

# Ricerca di Sistema elettrico



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



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA



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, Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente, Università di Roma "La Sapienza"

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

Linea di attività: 4.15

Responsabile del Progetto: Margherita Moreno, ENEA.

Responsabile del Work Package: Raffaele Liberatore, ENEA.

Responsabile Linea di Attività: Maria Anna Murmura

Mese inizio previsto: 13

Mese inizio effettivo: 13

Mese fine previsto: 24

Mese fine effettivo: 24

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 .....	4
2	Risultati ottenuti.....	4
3	Prodotti attesi .....	4
4	Prodotti sviluppati .....	4
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati .....	5
6	Sintesi delle attività svolte.....	5
7	Dettaglio delle attività svolte .....	5
7.1	Modellizzazione dei reattori a letto fluidizzato per il sistema $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$ .....	5
7.2	Modello del reattore per il sistema $\text{MnAl}_2\text{O}_4/\text{MnAl}_2\text{O}_{4-\delta}$ .....	8
7.2.1	Modello semplificato del reattore per il sistema $\text{MnAl}_2\text{O}_4/\text{MnAl}_2\text{O}_{4-\delta}$ .....	10
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	12
9	Pubblicazioni scientifiche .....	12
10	Riferimenti bibliografici.....	12
11	Eventi di disseminazione .....	13
12	Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale .....	13

## Indice delle figure

- Figura 1. Pannello a) conversione (curva nera) e della temperatura media (curva rossa) nel tempo; pannello b) temperatura del gas lungo  $z$  a diversi tempi; pannello c) altezza del letto fluidizzato nel tempo; pannello d) profili di concentrazione di  $\text{CO}_2$  effettivi (linee continue) e di equilibrio (linee tratteggiate). Nei pannelli (b) e (d) le curve sono valutate a 1 s (nera), 20 s (rossa) e 200 s (blu). Risultati ottenuti con alimentazione costituita da una miscela al 10% in  $\text{CO}_2$ , temperatura di ingresso del gas iniziale del solido di 873 K ..... 7
- Figura 2. Conversione e temperatura del solido nel tempo (pannello a) e della temperatura del gas lungo  $z$  a diversi tempi (pannello b). Nel pannello (b) le curve continue indicano i profili di temperatura nell'intervallo di tempo in cui il reattore si sta scaldando, mentre quelle tratteggiate sono relative alla fase di raffreddamento - 1 s (nera), 80 s (rossa), 150 s (blu), 250 s (verde), 500 s (viola).  $P = 2$  atm, temperatura del gas in ingresso e temperatura iniziale del solido entrambe di 773 K. .... 9
- Figura 3. Confronto tra conversione (pannello a) e temperatura media (pannello b) ottenute con il modello two-equation (curva nera continua) e one-equation (curva rossa tratteggiata) a 2 atm, temperatura iniziale di 923 K,  $u = 5u_{mf}$ . .... 11

## Indice delle tabelle

- Tabella 1. Velocità di minima fluidizzazione, minima e terminale per  $\text{CaO}$ /mayenite e  $\text{CaCO}_3$ /mayenite a diverse composizioni del gas. Risultati ottenuti a  $800^\circ\text{C}$ . .... 5
- Tabella 2. Specifiche di massima ..... 6
- Tabella 3. Indicatore di performance per la fase di scarica del sistema  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  per diverse concentrazioni di  $\text{CO}_2$  in ingresso a pressione di 4 atm e  $u = 5u_{mf}$  ..... 8
- Tabella 4. Velocità di minima fluidizzazione, minima e di bolle e terminale per  $\text{MnAl}_2\text{O}_4/\text{MnAl}_2\text{O}_{4-\delta}$  in aria a diverse temperature. .... 8
- Tabella 5. Indicatore di performance per la fase di scarica del sistema  $\text{MnAl}_2\text{O}_4/\text{MnAl}_2\text{O}_{4-\delta}$  per diverse pressioni e temperature operative, con  $u = 5u_{mf}$  ..... 10

## 1 Risultati attesi

Modello per reattore a letto fluidizzato per la descrizione dello stoccaggio termochimico con due diversi sistemi reattivi.

Modello semplificato per la valutazione dei principali parametri di performance al variare delle condizioni operative.

## 2 Risultati ottenuti

L'uso dei modelli sviluppati in questa LA per descrivere il comportamento di letti fluidizzati per lo stoccaggio termochimico ha evidenziato i seguenti aspetti.

Per il sistema  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$ :

- A conversione finale fissata, si ottiene un maggiore rilascio di energia e una maggiore efficienza del sistema lavorando con concentrazioni maggiori di  $\text{CO}_2$  in ingresso e temperature iniziali più elevate.
- A tempo di operazione fissato, si mantiene la convenienza a lavorare con alte concentrazioni di  $\text{CO}_2$  in ingresso, ma diventa più conveniente lavorare a temperature più basse, quando la velocità della reazione di carbonatazione è maggiore, grazie agli effetti positivi della bassa temperatura sulle condizioni di equilibrio della reazione stessa. Questo aspetto è particolarmente importante e rilevante perché è ragionevole ipotizzare che, nelle applicazioni reali, venga fissato un tempo di operazione piuttosto che una conversione. Inoltre, una minore temperatura iniziale comporta una riduzione del costo energetico del complesso nel suo insieme, soprattutto per quanto riguarda il riscaldamento iniziale del solido reagente.

