



Ricerca di Sistema elettrico

Modellazione e simulazione dell'Infrastruttura di Ricerca ZECOMIX: approccio a parametri concentrati per lo studio del processo integrato produzione e decarbonizzazione syngas

S. Stendardo , G. Calchetti, A. Di Nardo

MODELLAZIONE E SIMULAZIONE DELL'INFRASTRUTTURA DI RICERCA ZECOMIX: APPROCCIO A PARAMETRI
CONCENTRATI PER LO STUDIO DEL PROCESSO INTEGRATO PRODUZIONE E DECARBONIZZAZIONE SYNGAS

S. Stendardo , G. Calchetti, A. Di Nardo (ENEA)

Settembre2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'uso di combustibili fossili

Obiettivo a.3: Consolidamento dell'infrastruttura di ricerca Zecomix per la produzione di energia elettrica 'low carbon' e sua evoluzione verso un'applicazione sostenibile in campo industriale

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE E SEPARAZIONE DELLA CO ₂	5
2.1 PROCESSO DI GASSIFICAZIONE.....	5
2.2 PROCESSO DI SEPARAZIONE DELLA CO ₂	6
2.3 DESCRIZIONE DELLA CONFIGURAZIONE DA STUDIARE.....	7
3 MODELLAZIONE DELL'INTEGRAZIONE DEL PROCESSO DI GASSIFICAZIONE E SEPARAZIONE DELLA CO ₂	7
3.1 MODELLO DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DEL GAS SINTETICO COMBUSTIBILE.....	8
3.2 MODELLO DEL PROCESSO DI SEPARAZIONE DELLA CO ₂ E RIGENERAZIONE DEL SORBENTE: THERMAL SWING ADSORBER.....	9
3.2.1 <i>Modellazione e simulazione del processo di separazione della CO₂</i>	10
3.2.2 <i>Modellazione simulazione della calcinazione e rigenerazione del letto</i>	10
4 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	11
4.1 SIMULAZIONE DI IRIZ IN MODALITÀ WGS.....	12
4.2 SIMULAZIONE DI IRIZ IN MODALITÀ SE-WGS.....	13
4.2.1 <i>Studi parametrici con le rampe</i>	15
5 CONCLUSIONI.....	16
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	17

Sommario

Il presente lavoro mostra alcuni risultati numerici riguardanti la simulazione e la modellazione dell'Infrastruttura di Ricerca ZECOMIX (IR-Z) limitatamente alla produzione di un gas sintetico ad alto contenuto di H₂ da combustibile convenzionale (carbone). In particolare viene proposto un modello di integrazione tra la produzione di un gas sintetico combustibile ed il successivo processo di decarbonizzazione attraverso la tecnologia CaL (*Calcium Looping*) ad alta temperatura. Viene formulato un modello a parametri concentrati in condizioni quasi stazionarie sia del reattore di gassificazione a letto fluido per la produzione del gas sintetico combustibile da carbone (syngas) sia del reattore di carbonatazione per la separazione della CO₂. Questo approccio, consente di utilizzare i principali parametri sperimentali e che sono la velocità di riscaldamento della camera di reazione del gassificatore e del carbonatatore, la portata di carbone, O₂ e vapore d'acqua utilizzati per la produzione di syngas. In particolare viene proposto un modello TSA (*Thermal Swing Adsorber*) per simulare sia l'unità di separazione a temperature superiori a 550 °C (carbonatatore) sia il reattore di rigenerazione per la rigenerazione del sorbente a temperature superiore a 800 °C. I valori di questi parametri sono stati il risultato di diverse campagne sperimentali condotte in IRIZ nelle precedenti annualità del PAR. Alcuni di questi test hanno avuto come obiettivo la gassificazione del carbone per la produzione di syngas mentre altre prove sono state condotte in maniera del tutto indipendente dai test di gassificazione e che riguardano la decarbonizzazione di miscele gassose contenenti CO₂.

1 Introduzione

In questo rapporto vengono presentati alcuni risultati di simulazione ottenuti da un modello sviluppato in ambiente ChemCad® per lo studio dell'avviamento e della conduzione dell'infrastruttura di Ricerca ZECOMIX (IR-Z) durante la produzione di un gas ad alto contenuto di H₂ (syngas) da carbone antracite e successiva decarbonizzazione del syngas attraverso ossidi solidi di calcio (*Calcium Looping*, CaL) ad alta temperatura (>600 °C). Per la simulazione sia del gassificatore che del carbonatore viene utilizzato un particolare modello di reattore in cui l'energia di Gibbs dell'intero sistema reattivo viene minimizzata. In questo modo le specie chimiche prodotte in ogni singolo reattore soddisferanno l'equilibrio chimico di tutto il sistema reattivo. La simulazione di IRIZ verrà condotta in condizioni quasi stazionarie trascurando quindi il termine di accumulo per la chiusura del bilancio delle singole specie chimiche. I parametri operativi che sono stati analizzati riguardano principalmente la velocità di riscaldamento sia del gassificatore che del carbonatore. Questi due parametri sono indicativi del consumo di metano utilizzato per il riscaldamento delle pareti interne di questi due reattori: il calore sensibile rilasciato dai fumi di combustione del metano con aria viene, infatti, utilizzato per scaldare la camera di reazione del gassificatore e del carbonatore. In particolare per quest'ultimo reattore, il calore dei fumi viene utilizzato anche per la cottura del refrattario di cui è costituito l'involucro del reattore. Per simulare in maniera adeguata le rampe di riscaldamento, sono stati utilizzati alcuni dei valori sperimentali di 'heat rate' ottenuti in diverse campagne sperimentali di gassificazione e carbonatazione. In particolare, verrà utilizzato il valore di velocità di riscaldamento imposte durante l'avviamento dei suddetti reattori nelle diverse campagne sperimentali in cui questi sono stati eserciti. Il carbonatore a differenza del gassificatore viene sottoposto ad un aumento di temperatura poter calcinare in modalità batch il materiale carbonato per poter iniziare un nuovo ciclo di separazione della CO₂. Data la natura ciclica delle sperimentazioni condotte nella IR-Z, l'unità a valle del gassificatore viene modellato con un approccio di tipo TSA (*Thermal Swing Adsorber*). Anche per quanto riguarda le portate di carbone, ossigeno e vapore i valori utilizzati sono stati utilizzati quelli adottati durante i diversi test di gassificazione.

2 Descrizione del processo di gassificazione e separazione della CO₂

In questa sezione vengono brevemente descritte le prove sperimentali di gassificazione e separazione della CO₂ che sono state condotte indipendentemente l'una dall'altra nelle altre annualità del PAR. In particolare sono stati riportati i principali parametri operativi utilizzati come parametri di ingresso al modello proposto per l'integrazione del processo di produzione di syngas con la sua successiva decarbonizzazione.

2.1 Processo di gassificazione

Il processo di produzione di syngas da carbone avviene attraverso un gassificatore a letto fluido di carbone antracite. La fase di sostegno utilizzata durante le diverse prove di gassificazione è stata olivina granulare che si è dimostrata essere [1] un buon catalizzatore per il cracking termico di tar. Il reattore di gassificazione è stato testato mediante una miscela gassosa composta da vapore acqueo ed ossigeno. Prima del caricamento dell'olivina e in seguito del carbone, come detto precedentemente, la camera di reazione del gassificatore viene scaldata attraverso il calore sensibile ceduto dai fumi di combustione prodotti da un bruciatore di CH₄ ad aria. I fumi così prodotti vengono quindi avviati al camino durante tutta la procedura di start-up. La portata di metano e quindi di aria comburente vengono scelte in modo tale da avere una velocità di riscaldamento di circa 3 °C/min. Questo permette un adeguato riscaldamento uniforme dell'intero involucro del reattore minimizzando, quindi, la possibile formazione di tensioni e deformazioni termiche non controllate. Si raggiunge, quindi, la temperatura di circa 520 °C che garantisce condizioni ottimali per la fluidizzazione della fase di sostegno (sabbia di olivina) che viene caricata in seguito. A questo punto, infatti, viene azionata la valvola a ghigliottina che consente lo scarico di una quantità nota di olivina in forma granulare e l'alimentazione di questa per la formazione di un adeguato letto fluido all'interno del letto fluido. La portata di questa fase granulare, insieme alla portata di CH₄, vengono scelte in maniera tale da non avere forti scostamenti dalla rampa di riscaldamento precedentemente impostata. Le inevitabili fluttuazioni di temperatura registrate durante la fase di carica dell'olivina non verranno prese in considerazione durante la simulazione del modello del gassificatore. Questa ipotesi consente da un lato di

