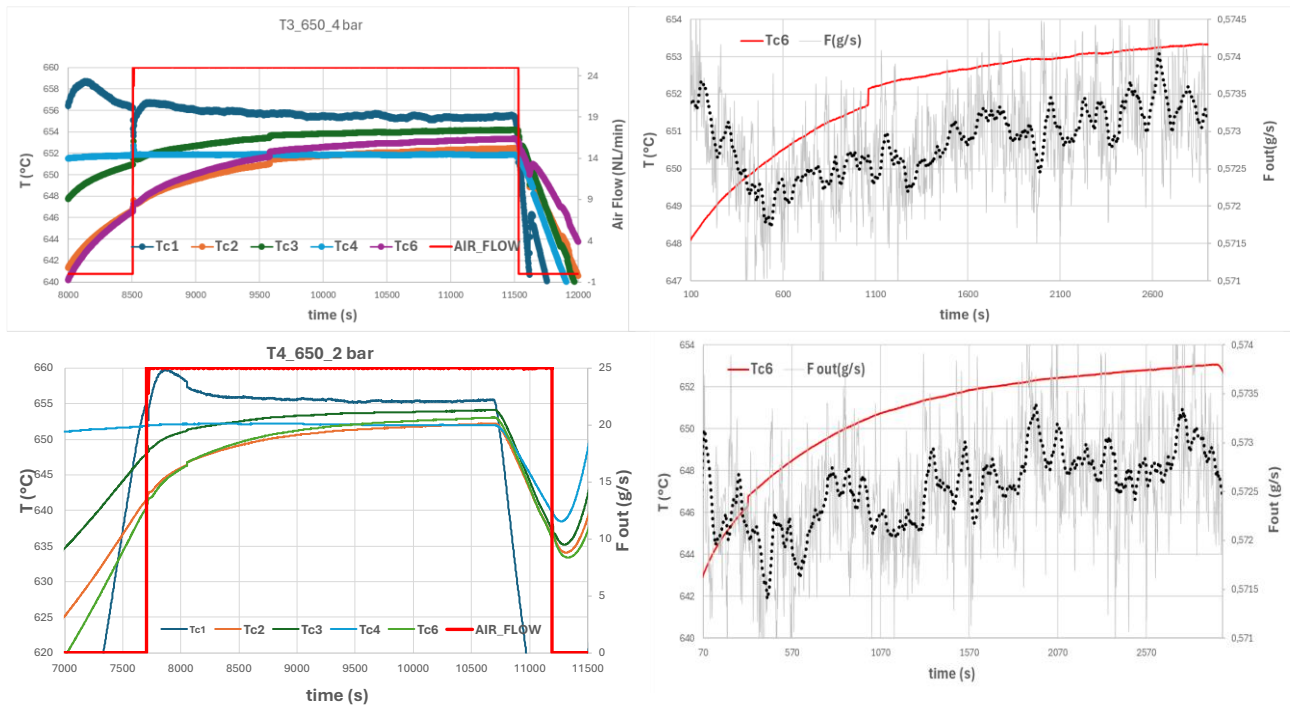


Figura 22. Andamento del profilo delle termocoppie nella fase di ossidazione e dell'andamento della portata in uscita dal reattore per la prova T3 e T4.

È possibile notare che la quantità di ossigeno assorbito durante la fase di scarica aumenta notevolmente rispetto alle prove svolte in TGA, dimostrando l'effetto benefico dell'aumento di pressione sulla conversione. Si osservano valori di mass gain molto superiori rispetto ai valori della TGA, pari a 6% w/w per le prove a 4 bar e mediamente 4% per le prove a 2 bar. Non si notano tuttavia effetti legati alla temperatura, poiché per entrambi i livelli di pressione applicati non si registrano variazioni significative. L'aumento di temperatura della fase di scarica non è repentino, ma graduale per i primi 30 minuti e poi tende a stabilizzarsi, analogamente a quanto riscontrato dalle prove di caratterizzazione termica del materiale, riportate nel report UNIRM2 [6]

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

Pubblicazione scientifica risultante dall'attività svolta.