Per il sistema  $\text{MnAl}_2\text{O}_4/\text{MnAl}_2\text{O}_{4-6}$

- Si evidenziano ottime efficienze del processo, in tutto il range di condizioni operative analizzato, anche se la quantità totale di energia trasferita al gas è bassa, a causa del basso grado di ossidazione/riduzione ottenibile;
- Si riscontra un vantaggio a lavorare con elevati rapporti tra portata di gas entrante e massa di solido caricata nel reattore.

## 3 Prodotti attesi

I prodotti attesi per questa LA sono:

- modello per reattore a letto fluidizzato per la descrizione dello stoccaggio termochimico con due diversi sistemi reattivi;
- modello semplificato per la valutazione dei principali parametri di performance al variare delle condizioni operative.

## 4 Prodotti sviluppati

- modello per reattore a letto fluidizzato per la descrizione dello stoccaggio termochimico con due diversi sistemi reattivi;
- modello semplificato per la valutazione dei principali parametri di performance al variare delle condizioni operative per il sistema basato sullo spinello di manganese.

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non ci sono stati scostamenti significativi su attività e risultati. La valutazione degli indicatori di performance, prevista per la successiva LA 4.19, è stata anticipata a questa LA.

## 6 Sintesi delle attività svolte

Nel corso della presente LA sono stati sviluppati modelli preliminari per la descrizione del comportamento dei sistemi basati sulle coppie reattive  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  e  $\text{MnAlO}_4\text{-d}/\text{MnAl}_2\text{O}_4$  nella fase di scarica. I modelli descrivono un'operazione in modalità semi-batch, in cui il solido si trova in condizioni di mescolamento perfetto, mentre il gas lo attraversa con un flusso a pistone. Utilizzando questi modelli, è stato analizzato il comportamento dei due sistemi al variare delle condizioni operative, con l'intento di verificare la fattibilità di adottare reattori a letto fluidizzato per lo stoccaggio termochimico e di identificare i parametri chiave che determinano il comportamento del reattore.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

### 7.1 Modellizzazione dei reattori a letto fluidizzato per il sistema $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$

Il regime di fluidizzazione di un reattore dipende dalla velocità e densità del gas, nonché da dimensioni e densità apparente del materiale solido reagente. Nel caso delle reazioni considerate in questa sede per lo stoccaggio termochimico, è quindi necessario tener conto dell'effetto della variazione di densità e dimensione delle particelle solide al procedere delle reazioni. In Tabella 1 sono riportate le velocità di minima fluidizzazione e terminale a  $800^\circ\text{C}$ , considerando particelle di  $\text{CaCO}_3/\text{Mayenite}$  e di  $\text{CaO}/\text{Mayenite}$ , per coprire l'intero intervallo di densità. È inoltre stato valutato l'effetto della composizione del gas sul valore di queste velocità caratteristiche. Le particelle solide sono state considerate di diametro pari a  $200\ \mu\text{m}$ . E le densità apparenti del solido sono state poste pari a  $1448$  e  $2512\ \text{kg}/\text{m}^3$ , rispettivamente, per le particelle di  $\text{CaO}/\text{mayenite}$  e di  $\text{CaCO}_3/\text{mayenite}$ .

Dai risultati riportati in tabella è evidente che, a temperatura fissata, le velocità caratteristiche sono poco influenzata dalla composizione – e quindi dalla densità – del gas, mentre risentono in maniera più significativa della densità del solido. Questo risultato indica l'importanza di accertarsi che le condizioni operative siano tali da evitare un cambiamento nel regime di fluidizzazione al procedere della reazione, e quindi al variare delle densità del solido. È inoltre interessante che, nonostante l'effetto della densità del gas sia limitato, il suo effetto sulle velocità caratteristiche è tale per cui il rapporto tra velocità terminale e velocità di minima fluidizzazione aumenti all'aumentare della concentrazione di aria. Questo aspetto è da considerarsi in fase di progettazione del reattore, in quanto influisce sulla flessibilità delle condizioni operative da impiegare.

Per il sistema  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$ , è stato sviluppato un modello del reattore di laboratorio operante Tabella 1. Velocità di minima fluidizzazione, minima e terminale per  $\text{CaO}/\text{mayenite}$  e  $\text{CaCO}_3/\text{mayenite}$  a diverse composizioni del gas. Risultati ottenuti a  $800^\circ\text{C}$ .

	$\text{CO}_2$		50% $\text{CO}_2$ /50% aria		aria	
	$\text{CaO}/\text{mayenite}$	$\text{CaCO}_3/\text{mayenite}$	$\text{CaO}/\text{mayenite}$	$\text{CaCO}_3/\text{Mayenite}$	$\text{CaO}/\text{mayenite}$	$\text{CaCO}_3/\text{mayenite}$
$u_{mf}$ [m/s]	0.043	0.074	0.043	0.074	0.043	0.074
$u_t$ [m/s]	0.785	1.10	0.838	1.19	0.903	1.30

nella fase di carbonatazione, in quanto è noto che questa fase del processo sia lenta rispetto alla reazione di carbonatazione. Le dimensioni di riferimento sono quelle che sono state proposte per il reattore di laboratorio e sono riportate in Tabella 2.