non far perdere di generalità i risultati del modello dall'altro di evitare ulteriori oneri computazionali. Maggiori dettagli sul modello del processo di gassificazione verranno dati in seguito. Completata la fase di caricamento dell'olivina, stabilizzata la perdita di carico attraverso il letto di sabbia, inizia l'alimentazione del carbone con una granulometria tra 1 e 6 mm. Anche in questo caso la portata iniziale del materiale solido da inserire in camera, viene scelta in modo tale da non avere forti variazioni dalla rampa di temperatura precedentemente impostata. Il bruciatore di start up continua ad erogare il calore necessario per scaldare la massa di sabbia di olivina in cui viene disperso il carbone che si inizia a caricare. A circa 550 °C, il carbone inizia a bruciare in presenza dell'aria di fluidizzazione e la temperatura mostra un repentino aumento. A questo punto la portata di aria viene gradualmente annullata mentre la miscela di H₂O ed O₂ viene iniettata all'interno del reattore: questa fase particolarmente delicata, segna la transizione da ambiente fortemente ossidante ad un ambiente in cui il carbone viene gassificato per la produzione di un gas sintetico combustibile (syngas). Il tempo per l'avviamento dell'intero reattore di gassificazione è direttamente correlato al combustibile ausiliario (metano) utilizzato nel bruciatore. Per tale motivo nella fase di avviamento si cerca di passare dal combustibile ausiliario a quello di progetto (carbone) meno costoso nel minor tempo possibile e poi gradualmente aumentare l'alimentazione di combustibile fino al range nominale di progetto (40-60 kg/h). Grazie al regime di turbolenza che si viene a creare all'interno del letto di particelle, le particelle solide (carbone, olivina, cenere) vengono uniformemente miscelati in modo tale da ottenere un temperatura omogenea all'interno del reattore. In particolare, la migrazione verso l'alto delle bolle favorisce l'ulteriore miscelamento delle particelle dal fondo del reattore verso la parte superiore. Raggiunta la temperatura di circa 700 °C la portata dei reagenti solidi (carbone) del vapore d'acqua e ossigeno vengono mantenute costanti al fine di ottenere il processo di gassificazione in regime autotermico. Parte del carbone viene ossidato per fornire il calore alla reazione di gassificazione della parte rimanente del combustibile. I valori utilizzati nelle campagne di sperimentazione e qui adottati come parametri in ingresso del modello sono rispettivamente $Q_{\text{coal}} = 40\text{kg/h}$, $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 20\text{ kg/h}$, $Q_{\text{O}_2} = 20\text{kg/h}$. Parte della portata di syngas all'uscita del reattore viene prelevata attraverso una sonda di campionamento, riscaldata e filtrata. La composizione media del syngas prodotto è di circa 20 H₂, 40 CO, 40 CO₂, v%/v su base secca. Alla fine della prova, il materiale viene raccolto attraverso una valvola stellare posta in fondo al reattore. questo materiale è composto principalmente da agglomerati di ceneri e olivina e particelle di carbone non reagito. I dettagli della prova di gassificazione sono stati riportati in [2].

2.2 Processo di separazione della CO₂

La separazione di CO₂ che è stata sperimentata nel reattore di carbonatazione di IRIZ avviene attraverso un processo di Calcium Looping ad alta temperatura (>600 °C) sia in post combustione che in pre combustione. Di seguito verranno utilizzati i dati raccolti in campagne post-combustione. Il materiale utilizzato è dolomite naturale. In questa sezione, come fatto precedentemente verranno evidenziati i principali parametri operativi che sono stati registrati durante i diversi test sperimentali e che verranno in seguito utilizzati nel modello successivamente formulato. La prova qui descritta brevemente è stata riportata dettagliatamente in [3] e riguarda essenzialmente la conduzione del processo SE-WGS (*Sorption Enhanced – Water Gas Shift*). La temperatura all'interno della camera di reazione del reattore viene aumentata attraverso il calore sensibile dei fumi di combustione del metano (combustibile ausiliario) in aria. La portata di CH₄ e la relativa portata di aria comburente vengono scelte in modo tale da garantire un'uniforme riscaldamento del refrattario di cui è composta la parete interna evitando quindi la formazione di fratture. Come fatto per l'avviamento del gassificatore, anche in questo caso, i fumi di combustione prodotti durante lo start-up del reattore vengono avviati verso il camino del carbonatatore. La velocità di riscaldamento scelta per la fase di avviamento è stata fissata a 1 °C/min. Si raggiunge, quindi, il valore di temperatura di poco superiore ai 600 °C che garantisce condizioni ottimali per la fluidizzazione della sabbia di dolomite in seguito alimentata. La dolomite stoccata in una tramoggia, quindi, viene caricata attraverso una valvola stellare attraverso cui viene insufflata una certa portata di N₂ per evitare la formazione di ponti che impedirebbero il normale deflusso del materiale granulare. La portata della sabbia di dolomite, del combustibile ausiliario e dell'aria comburente vengono scelte in modo da non avere forti scostamenti dalla rampa di riscaldamento precedentemente impostata. Anche in questo caso, le inevitabili fluttuazioni di temperatura che sono state registrate durante la fase di carica della dolomite non verranno prese in considerazioni durante la

simulazione del modello del carbonatatore. Questa ipotesi consente da un lato di non far perdere di generalità i risultati del modello dall'altro di evitare ulteriori oneri computazionali. Maggiori dettagli sul modello del processo di separazione della CO₂ verranno dati in seguito. Completata la fase di caricamento della dolomite, e raggiunta nuovamente la temperatura di circa 600 °C, viene acceso un ulteriore bruciatore ausiliario di metano immerso all'interno del letto di dolomite. Questo aiuta il pieno raggiungimento delle condizioni operative di calcinazione. L'aumento della temperatura è stato possibile grazie a tutta una serie di operazioni dell'operatore: il fine di questa operazione è stato quello di utilizzare il sistema delle canne immerse per bruciare una quantità di metano superiore a quella trattata dai due bruciatori in principali. Raggiunta la condizione di calcinazione è stato operato un controllo manuale della quantità di metano con lo scopo di mantenere la temperatura ad un valore di circa 800 °C evitando valori di temperatura superiore ai 900 °C. Completata la fase di calcinazione si assiste ad un progressivo calo dell'anidride carbonica dovuto al fatto che la maggior parte del CaCO₃ ed MgCO₃ di cui la dolomite è formata sono stati decomposti nei rispettivi ossido di calcio e magnesio. Si è intervenuti chiudendo la valvola di alimentazione del metano e aprendo quella di adduzione dell'azoto per eliminare eventuali sacche di ossigeno presente. In queste condizioni si ha un letto costituito per la maggior parte da CaO (sorbente della CO₂) ed MgO. Il letto è stato, quindi, raffreddato e portato velocemente ad una temperatura di circa 700°C che corrisponde alla temperatura scelta per la prova di separazione della CO₂. Raggiunto tale valore è stata prodotta nella stazione di miscelamento una corrente gassosa composta da CO e H₂O da avviare al letto fluido di dolomite calcinata. A questo punto è stata prodotta, una miscela gassosa composta da CO e H₂O da avviare al letto fluido mentre la corrente di aria comburente necessaria per alimentare i due bruciatori ausiliari è stata interrotta. Le portate di H₂O e CO sono rispettivamente 30 kg/h e 10 kg/h. La miscela gassosa, così prodotta, ha continuato a fluidizzare le particelle di materiale calcinato mentre il CO ha reagito con il vapor d'acqua producendo H₂ e CO₂. In particolare la CO₂ reagendo con il CaO sposta la reazione di WGS controllata dall'equilibrio chimico verso la produzione di H₂ favorendo quindi la conversione di CO in CO₂. Il gas così decarbonizzato viene quindi bruciato in aria in un'apposita torcia. Parte della portata di syngas viene prelevata prima dell'avvio in torcia attraverso una sonda di campionamento, essiccato ed analizzato attraverso un gas-cromatografo per misurarne la composizione. La composizione media su base secca del gas così trattato è circa 50 H₂, 20 CO, 30 CO₂, v%/v.

