



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Dimensionamento del decarbonatore-reformer  
Dimensionamento del calcinatore

*Luca Di Felice, Pier Ugo Foscolo*



UNIVERSITA' DELL'AQUILA

Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali

Report RdS/2010/47

DIMENSIONAMENTO DEL DECARBONATATORE-REFORMER. DIMENSIONAMENTO DEL  
CALCINATORE

Luca Di Felice, Pier Ugo Foscolo (Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali –  
Università dell'Aquila)

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Centrali elettriche per la coproduzione di energia elettrica e idrogeno

Responsabile Tema: Antonio Calabrò, ENEA



**UNIVERSITA' DELL'AQUILA**  
**Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali**

*Produzione di idrogeno  
mediante simultanea decarbonatazione  
e steam reforming del syngas grezzo*

***Dimensionamento del Decarbonatore-Reformer***

***Dimensionamento del Calcinatore***

Luca Di Felice e Pier Ugo Foscolo  
LUGLIO 2010

## **1. INTRODUZIONE**

Alla luce della relazione di Marzo 2010, per verificare la fattibilità di un impianto di decarbonatazione con energia chimica entrante (entalpia di combustione della corrente di combustibili in ingresso – syngas + metano) pari a 5 MW e composizione nota (Tabella 1 della suddetta relazione), vengono scelte le seguenti condizioni operative per il reattore di decarbonatazione:  $T = 650^{\circ}\text{C}$  e  $P = 10$  bar. La scelta di tali condizioni è dettata principalmente dai seguenti vantaggi:

- la cattura della  $\text{CO}_2$  è favorita all'aumentare della pressione;
- la corrente entrante proviene da un'unità di idrogassificazione del carbone e si trova già a circa 30 bar;
- la corrente in uscita dal reattore deve essere alimentata ad una turbina a gas;
- in base al lavoro svolto precedentemente, le condizioni scelte consentono di abbattere (ed eventualmente sequestrare) circa l'80% del carbonio entrante.

In Tabella 1 sono riassunte le condizioni operative per il decarbonatore.

## **2. DIMENSIONAMENTO DEL DECARBONATORE**

Un primo passo per il dimensionamento del decarbonatore consiste nel calcolare la velocità di minima fluidizzazione, e quindi determinare il diametro del reattore.

La velocità di minima fluidizzazione può essere calcolata dal bilancio tra la forza peso del letto:

$$W_s = g(\rho_c - \rho_g)(1 - \varepsilon)A_s h \quad (1)$$

che può essere scritta come:

$$\frac{\Delta P}{h} = g(\rho_c - \rho_g)(1 - \varepsilon) \quad (2)$$

e le forze di attrito, che provocano perdite di carico che seguono l'equazione di Ergun [1]:

$$\frac{\Delta P}{h} = \rho_g U^2 \left[ \frac{150(1 - \varepsilon)}{\text{Re}_p \psi} + 1.75 \right] \frac{1 - \varepsilon}{\psi d_p \varepsilon^3} \quad (3)$$

dove:

$$\text{Re}_p = \frac{\rho_g d_p U}{\mu} \quad (4)$$

Eguagliando le equazioni 2 e 3, si può trovare il valore di  $U$  che corrisponde alla velocità di minima fluidizzazione:

$$\rho_g U^2 \left[ \frac{150(1-\varepsilon)}{\text{Re}_p \psi} + 1.75 \right] \frac{1-\varepsilon}{\psi d_p \varepsilon^3} = g(\rho_c - \rho_g)(1-\varepsilon) \quad (5)$$

La Tabella 2 mostra i valori dei parametri da inserire nell'equazione 5 [2]. La temperatura e la pressione di riferimento per la viscosità ( $\mu$ ) e la densità ( $\rho_g$ ) dei fluidi, sono fissate a 650°C e 10 bar. Il grado di vuoto in condizioni di fluidizzazione si ottiene dalla seguente relazione [1]:

$$\varepsilon_{mf} = 0.586\psi^{-0.72} \left( \frac{\mu^2}{\rho_g g(\rho_c - \rho_g) d_p^3} \right)^{0.029} \left( \frac{\rho_g}{\rho_c} \right)^{0.021} \quad (6)$$

Il passo successivo consiste nel calcolare la densità e la viscosità della miscela gassosa. Considerando che il letto fluido può essere considerato come un reattore a mescolamento perfetto, queste grandezze vengono calcolate secondo le composizioni in uscita dal reattore stesso.