Tabella 2. Specifiche di massima del reattore

Parametro	Valore
Diametro [cm]	3.5
Altezza [cm]	50
Diametro particelle solide [ $\mu\text{m}$ ]	150-200
Massa di solido nel reattore [g]	10

Il reattore è stato modellizzato sulla base delle seguenti ipotesi:

1. Mescolamento perfetto del solido: questa ipotesi è valida nel caso di operazione del reattore in regime di fluidizzazione omogenea
2. Flusso a pistone del gas
3. Velocità di reazione di carbonatazione descritta con un modello multigrain shrinking-core, precedentemente proposto in letteratura [1], considerando solo la fase veloce della reazione.

Il modello è descritto nel dettaglio nel rapporto tecnico secondario.

In Figura 1 sono stati riportati gli andamenti di alcune delle grandezze principali per un reattore operante a pressione di 4 atm, con una massa iniziale di CaO di 10 g e alimentando una miscela al 10% di CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> e con una portata pari a cinque volte quella necessaria per ottenere la velocità di minima fluidizzazione e riportata in Tabella 1. Si è considerato di alimentare un gas a 600°C e che la temperatura iniziale del solido fosse la stessa di quella di ingresso del gas. In Figura 1(a) è riportato l'andamento della conversione media del solido nel tempo. È da sottolineare che i risultati hanno significato fino a una conversione del 30% circa, oltre la quale si entrerebbe in un regime in cui la reazione è limitata dalla diffusione della CO<sub>2</sub> attraverso lo strato di cenere di cui, come spiegato precedentemente, non si è tenuto conto nello sviluppo di questo modello semplificato. In Figura 1(b) sono invece riportati gli andamenti della temperatura del gas lungo il reattore al variare del tempo. Sono stati considerati solo i primi 100 s del processo, ovvero quelli in cui la reazione superficiale è cinematicamente controllante. Anche per quanto riguarda la coordinata assiale, i risultati sono riportati fino a un valore di 0.07 m, che corrisponde alla massima altezza del letto fluidizzato, come riportato in Figura 1(c). Quest'ultima evidenza che, a seguito di un'espansione iniziale, l'altezza del letto diminuisce al procedere della reazione. Questo è dovuto al fatto che la graduale carbonatazione del CaO porta a un aumento della densità del solido, con conseguente aumento della velocità terminale e conseguente riduzione del grado di vuoto del letto. La velocità del gas non cambia in maniera significativa durante il processo perché, se da una parte la reazione della CO<sub>2</sub> porta a una riduzione della portata molare, l'aumento di temperatura influisce sulla densità e contribuisce ad aumentare la velocità del gas. È interessante notare come, diversamente da quanto accade nei reattori a letto fisso, la reazione coinvolge simultaneamente tutto il solido presente nel reattore. Questo si riflette anche nei profili di concentrazione della CO<sub>2</sub>, mostrati in Figura 1(d) con linee continue, rispetto a quelli che si avrebbero in condizioni di equilibrio (linee tratteggiate in Figura 1(d)). Nell'RT secondario sono riportati i risultati ottenuti al variare delle condizioni operative.