2.3 Descrizione della configurazione da studiare

IRIZ è stata concepita in modo tale che ognuna delle tre isole che la compongono (unità di gassificazione, Calcium Looping e microturbina) possano essere esercite in modo indipendente l'una dall'altra oppure integrate tra di loro in un'unica campagna sperimentale. Le prove appena descritte, come già precedentemente riportato, hanno dimostrato la possibilità di poter esercire il processo di separazione della CO₂ nel reattore di carbonatazione con i sorbenti solidi in maniera del tutto indipendente dalla produzione di syngas da carbone nel gassificatore. Questi due processi, già sono stati oggetto di altrettanti studi di modellazione e simulazione [4-5]. Nel modello descritto di seguito verrà simulato una particolare configurazione di IRIZ in cui il carbonatatore viene alimentato attraverso il gas sintetico combustibile prodotto nel gassificatore. Verranno utilizzate le caratteristiche salienti dei due modelli già sviluppati insieme ai diversi parametri operativi appena descritti nella sezione precedente e riportati per comodità in Tabella 1. In particolare il reattore di carbonatazione verrà esercito anche come rigeneratore in cui il CaCO₃ prodotto durante la reazione di decarbonizzazione del syngas viene convertito in CaO a temperature superiori a 800 °C.

3 Modellazione dell'integrazione del processo di gassificazione e separazione della CO₂

In questa sezione verranno riportate le principali ipotesi che governano il modello qui proposto. Verranno analizzati gli aspetti più salienti delle prove sperimentali e dei modelli già sviluppati in maniera indipendente al fine di trovare una sintesi in un modello che possa raccogliere i principali risultati numerici e sperimentali di entrambi i processi chimico-energetici. L'obiettivo principale di questo modello è quello di studiare l'influenza dei principali parametri operativi sia del gassificatore che del carbonatatore sui tempi di

risposta di IRIZ limitatamente alla produzione di syngas ad alto contenuto di H₂ da utilizzare in seguito come combustibile nell'isola di potenza. In particolare è stato analizzato il comportamento di IRIZ attraverso uno studio parametrico della stessa facendo variare le velocità di riscaldamento di entrambi i reattori sopra descritti al fine di vedere se c'è un punto di ottimo nella produzione del combustibile decarbonizzato.

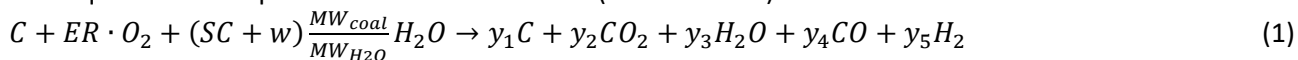
Tabella 1 Principali parametri operativi

Granulometria olivina [mm]	0.4 - 0.8
Granulometria carbone [mm]	1 – 6
vapore [kg/h]	24
ossigeno [kg/h]	21.5
S/O [-]	1.10
SC [-]	0.60
ER [-]	0.62
carbone [kg/h]	40
T _{O₂/H₂O} [°C]	150

Per tale motivo si è preferito scegliere un approccio pseudomogeneo per simulare i due reattori: i tempi caratteristici delle reazioni coinvolte nei due diversi processi sono stati supposti simili tra di loro. L'obiettivo principale che ci poniamo di raggiungere è la risoluzione del bilancio di materia ed energia al fine di avere, senza eccessivi oneri computazionali, la composizione in uscita sia dal gassificatore che dal reattore di carbonatazione. Per tale motivo si è deciso di scegliere tra i diversi modelli che la piattaforma di calcolo ChemCAD mette a disposizione, il modello di reattore Gibbs che consente da un lato di calcolare le specie chimiche prodotte e dall'altro la risoluzione del bilancio di energia. Questo modello è in grado di risolvere sistemi composti da una moltitudine di specie chimiche reagenti, minimizzando l'energia libera di Gibbs dell'intero sistema, nel rispetto dei bilanci di energia e di massa coinvolti nel sistema stesso. All'interno del reattore va definita una lista di tutti gli elementi partecipanti al processo (reagenti, prodotti ed eventualmente inerti) per i quali il modello cerca di definire la probabile composizione nella condizione di minimo dell'energia libera di Gibbs. E' inoltre necessario specificare quali tra gli elementi si presentano in fase solida. Il principio su cui si basa tale modello è che nella configurazione di equilibrio tra le specie chimiche coinvolte risulta minimo il valore dell'energia libera del sistema. Il modello procede dapprima ad un'espressione di tale energia per l'intero sistema, tentando poi di minimizzarne il valore attraverso un algoritmo iterativo. Questo significa che non sono prese in considerazione le singole costanti di equilibrio delle reazioni, dalla cui conoscenza il programma praticamente prescinde, ma si procede sulla base di tutte le specie listate. Si capisce bene quale importanza abbia la specifica da parte dell'utente di tale lista, che non dovrà tralasciare alcuna delle specie principali riguardanti il processo e che, allo stesso tempo, non dovrà contenere specie di rilevanza secondaria, quali possono essere quelle generate da reazioni con tempi molto lunghi se confrontati con quelli di gassificazione e cattura della CO₂.

3.1 Modello del processo di produzione del gas sintetico combustibile

La principale reazione che viene qui modellata è quella riportata in (eq. 1) per unità di mole di carbonio entrante. Si è supposto che nel carbone antracite entrate la percentuale di volatili presente sia trascurabile e che questo sia composto da solo carbonio fisso (vedi tabella 2).



Nella suddetta equazione stechiometrica si è trascurata la formazione di CH₄: questa ipotesi è corroborata dai dati sperimentali raccolti (presenza di CH₄ nel syngas sotto 1% su base secca) durante la campagna di gassificazione e presentati in [2]. Il parametro ER rappresenta il rapporto tra la portata di ossigeno utilizzata durante la gassificazione del carbone e la portata dello stesso in condizioni di completa ossidazione del carbone. Il parametro SC, invece, è il rapporto in massa tra il vapore utilizzato durante la produzione di gas combustibile e la portata di carbone impiegato. La gassificazione è stata condotta in modalità auto termica:

parte del carbone viene bruciato con l'O₂ utilizzato (ER) al fine di poter gassificare la parte rimanente di carbone attraverso il calore sensibile che si viene così a produrre. Inoltre è stato supposto che la reazione di water gas shift (WGS) sia in equilibrio alla temperatura di esercizio del gassificatore (circa 810 °C). In particolare il parametro y_1 rappresenta le moli di carbonio che non hanno reagito durante la combustione e la gassificazione del carbone alimentato; y_2 sono invece le moli di CO₂ che si vengono a liberare durante la combustione del carbone.

Tabella 2 Analisi carbone antracite

cenere ^(a)	1.44
umidità ^(b)	0.26
Analisi elementale	
C	90
H	3
O	7 ^(c)
(a) grammi di cenere per carbone daf	
(b) mole di acqua per mole di carbone daf	
(d) calcolato per differenza	

Nel caso in cui la gassificazione fosse stata condotta in condizione allotermica (il calore invece che essere fornito in maniera autotermica, come in IR-Z, viene fornito attraverso un flusso di calore esterno) la CO₂ presente è quella in equilibrio nella reazione di WGS (2). Infine, le moli di CO ed H₂ sono quelle prodotte durante la reazione di gassificazione del carbone e contemporaneamente in equilibrio con la reazione di WGS. Una condizione che lega insieme i parametri y_i ($i=1,2,4$) appena descritti è che la loro somma è pari alla portata di carbonio entrante.