1- Liberatore R., Delise T., Tizzoni A.C., Spadoni A., Mansi E., Corsaro N., Turchetti L., Morabito T., Lanchi M., Sau S.; Fluidized bed reactor sizing using manganese aluminium spinel for thermochemical storage (2024) Journal of Energy Storage, 78, art. no. 110039 DOI: 10.1016/j.est.2023.110039

2- Spadoni A., Sau S., Corsaro N., Lanchi M., Tizzoni A.C., Veca E., Falconieri M., Della Seta L., De Girolamo Del Mauro A., Turchetti L., Mansi E., Liberatore R. Thermochemical heat storage through CaO-Mayenite/CaCO<sub>3</sub> system: Thermal performances comparison for two synthesis methods. (2023) Journal of Energy Storage, 72, art. no. 108386 DOI: 10.1016/j.est.2023.108386

3- Lanchi M., Murmura M.A., Spadoni A., Sau S., Tizzoni A.C., Corsaro N., Turchetti L., Liberatore R., Annesini M.C. Carbonation Reaction of the CaO-Mayenite System: Kinetic Analysis at Different CO<sub>2</sub> Partial Pressures (2023) AIP Conference Proceedings, 2815(1), art. no. 160006, DOI: 10.1063/5.0148838

4- Lanchi M., Spadoni A., Sau S., Tizzoni A.C., Varsano F., Corsaro N., Turchetti L., Liberatore R., Mauro A.D.G.D., Delise T., Mansi E., Murmura M.A., Annesini M.C. Mayenite-supported CaO for thermochemical storage applications: Ageing time effect over conversion (2022) AIP Conference Proceedings, 2445, art. no. 160009 DOI: 10.1063/5.0085760

## 10 Eventi di disseminazione

Si riporta di seguito la lista degli eventi di disseminazione scaturiti dall'attività svolta.

1) carbonation reaction of the CaO-mayenite system: kinetic analysis at different CO<sub>2</sub> partial pressures. AIP Conference Proceedings 2815, 160006 (Ottobre 2023)

2) CaO-Mayenite/CaCO<sub>3</sub> high temperature (600-900°C) thermochemical storage system. Presentazione orale conferenza Nanoinnovation 2023, Roma.

3) Meeting ENEA - RdS Prog 1.2 PTR 22-24-18 Aprile 2024, Casaccia;

4) "Materials for high temperature thermochemical energy storage" poster al meeting Stories 2024, 3-7 giugno (Roma).

## 11 Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale

Allo stato dell'arte attuale, gli impianti di accumulo termochimico ad alta temperatura proposti raggiungono al massimo un TRL compreso tra 4 e 5. Si tratta per lo più di reattori termochimici accoppiati alla tecnologia solare a concentrazione (reattori ad irraggiamento solare diretto operanti in regime di letto fluidizzato (fluidized bed, FB) riciccolante), come nel caso dell'impianto di accumulo termochimico di capacità pari a 10kW<sub>th</sub> del progetto europeo Socratces [15], uno dei case studies più significativi in quest'ambito. In tale progetto, si usa il limestone, roccia calcarea naturale, come materiale reattivo ed il reattore a letto fluidizzato è direttamente integrabile con impianti di tipo CSP. Sempre in questo contesto, Tregambi et al. [21] hanno analizzato un reattore FB con un diametro interno di 0.1 m, esposto a un forno solare simulato da 12 kW<sub>el</sub>. Lo studio ha evidenziato come l'irradiazione diretta del letto possa raggiungere temperature sufficientemente elevate per sostenere reazioni endotermiche, come la calcinazione del calcare, con un'efficienza termica prossima al 90%. Questo processo non solo consente l'accumulo di energia termochimica, ma offre anche la possibilità di catturare CO<sub>2</sub> dai gas di combustione attraverso il ciclo del calcio (Calcium Looping, CaL). Un ulteriore sviluppo è rappresentato dal concetto di "batteria termochimica" basata su reattori a letto fluidizzato autotermici. Solimene et al. [22] hanno proposto un dispositivo che alterna una

fase di carica, in cui l'energia solare è immagazzinata attraverso una reazione endotermica gas-solido, e una fase di scarica, in cui l'energia chimica accumulata viene rilasciata tramite la reazione esotermica inversa. Il reattore è progettato per recuperare il calore sensibile dei prodotti di reazione ai fini del preriscaldamento dei reagenti, migliorando così l'efficienza complessiva del processo. Anche in questo caso, la calcinazione/carbonatazione del calcare è stata utilizzata come reazione modello, raggiungendo efficienze termiche elevate e dimostrando la fattibilità del concetto. Altri progetti di accumulo termochimico significativi sono Progetto TcsTower e STORreProject, già citati nel report della precedente LA4.6.[8]