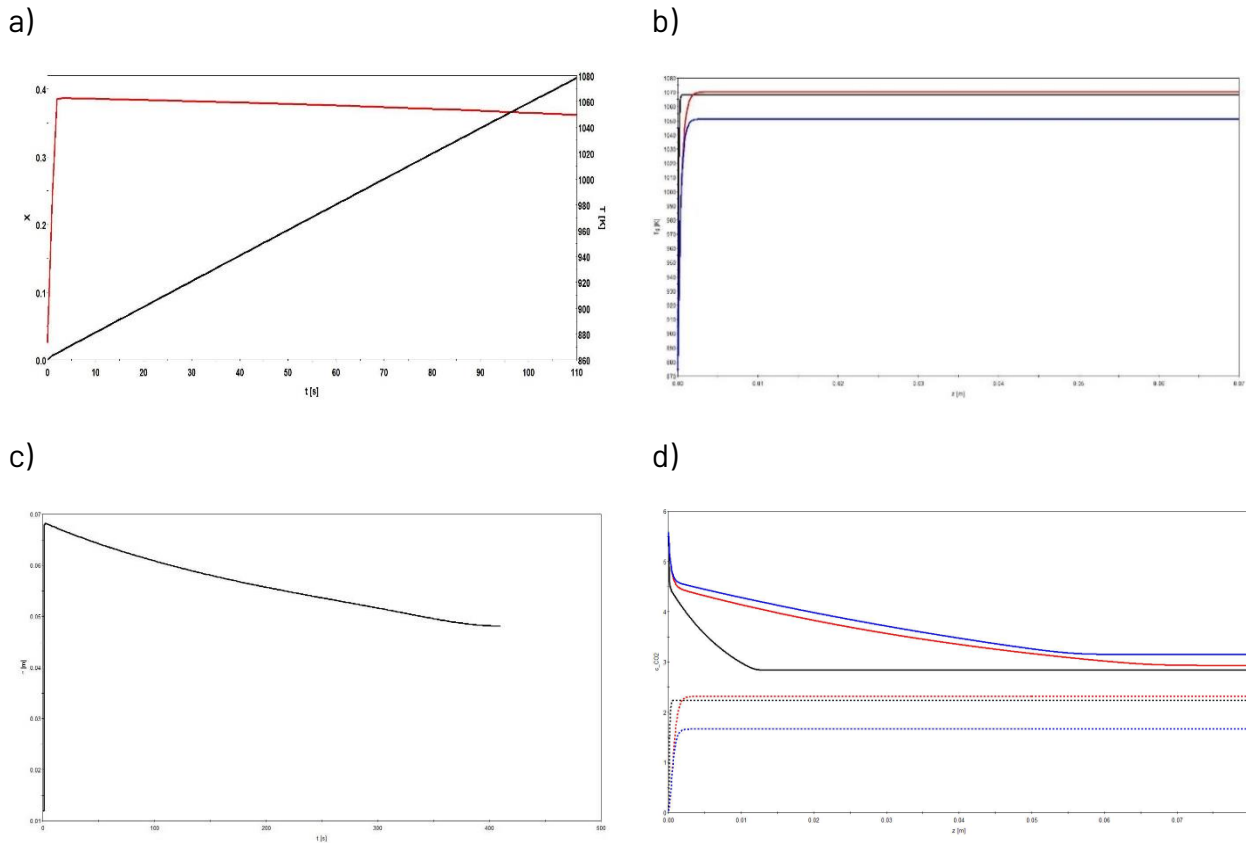


Figura 1. Pannello a) conversione (curva nera) e della temperatura media (curva rossa) nel tempo; pannello b) temperatura del gas lungo z a diversi tempi; pannello c) altezza del letto fluidizzato nel tempo; pannello d) profili di concentrazione di CO<sub>2</sub> effettivi (linee continue) e di equilibrio (linee tratteggiate). Nei pannelli (b) e (d) le curve sono valutate a 1 s (nera), 20 s (rossa) e 200 s (blu). Risultati ottenuti con alimentazione costituita da una miscela al 10% in CO<sub>2</sub>, temperatura di ingresso del gas iniziale del solido di 873 K

Il fattore di performance utilizzato in questa sede, e indicato con IP, è definito secondo l'espressione riportata nell'Eq. (1)

$$IP = \frac{\int_0^t F_{out} c_{p,out} (T_{out} - T_{in}) dt'}{n_{CaO}^0 X (-\Delta H_r)} \quad (1)$$

In Tabella 3 sono riportati i valori dell'indice calcolato per frazioni molari di CO<sub>2</sub> in ingresso di 0.20 e 0.05 e temperature iniziali di 773 e 873 K. Tutti i risultati sono relativi a una pressione operativa di 4 atm e velocità del gas pari a 5 volte quella necessaria per ottenere le condizioni di minima fluidizzazione. Gli indici sono stati valutati sia considerando come intervallo di tempo quello necessario per ottenere una conversione del 30%, e pari a 67 o 137 s, rispettivamente per y<sub>CO2</sub> pari a 0.20 e 0.05; sia considerando lo stesso intervallo di tempo, pari a 85 s, dopo i quali si ottengono conversioni rispettivamente pari a 37% e 19%. È interessante notare che, nel caso di un'alimentazione contenente una minore quantità di CO<sub>2</sub>, l'efficienza è maggiore perché, a parità di conversione finale, si ha una durata maggiore della fase di scarica, con una temperatura di uscita del gas inferiore di circa 70°C rispetto a quella ottenuta nel caso di un'alimentazione al 20% di CO<sub>2</sub>. Si noti che considerare la performance per una fissata durata del tempo di scarica, piuttosto che per una data conversione del CaO, non porta a risultati significativamente diversi da un punto di vista di efficienza, ma la quantità totale di energia accumulata del gas diminuisce notevolmente abbassando la concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'alimentazione e lavorando con una fase di scarica di durata fissata e pari a 85 s.

Tabella 3. Indicatore di performance per la fase di scarica del sistema CaO/CaCO<sub>3</sub> per diverse concentrazioni di CO<sub>2</sub> in ingresso a pressione di 4 atm e  $u = 5u_{mf}$

		773 K		873 K	
		$y_{CO_2} = 0.2$	$y_{CO_2} = 0.05$	$y_{CO_2} = 0.2$	$y_{CO_2} = 0.05$
<b>X = 0.3</b>					
IP		0.613	0.621	0.695	0.717
	energia rilasciata [kJ]	5.88	5.92	6.66	6.84
	tempo per la conversione [s]	45	90	80	145
<b>t = 85 s</b>					
IP		-	0.580	0.687	0.712
	energia rilasciata [kJ]	-	5.90	8.08	4.30
X		-	0.28	0.38	0.20

## 7.2 Modello del reattore per il sistema MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MnAl<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub>

Quanto detto in precedenza per il sistema CaO/CaCO<sub>3</sub> può essere ripetuto per il sistema MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MnAl<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub>, tenendo presente però che la variazione della densità del solido nel corso del processo è sostanzialmente trascurabile. In effetti, il valore del parametro  $\delta$ , che quantifica le moli di ossigeno che reagiscono in ciascuna fase del processo, varia da 0.02 a 0.04, dipendentemente dalle condizioni operative [2,3]. Analogamente, la composizione del gas rimane pressoché costante durante tutto il processo. Questo implica che le condizioni di fluidizzazione non variano nel corso del processo, con una notevole semplificazione in termini di scelta dei parametri operativi e controllo del processo.