Per poter utilizzare il modello di Gibbs le dimensioni della particelle sono supposte tali da poter trascurare qualsiasi resistenza alla diffusione dei reagenti gassosi verso il cuore della particella e dei prodotti della gassificazione dall'interno verso l'esterno della particella. Viene trascurato anche il trascinarsi di materiale fine dal letto fluido con il gas combustibile prodotto. Si suppone che la quantità di materiale carbonioso raccolto nel ciclone sia tale da non influenzare la portata di syngas prodotto. Il riscaldamento della camera del gassificatore dovuto al calore sensibile dei fumi di combustione del metano ausiliario utilizzato durante la fase di avviamento viene modellato e simulato attraverso un modulo che controlla la temperatura (parametro d'ingresso del reattore di Gibbs) del processo di gassificazione. Un modello cinetico di gassificazione più dettagliato di quello qui proposto e basato su un approccio a tre fasi (*three-step model*) è stato precedentemente studiato in [2]

3.2 Modello del processo di separazione della CO₂ e rigenerazione del sorbente: *Thermal Swing Adsorber*

Il processo di cattura della CO₂ e successiva rigenerazione del sorbente viene simulato e modellato attraverso uno stesso reattore di Gibbs. Questa scelta è dettata dalla necessità di dover simulare il test sperimentale sopra descritto in condizioni batch. Infatti la campagna riportata precedentemente descrive un processo di separazione della CO₂ e rigenerazione del sorbente in cui la dolomite viene caricata nel reattore mentre le condizioni all'interno dello stesso vengono fatte variare le condizioni operative (temperatura e composizione dell'atmosfera reagente). Il reattore di separazione / rigenerazione è stato quindi simulato attraverso un modulo TSA (*Thermal Swing Adsorber*) in cui la temperatura del reattore di Gibbs è stata fatta variare da 650 °C (fase di carbonatazione) a 850 °C (fase di rigenerazione). In questo modo si può simulare il comportamento del reattore non solo durante le condizioni di separazione o rigenerazione ma anche durante le condizioni quasi stazionarie di passaggio tra queste due fasi. Inoltre, con tale modulo è possibile impostare anche la rampa di riscaldamento precedentemente riportata per la cottura del refrattario del reattore in fase di avviamento. La velocità di riscaldamento tra la fase di cattura della CO₂ e rigenerazione del sorbente può essere impostata in modo del tutto indipendente dalla rampa

iniziale di riscaldamento. Questa caratteristica consente di poter utilizzare il modulo TSA con diverse rampe di riscaldamento e di poter simulare il comportamento del reattore con diversi valori di velocità di riscaldamento. Unendo queste due caratteristiche (studio in condizioni quasi stazionarie e flessibilità nella scelta dei valori di 'heat rate') è possibile condurre analisi parametriche sullo studio del comportamento del reattore TSA in condizioni diverse da quelle di sola carbonatazione e sola rigenerazione. Si può valutare la risposta del TSA durante sia il riscaldamento da 650 a 850 °C che durante il raffreddamento per portare il reattore in condizioni tali da poter avviare nuovamente il processo di cattura della CO₂.

3.2.1 Modellazione e simulazione del processo di separazione della CO₂

Le reazioni principali che vengono qui modellate durante la fase di cattura della CO₂, sono la reazione di WGS (2) e la conversione di CaO in CaCO₃ (3). L'insieme di queste due reazioni prende il nome di processo SE-WGS (*Sorption Enhanced Water Gas Shift*) in cui viene applicato il concetto di *intensified process*. Viene, quindi, integrato nel carbonatore multifunzionale di IRIZ le suddette due reazioni chimiche al fine di ottenere la reazione di WGS per aumentare la concentrazione di CO₂ nel syngas da carbonizzare facilitandone la sua separazione. La CO₂ prodotta durante il processo di gassificazione e durante la WGS reagirà, quindi, con la dolomite precedentemente calcinata nello stesso reattore. L'ossido di calcio presente nel materiale calcinato si convertirà in CaCO₃ secondo la reazione (3). Lo scopo è quello di spostare ulteriormente l'equilibrio della reazione di WGS aumentando la concentrazione di H₂ secondo quanto riportato nella reazione (2). Infatti, un aumento di concentrazione di CO₂ ne favorisce la sua separazione attraverso la reazione di carbonatazione delle particelle di sorbente.



In questo modo l'ulteriore reazione di CO con H₂O viene favorita spingendo la concentrazione di H₂ al di sopra di quella dettata dal solo equilibrio chimico a quella temperatura. Anche in questo processo le dimensioni della fase solida (dolomite calcinata) sono tali da poter considerare trascurabili qualsiasi resistenza diffusionale dovuta alla migrazione della CO₂ dal bulk del gas verso il cuore della particella solida. La particella di sorbente viene considerata puntiforme e la resistenza alla diffusione della CO₂ dovuta alla formazione del CaCO₃ e alla tortuosità della struttura porosa, nulla. In questo modo il tempo caratteristico per la reazione di carbonatazione viene considerato trascurabile. L'ipotesi appena descritta si è resa necessaria per focalizzare il modello sul comportamento del reattore multifunzionale durante l'avvio, la prima calcinazione per la preparazione iniziale del letto di particelle e come TSA durante la separazione della CO₂ dal syngas e la rigenerazione del sorbente (vedi di seguito sez 3.2.2.). Un modello cinetico di carbonatazione di dolomite calcinata più dettagliato di quello qui proposto e basato su un approccio a grani sferici crescenti è stato precedentemente studiato in [6].

3.2.2 Modellazione simulazione della calcinazione e rigenerazione del letto

Ai fini della formulazione del modello di TSA durante la fase di calcinazione della dolomite sono stati utilizzati i risultati sperimentali ottenuti durante la preparazione del letto fluido ed in particolare la rampa per il riscaldamento e la rigenerazione del letto di dolomite preparando il letto di dolomite al processo di separazione della CO₂ sopra descritto. Una volta completata la simulazione del TSA in fase di cattura, il modello viene impostato per la simulazione del riscaldamento da 650 °C (temperatura di carbonatazione) a valori di temperatura superiori a 800 °C (rigenerazione del sorbente).



Il modello proposto è in grado, quindi, attraverso una serie di valori di temperatura e tempi registrati sperimentalmente, di simulare il comportamento del reattore multifunzionale anche durante la fase di riscaldamento, calcinazione e raffreddamento del letto. In particolare viene dato come parametro in ingresso una matrice di scalari. La prima colonna rappresenta tutti gli istanti in cui avviene un cambiamento dei valori di temperatura registrati durante il test sperimentale; i corrispondenti valori di temperatura, vengono quindi riportati nella seconda colonna di detta matrice. Attraverso questo array di valori, è possibile pertanto simulare il carbonatore riportando il sistema simulato alle condizioni di un nuovo ciclo di decarbonizzazione del syngas. Anche per la fase di calcinazione e rigenerazione del letto è stata adottata l'ipotesi di dimensione puntiforme delle particelle solide.

4 Risultati e discussione

Il layout del modello proposto è riportato in Figura 1. La corrente 'input gassificatore' rappresenta la portata di reagenti gassosi (H_2O ed O_2) e solidi (carbonio) che alimenta il gassificatore. A valle di questa corrente è presente un modulo che simula la rampa di riscaldamento attraverso una lista di valori che rappresentano gli istanti in cui la temperatura all'interno del reattore varia. Ogni istante significativo è riportato insieme al valore di temperatura registrato all'interno del reattore durante la campagna sperimentale. Il valore di temperatura che viene fatto variare nel modello è la temperatura del reattore di Gibbs indicato con la sigla RG1 che simula la camera di reazione del gassificatore in cui si suppone avvenga la reazione (1) per la produzione del syngas. L'output del modulo RG1 è costituito da due correnti: una di materiale solido che rappresenta il materiale carbonioso non reagito, l'altro il syngas prodotto in cui viene riportata sia la composizione che la portata di ogni singola specie chimica coinvolta. A valle di RG1, nella corrente gassosa, è quindi, posto un divisore che simula il punto di campionamento del gas cromatografo (GC) per la misura della composizione del gas combustibile. La corrente del campione gassoso incontra quindi un separatore che modella il filtro per l'abbattimento del contenuto di acqua posto subito a monte del GC. La corrente di syngas che viene avviata al carbonatatore viene, invece, miscelata con una corrente di vapore e una corrente di dolomite calcinata che sono i reagenti del processo SE-WGS. Anche in questo caso l'insieme delle due reazioni che compongono il processo SE-WGS vengono simulate attraverso un reattore di Gibbs qui denotato con la sigla RG2. A valle della corrente di dolomite è posto un modulo che simula il riscaldamento o il raffreddamento del carbonatatore attraverso una lista di valori che rappresentano gli istanti in cui la temperatura del refrattario interno varia. L'insieme dei moduli RG2 e della rampa posta a valle della corrente di dolomite costituisce il modello TSA. Ogni istante caratteristico registrato nei cicli CaL è riportato, nel modulo rampa, insieme al valore di temperatura misurato all'interno del carbonatatore durante il test sperimentale.