## 2.1. Caratterizzazione dei fluidi

### 2.1.1. Densità della miscela gassosa

Il calcolo delle densità della miscela gassosa si ottiene semplicemente dalla somma delle densità dei singoli componenti, ponderata alla loro frazione molare nella miscela stessa:

$$\rho_g = \sum x_i \rho_i = 0.937 \text{ [kg m}^{-3}\text{]} \quad (7)$$

### 2.1.2. Viscosità della miscela gassosa

Per il calcolo della viscosità, si utilizza la seguente formula [3]:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{x_i \left[ 1 + \frac{\left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}}{1 + \frac{1}{x_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{2\sqrt{2} \left( 1 + M_i/M_j \right)^{1/2}}} = 30 \cdot 10^{-6} \text{ [kg m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{]} \quad (8)$$

### 2.1.3. Portate di gas in condizioni di processo.

In base ai dati espressi in Tabella 1, la portata totale in uscita al reattore in condizioni di esercizio (T=650°C, P=10 bar) risulta essere di 0.215 m<sup>3</sup>/s.

## 2.2. Caratterizzazione dei solidi

### 2.2.1. Diametro delle particelle di dolomite.

La scelta del diametro delle particelle di dolomite del letto è dettata da due importanti fattori:

1. all'aumentare delle dimensioni delle particelle, aumentano le limitazioni diffusive della reazione gas-solido di assorbimento di CO<sub>2</sub>;
2. d'altro canto, al diminuire del diametro di tali particelle, si assiste ad una diminuzione della velocità superficiale ammissibile (per evitare l'elutriazione del letto di solidi particellari), e quindi ad un aumento della sezione del reattore, che può risultare sconsigliata per applicazioni commerciali.

È stato dimostrato sperimentalmente, in un reattore a letto fluidizzato in scala di laboratorio[4], che per un range di diametro di particelle di dolomite compreso tra 100 e 800 μm la cinetica di carbonatazione della particella non risulta particolarmente rallentata dalle resistenze diffusive (Figura 1). Ne consegue la scelta del diametro medio per questo studio, fissato a 500 μm.

### 2.2.2. Densità delle particelle di dolomite

La densità della dolomite varia a seconda della sua composizione elementare e del suo stato di carbonatazione. In Tabella 3 si riassumono i parametri più significativi delle caratteristiche chimico-fisiche della dolomite oggetto di questo studio.

Dalla Figura 1 si evince che, fino a una conversione di circa il 70% dell'ossido di calcio presente nella dolomite, non si osservano in modo significativo le limitazioni cinetiche dovute al crescere dello strato prodotto di CaCO<sub>3</sub> intorno ai grani di CaO: questo livello di conversione limite viene scelto per determinare la composizione di equilibrio della dolomite all'interno del decarbonatore, che dunque sarà costituita da un 70% mol di CaCO<sub>3</sub>-MgO, e 30% mol di CaO-MgO. Poiché anche i solidi vengono considerati a mescolamento perfetto, la densità media del letto di dolomite risulta quindi:

$$\rho_{dol} = 0.3 \cdot 1369 + 0.7 \cdot 2406 = 2095 \text{ [kg m}^{-3}\text{]} \quad (9)$$

### 2.2.3. Diametro delle particelle di catalizzatore.

Come specificato nella precedente relazione, oltre alla dolomite il letto deve contenere il catalizzatore al nickel per promuovere le reazioni di reforming. La densità di tale catalizzatore è stata riportata essere 1150 kg/m<sup>3</sup> [5], e dunque comparabile con la densità media della dolomite del letto.