Per la valutazione delle velocità caratteristiche che definiscono i tempi di fluidizzazione si può quindi considerare un diametro delle particelle di 150  $\mu\text{m}$  e una densità apparente del solido di 780 kg/m<sup>3</sup>, pari a 4.51 kmol/m<sup>3</sup>, valutate considerando una porosità dell'83% in volume [2]. Le temperature operative di interesse variano tra 500 e 650°C per la fase di scarica e tra 700 e 790°C per la fase di carica. In Tabella 4 sono state riportate le velocità di minima fluidizzazione e terminale per il sistema in esame a temperature di 500, 600, 650, 700, 750 e 800°C considerando l'utilizzo di aria a pressione atmosferica e un valore di  $\varepsilon_{mf}$  pari a 0.4. Si nota che la minore densità del solido rispetto a quella del sistema CaO/CaCO<sub>3</sub> dovrebbe favorire la formazione di un letto fluidizzato omogeneo, in quanto il solido rientra pienamente nella regione di classificazione delle particelle Geldart A.

Tabella 4. Velocità di minima fluidizzazione e terminale per MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MnAl<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub> in aria a diverse temperature.

	500°C	600°C	650°C	700°C	750°	800°C
	scarica			carica		
$u_{mf}$ [m/s]	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013
$u_t$ [m/s]	0.355	0.361	0.364	0.366	0.369	0.371

Anche in questo caso si nota che le velocità caratteristiche, e quindi i regimi di fluidizzazione, sono sostanzialmente indipendenti dalla temperatura, aumentando quindi la flessibilità di operazione del reattore.

Prove sperimentali in TGA sul sistema  $\text{MnAl}_2\text{O}_4/\text{MnAl}_2\text{O}_{4.5}$  hanno mostrato che le velocità delle fasi di carica (ossidazione) e scarica (riduzione) possono essere entrambe descritte attraverso un modello shrinking-core tradizionale, in cui è controllante la reazione superficiale. Quest'ultima è del primo ordine rispetto alla concentrazione di ossigeno nella fase di carica, mentre è di ordine zero nella fase di scarica. I fattori pre-esponenziali e le energie di attivazione per le costanti cinetiche delle due reazioni sono quelli riportati in [3], dai quali è possibile trarre le seguenti conclusioni:

- analogamente a quanto osservato per il sistema  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$ , la reazione di carica (riduzione) è praticamente istantanea, pertanto in fase di progettazione del reattore, la reazione di scarica (ossidazione) è quella da tenere maggiormente in considerazione;
- la velocità della reazione di scarica è molto debolmente influenzata dalla temperatura, come evidente anche dalla sua bassa energia di attivazione, aumentando ulteriormente la flessibilità nell'operazione del reattore
- i tempi caratteristici della reazione di ossidazione dipendono fortemente dal coefficiente stechiometrico della reazione, e quindi dalla capacità del materiale di essere ridotto, evidenziando l'importanza del processo di sintesi del materiale sul comportamento del sistema.

In Figura 2 sono stati riportati i principali risultati ottenuti per il sistema  $\text{MnAl}_2\text{O}_4/\text{MnAl}_2\text{O}_{4.5}$ , in cui la conversione è stata valutata considerando un valore di  $\delta=0.04$ . I risultati si riferiscono a un'alimentazione costituita da aria con una portata pari a 5 volte quella necessaria per ottenere le condizioni di minima fluidizzazione, pressione di 2 atmosfere e temperatura iniziale di 773 K.

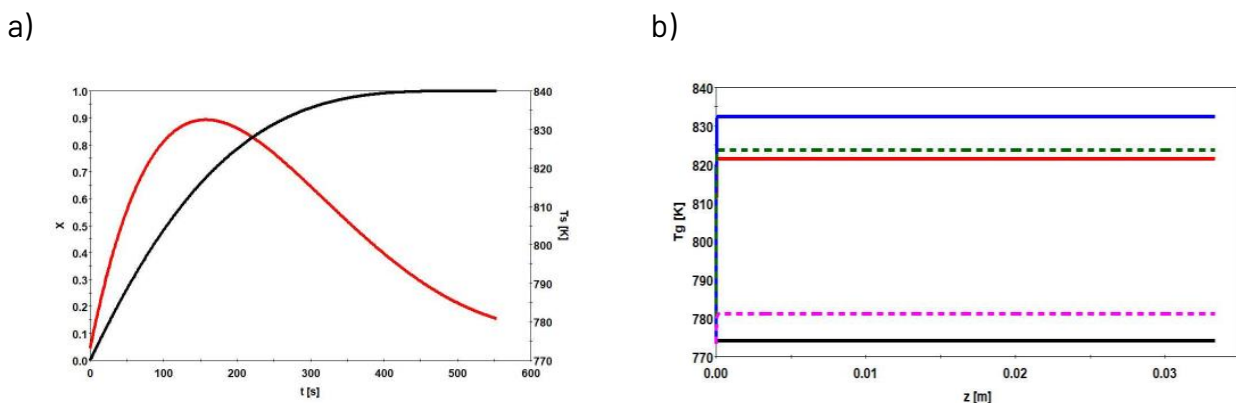


Figura 2. Conversione e temperatura del solido nel tempo (pannello a) e della temperatura del gas lungo  $z$  a diversi tempi (pannello b). Nel pannello (b) le curve continue indicano i profili di temperatura nell'intervallo di tempo in cui il reattore si sta scaldando, mentre quelle tratteggiate sono relative alla fase di raffreddamento - 1 s (nera), 80 s (rossa), 150 s (blu), 250 s (verde), 500 s (viola).  $P = 2$  atm, temperatura del gas in ingresso e temperatura iniziale del solido entrambe di 773 K.