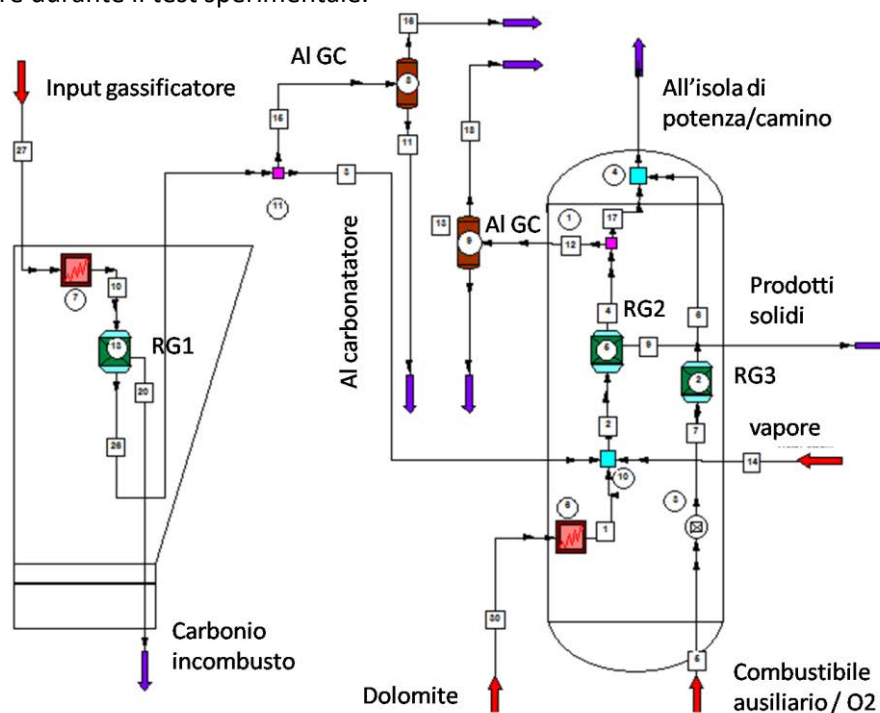


Figura 1 Layout modello integrato gassificatore e TSA (carbonatatore – rigeneratore)

Il valore di temperatura che viene fatto, quindi, variare è la temperatura impostata nel modulo RG2. L'output di questo modulo è costituito da due correnti: una di materiale solido che rappresenta il materiale solido prodotto l'altro il syngas ad alto contenuto di H_2 in cui viene riportata sia la composizione che la portata di ogni singola specie chimica che compone questa miscela gassosa. Anche in questa parte del modello, un divisore posto a valle della corrente gassosa uscente dal modulo RG2 simula il punto di campionamento del gas decarbonizzato da avviare al GC per la misura della composizione. Un separatore

posto a valle del divisore rappresenta il filtro per l'abbattimento del contenuto dell'acqua nel gas campione decarbonizzato da analizzare. La corrente del materiale solido prodotto in uscita dal modulo RG2, rappresenta o una corrente di CaO se il modello TSA si trova in fase di calcinazione o una corrente di CaCO₃ se il TSA è in fase di separazione della CO₂ o una miscela di questi solidi se il modello sta simulando un riscaldamento o un raffreddamento del reattore di carbonatazione. Se in fase di cattura di CO₂, l'uscita del TSA è da intendersi all'isola di potenza, altrimenti in fase di rigenerazione è da intendersi al camino. Questo spiega la doppia denominazione dell'output del modulo RG2. Infine in figura 1 è riportata un terzo reattore di Gibbs che ha come obiettivo il calcolo di un combustibile ausiliario (carbone o metano) necessario per la rigenerazione del materiale sorbente. Questo reattore non sarà, comunque, oggetto di discussione di questo rapporto.

4.1 Simulazione di IRIZ in modalità WGS

In figura 2 è riportato il comportamento di IRIZ nell'eventualità venisse implementata una reazione WGS a valle della produzione di syngas. Viene trascurata, quindi, in questa prima simulazione, l'influenza della separazione della CO₂ nella produzione del syngas da alto contenuto di H₂.

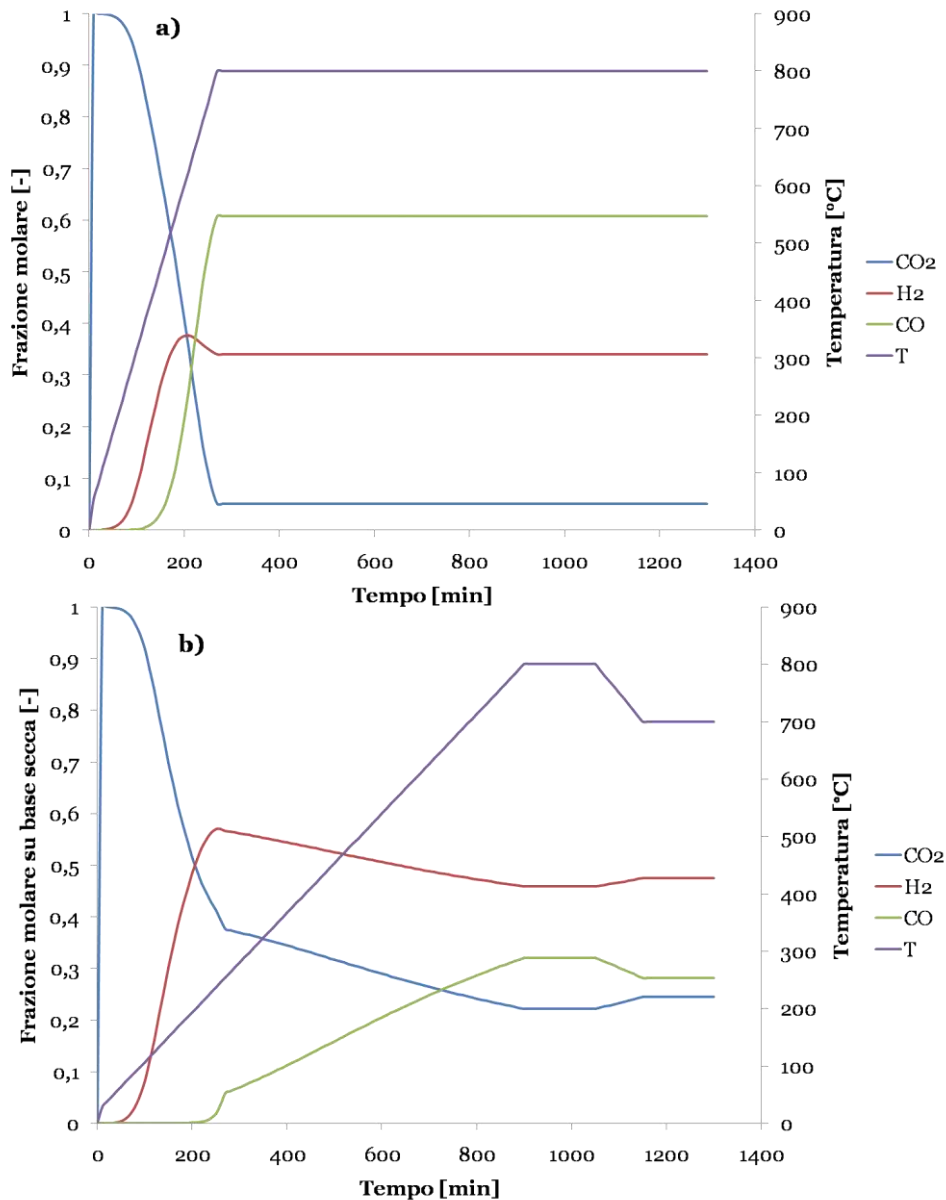


Figura 2 Simulazione di IRIZ durante la produzione di syngas in modalità WGS: (a) risposta del gassificatore in condizioni quasi stazionarie HR=3°C/min; (b) risposta del modulo TSA durante il primo riscaldamento, le isoterme e le variazioni di temperatura intermedie HR=1°C/min.