## 2.3. Velocità di minima fluidizzazione e velocità terminale: scelta delle condizioni operative

Dai dati riassunti in Tabella 2 e 3, e in Eq. (6)-(9), si hanno a disposizione tutti i parametri da inserire nell'equazione (5) e ottenere il valore di  $u_{mf}$ . Tale valore risulta essere pari a 0.1207 m/s. Per assicurare le condizioni di fluidizzazione nel letto, si è scelto di operare ad una velocità del

fluido maggiore della velocità di minima fluidizzazione; tuttavia occorre prima avere cognizione delle velocità terminale, che viene calcolata come segue [1]:

$$u_t = \left( 1.78 \cdot 10^{-2} \frac{[g(\rho_c - \rho_g)]^2}{\rho_g \mu} \right)^{1/3} (d_p) \quad 0.4 \leq Re \leq 500 \quad (10)$$

Il valore di  $u_t$  risulta essere pari a 3.2 m/s.

Un valore conveniente per le condizioni fluidodinamiche del nostro decarbonatore può dunque essere scelto pari a 2.3 volte la velocità di minima fluidizzazione, cioè 0.275 m/s, circa 10 volte minore della velocità terminale.

Dalla conoscenza di questa velocità superficiale del fluido, e della portata di gas in uscita è possibile risalire al diametro del reattore secondo la relazione:

$$A_s = \frac{Q}{U} = \frac{0.2145 \left[ \frac{m^3}{s} \right]}{0.275 \left[ \frac{m}{s} \right]} = 0.78 [m^2] \quad (11)$$

Il diametro corrispondente risulta essere pari a 1 metro.

In Figura 2 viene mostrato a titolo dimostrativo l'andamento del diametro del reattore al variare del diametro delle particelle: si nota come per particelle di diametro minore le dimensioni del reattore aumentano in modo notevole.

## 2.4. Altezza del letto e tempi di contatto

### 2.4.1. Dolomite nel letto

La quantità di solido da immettere nel decarbonatore, fissata la portata di gas entrante, dipende dai tempi di contatto richiesti dalle reazioni di steam reforming del metano e cattura della CO<sub>2</sub>. E' stato verificato sperimentalmente che una particella di dolomite, in letto fluidizzato, impiega circa 600 secondi a carbonatarsi fino alla saturazione, in eccesso di CO<sub>2</sub> (Figura 1). Tale tempo può essere utilizzato come riferimento per determinare il tempo di residenza richiesto per una particella di dolomite nel reattore.

Innanzitutto fissiamo la portata di dolomite calcinata da alimentare nel decarbonatore. Per fare ciò, la Tabella 1 ci fornisce le kmol/h di CO<sub>2</sub> catturata, come differenza ( $CO_{2(in)} - CO_{2(out)}$ ). La portata massica di CaO deve corrispondere al 30% in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica della CO<sub>2</sub> catturata.

$$W_{CaO} = \left( \frac{F_{CO_2}}{0.7} \right) M_{CaO} = 0.43 \text{ [kg s}^{-1}\text{]} \quad (12)$$

Valutando che CaO rappresenta circa il 60% in peso della dolomite calcinata considerata in questo studio, la portata di dolomite nel decarbonatore viene fissata pari a  $0.72 \text{ kg s}^{-1}$ , valore che diviso per la densità della dolomite calcinata ( $1369 \text{ kg/m}^3$ ) restituisce la portata volumetrica di dolomite:  $5.26 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ .

A questo punto, deve valere la relazione:

$$\frac{V_{dolomite}}{Q_{dolomite}} = \frac{V_{dolomite}}{5.26 \cdot 10^{-4}} \cong 600 \text{ s} \quad (13)$$

da cui si ricava un valore di  $V_{dolomite}$  nel decarbonatore pari a  $0.33 \text{ m}^3$ . Considerando che nel decarbonatore all'equilibrio (cioè a regime) la densità media della dolomite è  $2095 \text{ kg/m}^3$  (Eq. 9), tale volume corrisponde a una massa pari a  $700 \text{ kg}$ .