Per quantificare l'effetto delle condizioni operative sulla fase di scarica, è stato valutato il parametro di performance fissando alternativamente la conversione a  $X = 1$  o la durata della fase di scarica a 250 s. Nel primo caso, si è considerato il tempo in cui la conversione arriva ad assumere valore unitario; vale a dire che non si è considerato il calore sensibile che potrebbe essere rilasciato anche dopo il termine della reazione di ossidazione. Nelle stesse condizioni è stata valutata la quantità di energia accumulata nel gas. risultati sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5. Indicatore di performance per la fase di scarica del sistema  $MnAl_2O_4/MnAl_2O_{4-\delta}$  per diverse pressioni e temperature operative, con  $u = 5u_{mf}$

	2 atm, 500°C	2 atm, 650°C	4 atm, 500°C	4 atm, 650°C
<b>X=1</b>				
<b>IP</b>	0.923	0.893	0.929	0.895
<b>energia accumulata [kJ]</b>	1.22	1.18	1.23	1.19
<b>t = 250 s</b>				
<b>IP</b>	0.645	0.585	0.925	0.888
<b>energia accumulata [kJ]</b>	0.75	0.67	1.22	1.18

Gli andamenti degli indici di performance mostrano che, se si considera di lavorare fino a completa conversione del solido, l'efficienza del processo è indipendente dalla temperatura iniziale. Questo risultato era prevedibile considerando che il tempo di completa conversione è sostanzialmente indipendente dalla temperatura, ma anche dall'osservazione che l'aumento di temperatura del solido e del gas tra inizio e fine della fase di scarica è sempre di circa 70°C, indipendentemente dalle condizioni operative analizzate. Analogamente, anche considerando l'efficienza del processo ipotizzando una durata pre-fissata della fase di scarica, la temperatura ha un effetto minimo sul fattore di performance, che passa da 0.645 a 0.585 all'aumentare della temperatura e a pressione di 2 atm; e da 0.925 a 0.888 a 4 atm. Come visto precedentemente, la pressione ha invece un effetto non trascurabile sul tempo di completa conversione, passando da circa 250 a 500 s quando la pressione diminuisce da 4 a 2 atm. Questo implica un notevole aumento dell'efficienza della fase di scarica a tempo fissato all'aumentare della pressione, cui corrisponde un aumento della quantità di energia effettivamente accumulata del gas.

### 7.2.1 Modello semplificato del reattore per il sistema $MnAl_2O_4/MnAl_2O_{4-\delta}$

Vista la possibilità di descrivere il comportamento del sistema considerando composizioni e velocità del gas costanti, è stato sviluppato un modello semplificato del reattore che ammette una soluzione analitica. In tale modello, l'unica ipotesi aggiuntiva è quella di uniformità della temperatura del solido e del gas. Tale ipotesi è effettivamente verificata anche dal modello two-equation, visti gli elevati coefficienti di trasferimento di calore che si realizzano nei reattori a letto fluidizzato. L'equazione che lega la temperatura media alla conversione e al tempo è

$$n_s^0 c_{p,s} \frac{d(T - T_0)}{dt} = -F_{aria} c_{p,g} (T - T_0) + n_s^0 \Delta H_r \frac{dX}{dt} \quad (2)$$

dove  $T_0$  è la temperatura iniziale del solido, che coincide con la temperatura di ingresso del gas, e con

$$X = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3 \quad (3)$$

da cui si ottiene

$$T(t) = \frac{C}{B^3 \tau^2} (2A^2 + B^2(t - \tau)^2 + 2AB(\tau - t)) - \exp(-Bt) \quad (4)$$

dove  $A$ ,  $B$ , e  $C$  sono costanti definite come

$$A = n_s^0 c_{p,s} \quad ; \quad B = F_{aria} c_{p,g} \quad ; \quad C = n_s^0 \Delta H_r \frac{3}{\tau} \quad (5)$$

In Figura 3 è mostrato, a titolo di esempio, un confronto tra gli andamenti di conversione del solido e temperatura media nel tempo a 2 atm e 923 K, ottenuti con i modelli two-equation e one-equation. Si noti

che il modello one-equation non descrive la fase del processo che segue la conversione completa del solido e in cui l'andamento della temperatura è il risultato del solo scambio di calore sensibile tra solido e gas.