La fig 2(a) riporta l'output del gassificatore in termini di composizione del gas prodotto e temperatura. Come riportato precedentemente, l'obiettivo del modello qui formulato non è quello di proporre uno studio cinetico della gassificazione (già proposto in (2)) ma fornire un foglio di calcolo per valutare il comportamento del reattore in condizioni ideali (e.g. istante in cui si raggiunge la massima produzione di H₂). Si vede che all'aumentare della temperatura in condizione sub stechiometriche ER=0.62 si inizia ad avere la produzione di H₂ e CO ed una diminuzione di CO₂. Di particolare importanza, il modello pur in condizioni ideali prevede il massimo della produzione di H₂ tra i 200 e i 300 minuti con un rampa di riscaldamento di HR=3 °C/min. A questo istante corrisponde un valore di temperatura di circa 700 °C che rappresenta il punto di transizione trovato nella prova sperimentale (2) tra ambiente ossidante e riducente. La Figura 2(b) mostra, invece, la composizione del syngas decarbonizzato all'uscita del carbonatore istante per istante alimentato con il gas combustibile prodotto dal gassificatore trascurando la presenza del sorbente solido. Si nota come all'aumentare della temperatura durante il riscaldamento iniziale, il tenore di H₂ aumenta visto che a temperature base viene favorita la reazione (2). La presenza di CO è trascurabile all'uscita del carbonatore nei primi 250 minuti: superato questo istante parte del CO non reagisce ed è presente nel gas all'uscita del reattore. Questo aumento del tenore di CO segna il massimo della produzione di H₂ in condizione di sola reazione WGS. Da notare che la temperatura in cui si raggiunge il massimo della produzione di H₂ è tra i 300 e 400 °C che è in linea con quanto riportato nella letteratura scientifica. L'elevata concentrazione di CO₂ nel primo intervallo di simulazione è dovuta alla diversa modalità di presentazione dei dati: i risultati riportati in figura 2(b) sono su base secca: calcolando nei primi istanti la composizione su base secca di una miscela a forte contenuto di H₂O la specie principale risulta essere CO₂ che peraltro è anche il prodotto della reazione di CO-shift. Aumentando la temperatura anche se la percentuale di CO₂ su base secca diminuisce quella su base umida aumenta (non riportata in figura) mentre il vapore reagendo con il CO (presente nel syngas da decarbonizzare) diminuisce la propria concentrazione fino a raggiungere un minimo. In questo istante la CO₂ su composizione umida raggiunge il massimo per poi diminuire. Questo si traduce nella formazione della cuspidata individuata al minuto 250 nella composizione della CO₂ su base secca (ved fig.2(b)). All'aumentare della temperatura la reazione inversa di WGS inizia ad essere favorita: la concentrazione di H₂ si riduce dopo aver raggiunto un massimo mentre quella del CO tende a crescere durante la rampa iniziale di riscaldamento del TSA. Queste variazioni di concentrazione raggiungono dei plateau quando il TSA raggiunge l'isoterma superiore (qui fissata a 800 °C). Le concentrazioni di H₂ e CO₂ raggiungono i rispettivi minimi e mentre il CO raggiunge nello stesso intervallo il proprio massimo. Variando di nuovo la temperatura e raffreddando il TSA fino a raggiungere l'isoterma inferiore (700 °C), le specie chimiche suddette iniziano a variare la propria concentrazione invertendo il trend osservato durante la rampa di primo riscaldamento. La frazione molare di idrogeno e anidride carbonica tendono ad aumentare con la riduzione di temperatura mentre nello stesso intervallo la concentrazione di monossido di carbonio registra una diminuzione. Questo andamento potrebbe essere spiegato che a più basse temperature viene favorita la reazione esotermica di CO shift portando quindi il sistema ad una diminuzione di CO ed H₂O e a un simultaneo aumento di CO₂ ed H₂. L'isoterma inferiore, sarà la fase del TSA in cui in presenza di dolomite calcinata e grazie ad una maggiore concentrazione di CO₂ verrà favorita l'ulteriore produzione di H₂ nel syngas decarbonizzato da avviare all'isola di potenza. Nella simulazione appena descritta l'isoterma superiore rappresenta la fase di rigenerazione del sorbente ad alta temperatura. Pertanto avviare il gas combustibile in questa fase del TSA come qui descritto è stato fatto con il solo scopo di illustrarne il comportamento come reattore di WGS ad alta temperatura. In particolare è stato dimostrato che l'intervallo di temperatura idoneo per esercire il TSA come reattore di WGS è tra i 200 e i 400 °C in cui si raggiunge il massimo nella concentrazione di H₂ e contemporaneamente il minimo di CO.

4.2 Simulazione di IRIZ in modalità SE-WGS

Una volta analizzati i risultati del modello con un caso studio tipico della letteratura, il modello viene utilizzato per valutare la risposta di IRIZ esercendo il TSA in presenza di una adeguata portata di dolomite. In particolare il modello viene testato, senza perdere di generalità, supponendo che il materiale sorbente sia già stato calcinato. Viene usata una portata di CaO pari alla portata dei componenti carboniosi presenti

nel gas da de carbonizzare (2.2 kmol/h). Per evitare condensazioni del vapore in camera di reazione del carbonatore, la temperatura iniziale di questo viene supposta pari a 100 °C (vedi Figura 3(a)).