Un indicatore utile per comprendere i rapporti tra  $\text{CO}_2$  catturata e quantità di fase attiva di sorbente presente nel letto è il cosiddetto tempo di *breakthrough*, cioè il tempo necessario alla saturazione delle particelle di dolomite nelle condizioni di esercizio, se tutte le moli di CaO presenti nel reattore si considerano non ancora reagite e se non è previsto alcun rimbocco di dolomite fresca. Esso è definito come:

$$\tau = \frac{CaO \text{ [mol]}}{CO_{2,captured} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]} \quad (14)$$

Considerando che nel reattore sono presenti circa  $5.8 \text{ kmol}$  di CaO ( $3.55$  provenienti da  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$  e  $2.25$  da  $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ ), e che le  $\text{kmol/h}$  di  $\text{CO}_2$  catturate sono pari a  $19.31$ , si otterrebbe un tempo di breakthrough pari a circa  $18$  minuti.

#### 2.4.2. Catalizzatore nel letto

La quantità di catalizzatore nel letto deve essere tale da rispettare i tempi di contatto tipici forniti in letteratura per impianti di reformer commerciali. Imponendo che la massa di catalizzatore nel letto sia circa la metà di quella della dolomite ( $350 \text{ kg}$ , che corrisponde ad un volume pari a circa  $0.3 \text{ m}^3$ ), si ottiene un valore di GHSV pari a circa  $6000 \text{ h}^{-1}$  (SPT, considerando in ingresso solo le portate di metano e vapor d'acqua), che è comparabile con i dati reperibili in letteratura [6]. Del resto, nei nostri laboratori è stato verificato su un reattore a letto fluidizzato che si ottengono conversioni di metano molto vicine ai limiti termodinamici del processo, in presenza di dolomite e catalizzatore (modello 57-4Q fornito da Johnson Matthey) con valori di GHSV pari a  $3000 \text{ h}^{-1}$ .

Il dato potrà essere verificato sperimentalmente ed eventualmente modulato.

### 2.4.3. Altezza totale del letto

Nelle condizioni di minima fluidizzazione, considerando un grado di vuoto pari a circa 0.4 (Tabella 2), si arriva ad un'altezza media del letto pari a:

$$h_{\text{letto}} = \frac{V_{\text{letto}}}{A_S} = \frac{(0.334 + 0.304)}{0.78(1 - \varepsilon_{mf})} = 1.37 \text{ [m]} \quad (15)$$

In Figura 3 si riassumono tutti i parametri calcolati per il decarbonatore.

## 3. DIMENSIONAMENTO DEL CALCINATORE

Per quanto riguarda il calcinatore, che è interconnesso con il decarbonatore e raccoglie i solidi da esso uscenti, devono essere rispettate le seguenti condizioni:

- Il calcinatore deve lavorare a pressione atmosferica ed elevate temperatura (1 bar e 850°C minimo), perché il desorbimento della CO<sub>2</sub> è favorito in queste condizioni;
- La corrente entrante di solidi è nota e corrisponde a quella uscente dal decarbonatore;
- Il gas prodotto deve essere molto concentrato in CO<sub>2</sub> in modo da limitare i volumi delle apparecchiature necessarie nelle fasi di trattamento del gas, come un eventuale step di “CO<sub>2</sub> sequestration”.

Il principio di funzionamento dell'unità di calcinazione dell'impianto in oggetto è il seguente: la combustione (altamente esotermica) di una portata di metano nota fornisce il calore necessario per bilanciare quello necessario per la rigenerazione del sorbente (reazione endotermica) nonché il calore richiesto per scaldare i solidi e i fluidi entranti fino alla temperatura di reazione.

Da una prima analisi delle principali reazioni coinvolte, la combustione del metano:



e la calcinazione del carbonato di calcio:



si può stimare che il calore rilasciato dalla reazione di combustione di una mole di CH<sub>4</sub> è pari a circa 4 volte il calore assorbito dalla calcinazione di una mole di CaCO<sub>3</sub>.