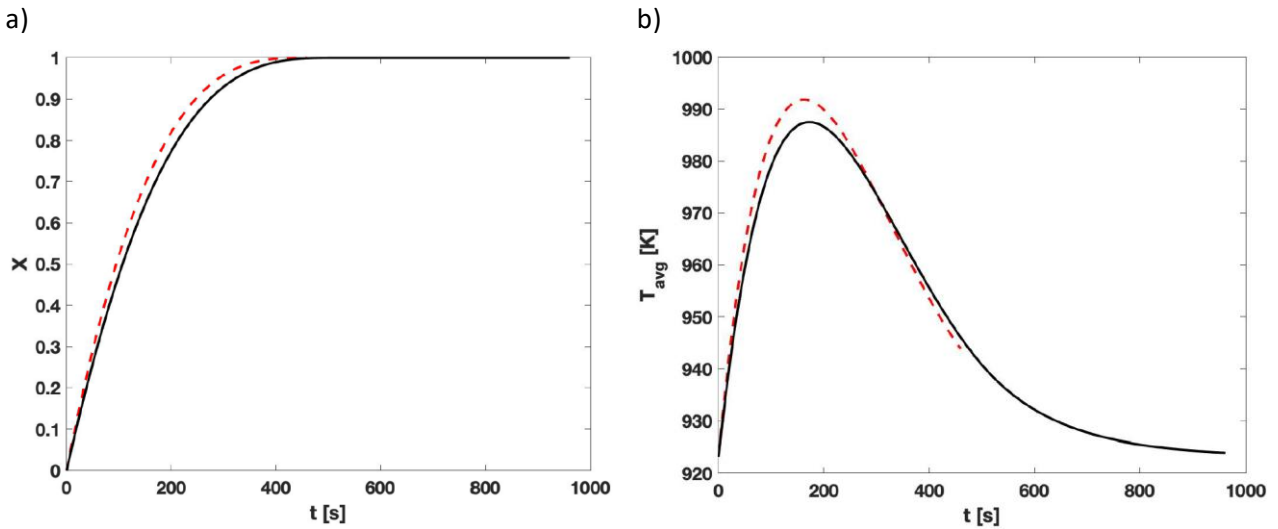


Figura 3. Confronto tra conversione (pannello a) e temperatura media (pannello b) ottenute con il modello two-equation (curva nera continua) e one-equation (curva rossa tratteggiata) a 2 atm, temperatura iniziale di 923 K,  $u = 5u_{mf}$ .

### 7.2.2 Modello semplificato del reattore per il sistema $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$

Il modello semplificato è stato applicato anche al sistema  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$ , con l'unica sostanziale differenza di aver dovuto considerare la velocità di reazione dipendente dalla concentrazione di  $\text{CO}_2$  nel gas, e quindi variabile nel tempo. Il confronto tra i risultati dei due modelli è riportato in Figura 4 per un caso esemplificativo.

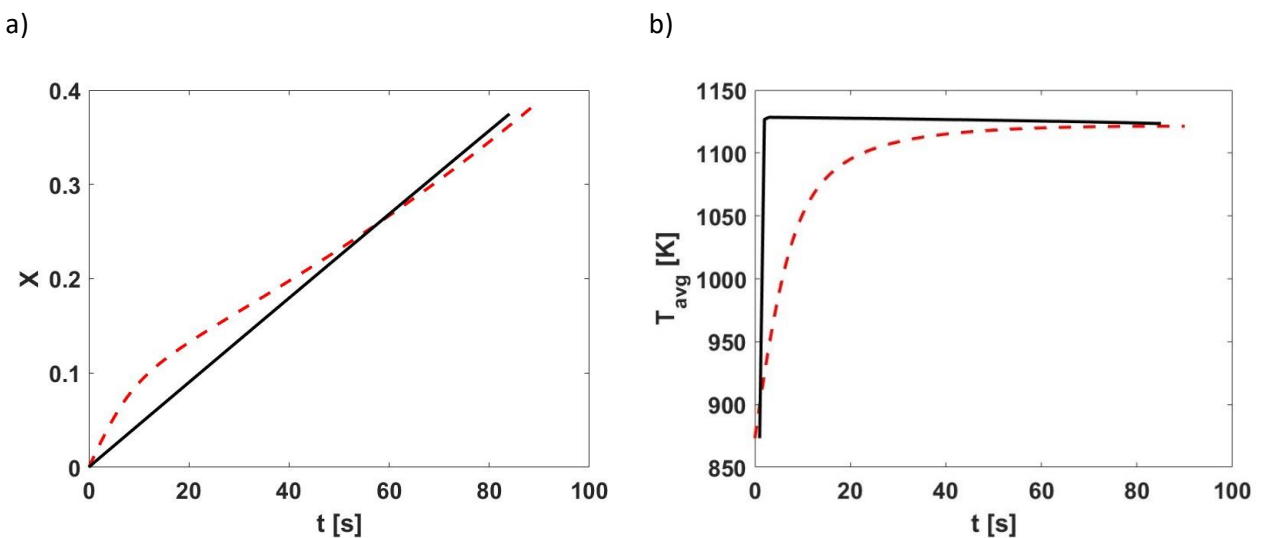


Figura 4. Confronto tra conversione (pannello a) e temperatura media (pannello b) ottenute con il modello two-equation (curva nera continua) e one-equation (curva rossa tratteggiata) a 4 atm, temperatura iniziale di 873 K,  $u = 5u_{mf}$ ,  $y_{\text{CO}_2} = 0.2$ .

## 7.3 Analisi preliminare delle prove sperimentali

Il modello è stato impiegato per un'analisi preliminare delle prime prove sperimentali effettuate sul sistema  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$ . In particolare si fa riferimento alla prova effettuata inviando al reattore una portata di gas pari a 25 NL/min costituita da  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  in rapporto molare 1:1 e operando con una temperatura iniziale di 873 K e una pressione di 4 atm. Il risultato del confronto è riportato in Figura 5, dalla quale si nota un buon accordo tra i dati sperimentali e quelli simulati per i primi

secondi del processo. La temperatura misurata sperimentalmente aumenta però solo di 100 K rispetto alla temperatura in ingresso, per poi ridiminuire rapidamente. D'altra parte, la conversione stimata al termine della prova (ca. 10 minuti) sulla base dell'andamento della temperatura e delle capacità termiche di solido e gas, è del 25%, in accordo con quanto trovato nelle successive prove di calcinazione. Questi risultati, insieme all'evidenza sperimentale di una perdita non trascurabile del solido inizialmente caricato nel reattore, suggeriscono che il setup sperimentale debba essere migliorato per evitare un eccessivo trascinamento del materiale e poter quindi sfruttare meglio le sue capacità di accumulo e la buona cinetica.