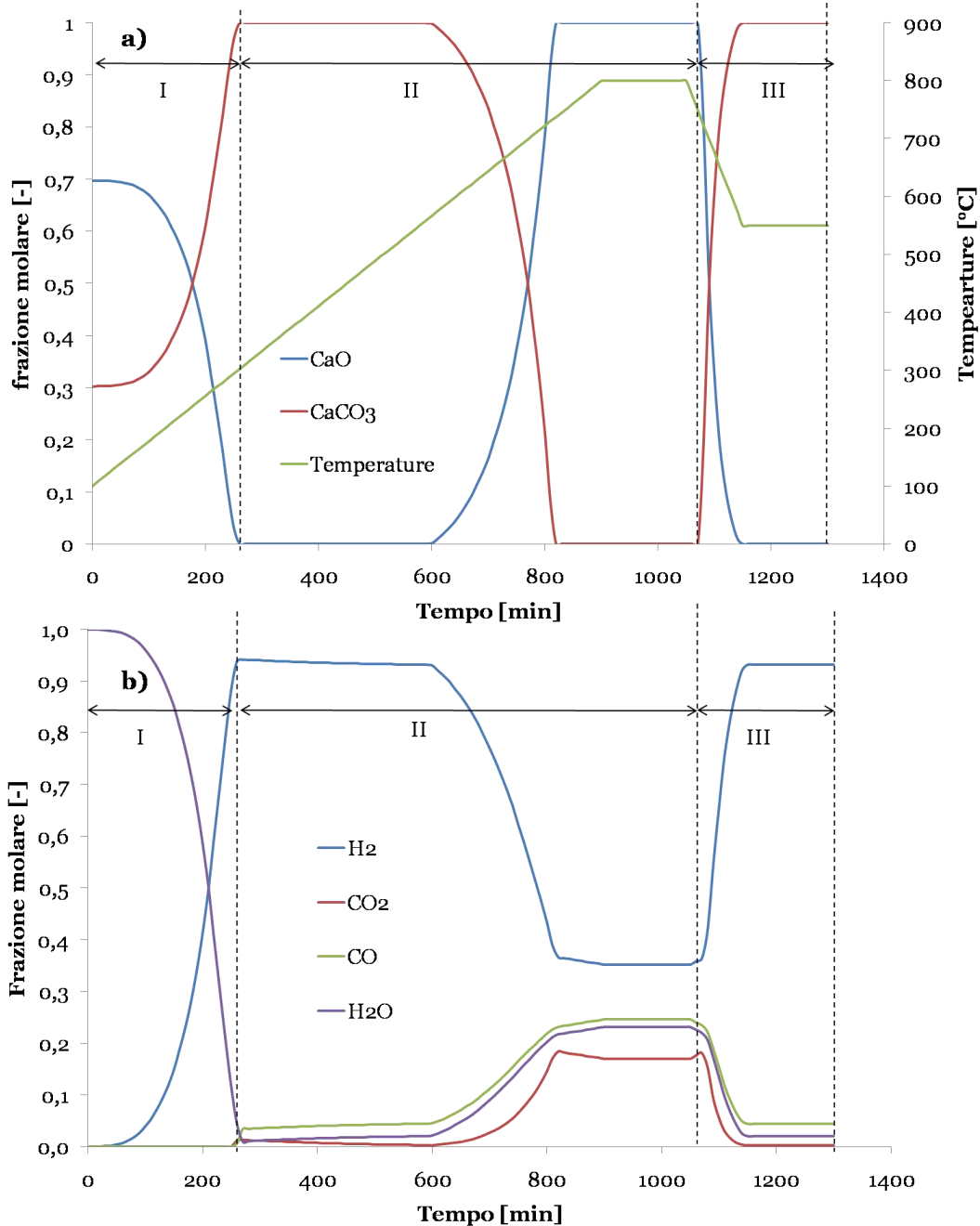


Figura 3 Simulazione del modulo TSA durante la produzione di syngas decarbonizzato in modalità SE-WGS: (a) frazione molare dei prodotti solidi (b) frazione molare su base umida del gas decarbonizzato

Al crescere della temperatura (rampa di riscaldamento di poco superiore a 1°C/min) ed in presenza della CO₂ presente nel syngas all'uscita del gassificatore (vedi Figura 2(a)), il CaO si converte in CaCO₃ fino a raggiungere la completa conversione dopo circa 250 minuti in a temperature inferiori a 400 °C (intervallo I). Tale intervallo durante il quale si ha la completa carbonatazione delle particelle di CaO, anche se previsto dal reattore di Gibbs che individua i componenti termodinamicamente favoriti a quella temperatura, richiede in realtà tempi molto più lunghi di quelli riportati in figura 3. Infatti in questo modello vengono trascurate le resistenze alla diffusione della CO₂ attraverso il prodotto solido di CaCO₃ e attraverso eventuali pori tortuosi. Il sorbente rimane carbonatato fino ad un valore di temperatura di circa 700 °C (600 minuti) superato il quale il CaCO₃ si decompone in CaO rimanendo nella fase ossidata a temperature superiori a 700 °C (1050 minuti). Si completa quindi la fase che viene, qui, denominata intervallo II (Figura

3). Dopo tale segmento inizia il raffreddamento del calcinatore emulato attraverso il modulo TSA attraverso una rampa negativa di temperatura in cui si impone un gradiente non positivo e diverso da zero del reattore di Gibbs. Il processo di raffreddamento nella prova sperimentale viene realizzato insufflando un agente fluidizzante inerte (N₂) attraverso il letto di particelle calcinate. La velocità di raffreddamento (HR=-2.5 °C/min) è stata impostata, in valore assoluto, superiore alla rampa di riscaldamento. Diversamente da quanto fatto nella sezione precedente, l'isoterma inferiore cui imponiamo avvenire la cattura della CO₂ è stata impostata a 550 °C. Si è visto in letteratura che tale valore è quello minimo per far avvenire la reazione tra la CO₂ presente nel syngas o prodotta dalla reazione di WGS. Quest'ultimo segmento composta dall'isoterma inferiore viene qui denominato intervallo III ed è la fase in cui il modulo TSA trovandosi alla temperatura minima cui si può portare inizia ad essere esercito come carbonatore per la produzione di H₂ e la formazione di CaCO₃. L'evoluzione della composizione del syngas all'uscita del reattore è stata anch'essa divisa in tre principali intervalli (Fig3(b)). Nell'intervallo I la concentrazione della CO₂ tende a diminuire grazie alla presenza del CaO che si converte in CaCO₃ mentre il contenuto dell'idrogeno tende a crescere grazie alla reazione tra il CO ed il vapor d'acqua che viene iniettato fino a raggiungere un massimo ad una temperatura di circa 400 °C in cui si ha il massimo di produzione di H₂. Contrariamente da quanto riportato in Figura 2(b) in cui la concentrazione di H₂ raggiunto il valore massimo inizia a decrescere, in presenza di CaO che separa la CO₂, l'idrogeno una volta raggiunto il valore massimo tende a rimanere circa costante per la prima parte dell'intervallo II. Una volta superata la temperatura di 700 °C, la CO₂ non reagisce più con l'ossido di calcio e non si ha più l'effetto positivo sulla produzione di H₂. La concentrazione dell'idrogeno, infatti, si riduce fino a 0.4 mentre tutte le altre specie chimiche tendono a crescere. Il CO ed H₂O tendono a crescere essenzialmente per due cause: (i) il syngas da decarbonizzare ha già una certa quantità di questa specie dovuta alla gassificazione del carbone e (ii) a temperature elevate (>400 °C) viene favorita la reazione inversa dell'equazione (2), il vapor d'acqua aumenta anche per l'apporto esterno dovuto ad una sua iniezione nel carbonatore. Nonostante sia favorita la reazione inversa di WGS, la CO₂ tende a crescere a causa della decomposizione del CaCO₃ in CaO. Questa seconda parte dell'intervallo II pur essendo stata riportata per una verifica della congruità dei risultati numerici, non viene prevista industrialmente. Infatti oltre che essere sconsigliata dal punto di vista termodinamico, l'iniezione del syngas prodotto durante la gassificazione a temperature superiori ai 700 °C (seconda parte dell'intervallo II) potrebbe essere consigliata in condizioni batch per alimentare uno o più combustori ausiliari e fornire il calore necessario alla decomposizione del CaCO₃ in CaO. Concluso l'intero intervallo II, il modulo TSA inizia a simulare il raffreddamento del carbonatore. Come si nota in Fig 3(b), la concentrazione della CO₂ tende a diminuire a causa della reazione di carbonatazione e per il principio di Le Chatelier, la produzione di H₂ viene favorita raggiungendo il massimo valore di circa 0,9. Questa è la fase effettiva di separazione della CO₂ in cui il modulo TSA inizia a simulare il comportamento del reattore di carbonatazione. Conclusa questa fase, durante il quale il CaO si riconverte completamente in CaCO₃, il modulo TSA può essere programmato per poter iniziare ulteriori cicli di rigenerazione del sorbente e cattura della CO₂.

4.2.1 Studi parametrici con le rampe

In Figura 4 si presentano i risultati numerici ottenuti variando la velocità di riscaldamento per entrambi i reattori. In particolare il valore di rampa per il gassificatore viene portato da 2.6 a 0.77 °C/min mentre quello del carbonatore da 0.77 a 2.6 °C/min. Questa variazione sulle rampe di riscaldamento da un'indicazione sull'influenza che hanno l'involucro dei due reattori. Si suppone che il gassificatore sia adesso rivestito da refrattario mentre il carbonatore si suppone essere coibentato dello stesso materiale di cui è rivestito il gassificatore (lana di roccia). In questo studio si vede che il CaCO₃ dovuto alla reazione tra CaO e CO₂ nel syngas durante il primo riscaldamento viene decomposto in ulteriore CaO facendo aumentare la concentrazione della CO₂. Le temperature dell'intervallo II favoriscono la reazione inversa della WGS: la CO₂ liberata dalla decomposizione del CaCO₃ aggiunta a quella contenuta nel syngas da decarbonizzare reagiscono con l'idrogeno portando il sistema all'equilibrio chimico. Al vapore iniettato nel carbonatore si aggiunge quella prodotta dalla reazione tra CO₂ e H₂ (cuspidine nella concentrazione del vapore). E' evidente che volendo utilizzare anche la parte iniziale dell'intervallo II (<700 °C) la soluzione adotta e implementata in IRIZ risulta essere quella ottimale.