Nella configurazione del reattore a letto bollente (BB, bubbling bed), proposta nella presente attività PTR2022-2024, si prevede l'uso di un fluido termovettore gassoso che, attraversando il letto bollente di solido reattivo, si riscalda per contatto diretto e rende successivamente disponibile il calore all'utenza termica. Rispetto allo SoA attuale, tale opzione risulta poco indagata, poiché in tale configurazione le proprietà del materiale termochimico impiegato devono essere modulate più finemente, essendo stringenti i requisiti per la fluidizzazione ottimale del materiale, sia in termini di stabilità, che di dimensione delle particelle, al fine di evitarne fenomeni di sgretolamento e di fuoriuscita dal reattore. La maggior parte dei TCM ottenuti da sintesi non può essere utilizzato tal quale, perché presenta una granulometria troppo fine e necessita quindi di un processo aggiuntivo di aggregazione, mediante ad esempio la tecnica di spray-dry, adottata. Tale tipologia di reattore può risultare più economica rispetto alla configurazione a letto ricircolante perché non necessita di uno step per l'abbattimento ciclonico delle polveri e di un circuito chiuso per la movimentazione e la ricircolazione delle stesse all'interno del reattore.

## 12 Riferimenti

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. Report RdS/PTR22-24\_PR1.2\_LA4.15\_199. Modellizzazione di un reattore a letto fluidizzato per sistemi di stoccaggio termochimico basati su carbonati e ossidi misti. M.A. Murmura, A. Brasiello, S. Cerbelli, M.C. Annesini
5. Report RdS\_PTR 22-24\_PR 1.2\_LA4.16\_095. S. Licoccia, C. D'Ottavi. Studio di metodi di sintesi ottimizzati e caratteristiche morfologiche e termofisiche dei sistemi termochimici basati su ossidi misti.
6. Report RdS/PTR22-24\_PR1.2\_LA4.20\_203. Stabilità chimica e morfologica dei sistemi termochimici ottimizzati per l'utilizzo in letti fluidizzati. C. D'Ottavi, M. Battaglia, S. Licoccia
7. Morabito T., Sau S., Tizzoni A.C., Spadoni A., Capocelli M., Corsaro N., D'Ottavi C., Licoccia 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]
8. Report RdS/PTR22-24 PR1.2\_LA4.6\_093. Analisi teorica preliminare della densità di accumulo dei sistemi reattivi di interesse in reattore a letto fluidizzato. A. Spadoni, M. Lanchi, S. Sau, A. C. Tizzoni, N. Corsaro, R. Liberatore, L. Turchetti, G. Giorgi, G. Napoli.

9. 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).]
10. 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.
11. Levenspiel O. *Chemical reaction engineering*. Industrial and Engineering Chemistry Research. 1999.
12. Perry RH, Green DW. *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill; 2008
13. 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
14. <https://www.federbeton.it/News/Notizie-da-Federbeton/pubblicato-il-rapporto-di-filiera-federbeton-riferito-al-2020>
15. <https://socratces.eu/>
16. 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).
17. S.K Bathia, D.D Perlmutter "Effect of the product layer on the kinetics of the CO<sub>2</sub>-lime reaction" *Aiche Journal*, 29, 79, 1983
18. Abanades, J. C. The Maximum Capture Efficiency of CO<sub>2</sub> using a Carbonation-Calcination Cycle of CaO/CaCO<sub>3</sub>. *Chem. Eng. J.* 2002, 90, 303
19. P. Sun, J. R. Grace, C. J. Lim, E. J. Anthony "The Effect of CaO Sintering on Cyclic CO<sub>2</sub> Capture in Energy Systems" *AIChE Journal* ,2007 Vol. 53, No. 9, p 2432-2442
20. Sahoo P, Tan JB, Zhang ZM, et al. Engineering the surface structure of binary/ternary ferrite nanoparticles as high-performance electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *ChemCatChem*. 2018;10:1075-1083
21. Tregambi, C., Di Lauro, F., Montagnaro, F., Salatino, P., & Solimene, R. (2019). Limestone calcination–carbonation in a fluidized bed reactor/receiver for thermochemical energy storage applications. *AIP Conference Proceedings*, 2126, 210008. <https://doi.org/10.1063/1.5117757>
22. Tregambi, C., Salatino, P., Solimene, R., & Montagnaro, F. (2018). An experimental characterization of Calcium Looping integrated with concentrated solar power. *Chemical Engineering Journal*, 331, 794–802. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.068>