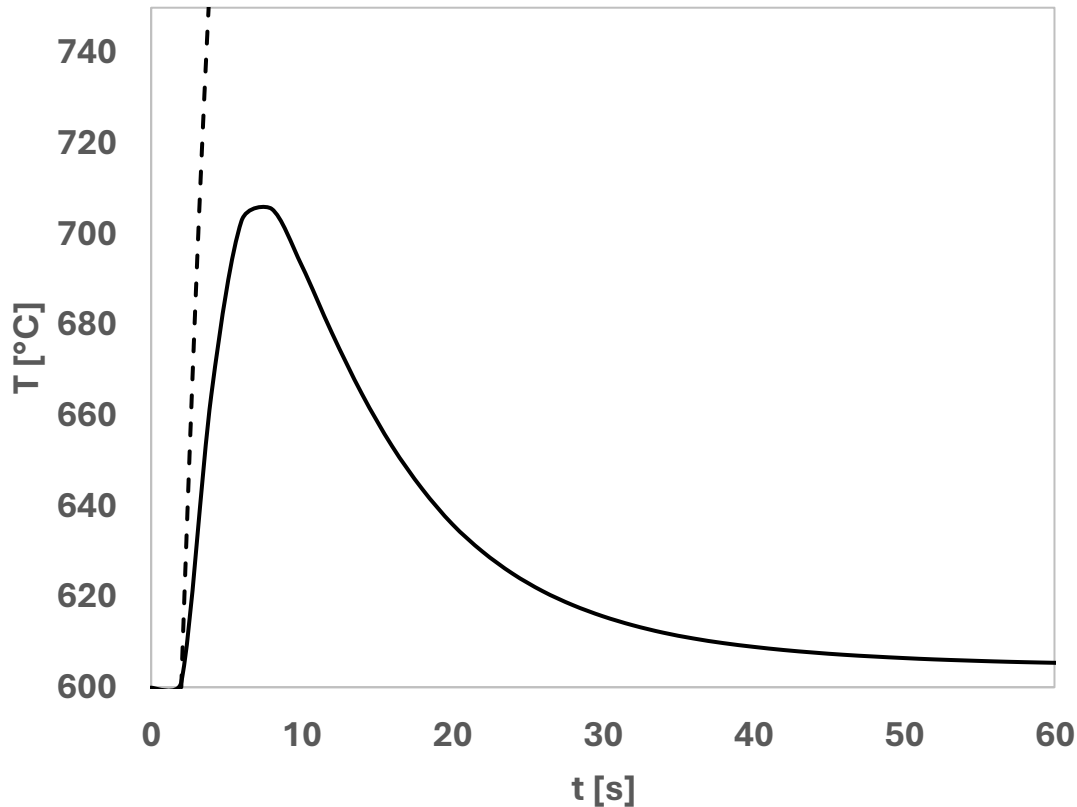


Figura 5. Confronto tra temperatura calcolata (curva tratteggiata) e sperimentale (curva continua) ottenuta lavorando a  $P=4$  atm, temperatura iniziale di 873 K,  $Q=25.76$  NL/min e  $y_{CO_2}=0.5$

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

L'attività è stata condotta senza avvalersi di consulenze

## 9 Pubblicazioni scientifiche

Non sono stati pubblicati lavori scientifici nel 2023.

## 10 Riferimenti bibliografici

1. S. Lo Conte ,M.A. Murmura, F. Fratini, S. Cerbelli, M. Lanchi, A. Spadoni, L. Turchetti, M.C. Annesini. Calcium looping of thermochemical storage: assessment of intrinsic reaction rate and estimate of

- kinetic/transport parameters for synthetic CaO/Mayenite particles from TGA data. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62:16523-16944, 2023.
2. T. Morabito, S. Sau, A.C. Tizzoni, A. Spadoni, M. Capocelli, N. Corsaro, C. D'Ottavi, S. Licoccia, T. Delise, Chemical CSP storage system based on a manganese aluminium spinel. *Solar Energy*, 197: 462-471, 2020.
  3. R. Liberatore, T. Delise, A.C. Tizzoni, A. Spadoni, E. Mansi, N. Corsaro, L. Turchetti, T. Morabito, M. Lanchi, S. Sau, Fluidized bed reactor sizing using manganese aluminium spinel for thermochemical storage. *Journal of Energy Storage*, 78:110039, 2024.

## 11 Eventi di disseminazione

“Methods and challenges of multiscale modelling of thermochemical energy storage systems”,  
presentazione orale, Nanoinnovation 2023, Roma

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

L'attività svolta nella presente LA rappresenta un incremento delle conoscenze delle proprietà di fluidizzazione, soprattutto per il sistema basato sul carbonato di calcio, e sugli effetti delle condizioni operative sul comportamento di entrambe i sistemi reattivi considerati all'interno di reattori a letto fluidizzato.