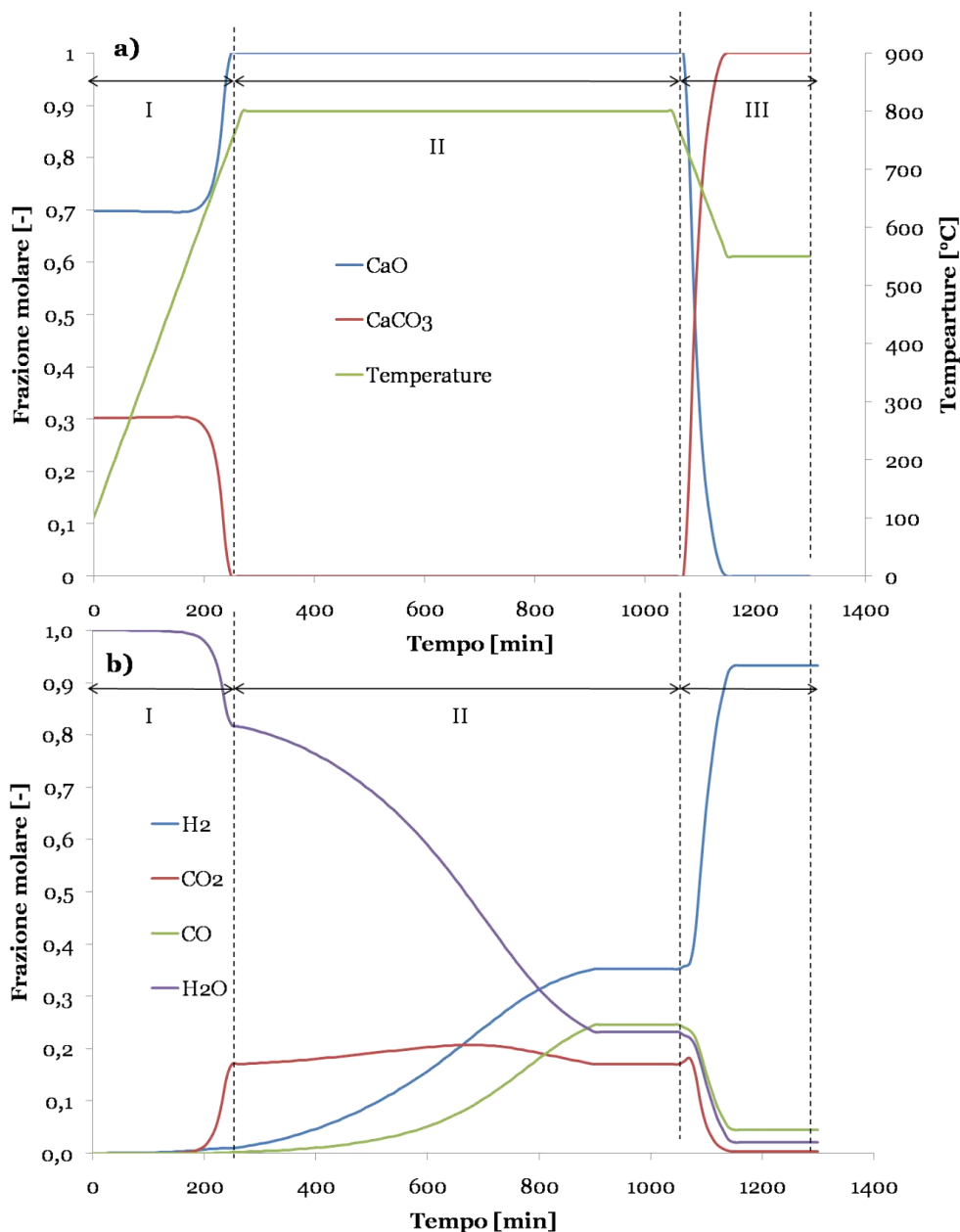


Figura 4 Andamento della composizione del gas all’uscita del reattore di carbonatazione in approccio TSA aumentando la velocità di primo riscaldamento della camera interna.

5 Conclusioni

In questo rapporto viene formulato un modello per l’integrazione di due modelli sviluppati rispettivamente per il gassificatore ed il carbonatore durante le precedenti annualità del PAR. Vengono analizzate le caratteristiche più salienti dei test sperimentali: in particolare le rampe di riscaldamento del gassificatore e del carbonatore vengono modellate attraverso una matrice composta da due colonne. La prima colonna rappresenta gli istanti in cui la temperatura all’interno della camera di reazione del gassificatore e del carbonatore varia. La seconda colonna rappresenta, invece, la temperatura imposta durante la rampa. La separazione della CO_2 è stata sperimentata in IRIZ in modalità batch in cui il materiale per la decarbonizzazione del syngas viene ciclicamente sottoposto a due valori estremi di temperatura. Il valore superiore rappresenta la temperatura di calcinazione, mentre quello inferiore la temperatura a cui avviene la carbonatazione dell’adsorbente. Per tale motivo si è reso necessario accoppiare il modello del reattore di carbonatazione ad un modulo che ne controllasse la temperatura (modulo rampa) attraverso un approccio TSA (Thermal Swing Adsorber). Il tempo simulato per l’intero processo di separazione e rigenerazione è

stato di circa 22 ore. Di particolare importanza, il modello pur in condizioni ideali prevede il massimo della produzione di H₂ all'uscita del gassificatore tra i 200 e i 300 minuti con un rampa di riscaldamento di HR=2.6 °C/min. A questo istante corrisponde un valore di temperatura di circa 700 °C che rappresenta il punto di transizione trovato nella prova sperimentale tra ambiente ossidante e riducente. Questo gas avviato al reattore a valle della CO₂ in cui si ipotizza avvenire la sola reazione di WGS senza cattura della CO₂ produce un syngas ad alto contenuto di H₂ ad una temperatura di circa 400 °C (250 minuti). Superato quest'istante il contenuto di CO da zero inizia a crescere mentre l'idrogeno diminuisce la propria concentrazione una volta raggiunto un massimo. Se a valle del gassificatore si implementa un processo SE-WGS attraverso un sorbente a base di CaO, il massimo della concentrazione di H₂ localizzato a 250 minuti cresce superando il 90% grazie alla separazione della CO₂ attraverso il sorbente solido. Il segmento dell'intervallo II al di sotto della temperatura 550 °C risulta di difficile implementazione vista la bassa velocità di reazione tra CaO e CO₂ a quelle temperature. Infine il modello conferma l'effetto positivo della separazione della CO₂ nell'aumentare il contenuto di H₂ nel syngas decarbonizzato all'uscita del TSA esercito come carbonatatore. Infine, attraverso uno studio parametrico facendo variare la rampa di riscaldamento del carbonatatore, si conferma, che volendo utilizzare anche la parte iniziale dell'intervallo II (temperatura compresa tra 500 e 700 °C) la soluzione adottata e implementata in IRIZ risulta essere quella ottimale.

6 Riferimenti bibliografici

1. Rapagná S., N. Jand, A. Kinnemann, PU Foscolo. Steam-gasification of biomass in a fluidised- bed of olivine particles. *Biomass and Bioenergy* 2000; 19; p.187-97.
2. Stendardo, S.; Nobili, M.; Scaccia, S. High quality syngas production via steam-oxygen blown bubbling fluidised bed gasifier. *Energy* 2016; 103; 697-708.
3. S. Stendardo, S. Scaccia, M. Nobili, L. Pagliari, S. Cassani, G. Messina, A. Assettati, G. Guidarelli, S. Attanasi, G. Vanga, P.U. Foscolo – Analisi sperimentale e parametrica di un gassificatore H₂O/O₂ alimentato a carbone per la produzione di syngas ad alta qualità e test propedeutici alla prova sperimentali di SE-WGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift). Report RdS/PAR2013/260.
4. Spinelli G. Modellazione di un gassificatore a letto fluido: simulazione del processo di avviamento della piattaforma sperimentale ZECOMIX. Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica. Università degli Studi dell'Aquila 2012.
5. Franchi D. Simulazione del processo di cattura della CO₂ tramite sorbenti solidi nell'infrastruttura di Ricerca ZECOMIX. Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica. Università degli Studi Sapienza, Roma 2015.
6. Stendardo S, Foscolo PU. Carbon dioxide capture with dolomite: a model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent. *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 2343 – 2352.