### 3.1 Condizioni in ingresso al calcinatore

#### 3.1.1. Solidi entranti

Le portate molari dei solidi entranti, e le loro temperature, sono riportate in Tabella 4 e si riferiscono allo studio effettuato sul dimensionamento del decarbonatore-reformer. La temperatura in ingresso di questi solidi si assume essere di 650°C, che corrisponde a quella in uscita dal decarbonatore. Il catalizzatore è stato assunto avere la seguente composizione: 80% in massa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20% in massa NiO. Come verrà evidenziato in seguito, tale NiO gioca un ruolo importante nei bilanci energetici del processo di calcinazione.

#### 3.1.2. Gas entranti

Per poter ottenere una corrente gassosa costituita da anidride carbonica praticamente pura, disponibile per il sequestro, ed evitare di processare volumi troppo elevati di gas in uscita dal calcinatore, si è scelto di operare la combustione di metano con ossigeno puro. L'ambiente di reazione verrà diluito con vapor d'acqua, facilmente separabile per successiva condensazione. L'ossigeno che si è scelto di utilizzare corrisponde al 10% in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica necessaria per la combustione totale di CH<sub>4</sub> alimentato. Il vapore viene introdotto ad una temperatura di 400°C, mentre metano e ossigeno a 25°C.

### 3.2. Temperatura adiabatica di fiamma: scelta del rapporto CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O in ingresso

Un primo passo nei bilanci energetici del calcinatore consiste nell'ottenere delle condizioni ottimali per la temperatura adiabatica di fiamma del sistema O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O. Si sceglie che tale temperatura non superi 1500-1600°C, per evitare condizioni operative troppo difficili dal punto di vista dei materiali da adottare a livello del bruciatore, posto al di sopra del piatto distributore del gas di fluidizzazione, in modo da far avvenire la combustione direttamente nel letto fluidizzato di solidi granulari, assicurando così condizioni ottimali per il trasporto del calore e l'assenza di picchi di temperatura elevati (hot spots).

Il bilancio energetico preso in considerazione, per mole di metano, è il seguente:

***E<sub>in</sub>*:**

$$\Delta H_{CH_4}^0 + 2.2\Delta H_{O_2}^0 + x[\Delta H_{H_2O}^0 + \langle C_p \rangle_{(H_2O)} (T_{400^\circ C} - T_{25^\circ C})]$$

***E<sub>out</sub>*:**

$$0.2[\Delta H_{O_2}^0 + \langle C_p \rangle_{(O_2)} (T - T_{25^\circ C})] + (2 + x)[\Delta H_{H_2O}^0 + \langle C_p \rangle_{(H_2O)} (T - T_{25^\circ C})] + [\Delta H_{CO_2}^0 + \langle C_p \rangle_{(CO_2)} (T - T_{25^\circ C})]$$

dove al variare del coefficiente  $x$  varia la temperatura adiabatica di fiamma  $T$ , che rappresenta l'incognita del sistema di equazioni. Il simbolo  $\langle C_p \rangle$  indica il calore specifico per ogni singolo composto, calcolato alla media tra la temperatura di riferimento e la temperatura effettiva.

In Figura 4 si riporta il grafico della variazione della temperatura di fiamma al variare del vapore alimentato ( $x$ ). Un rapporto  $H_2O/CH_4$  pari a 15/1 garantisce temperature inferiori a  $1500^\circ C$ . D'altra parte, scendere verso temperature più basse (aumentare ancora il rapporto  $H_2O:CH_4$ ) può risultare sconveniente visto che le portate aumenterebbero troppo, richiedendo una sezione per il calcinatore di dimensioni eccessive.

### 3.3. Temperatura di equilibrio: scelta del rapporto $CH_4:CaCO_3$ in ingresso

#### 3.3.1. Dolomite

Fissato il rapporto  $CH_4:H_2O:O_2$  e nota la portata in ingresso di dolomite, si può procedere a determinare il rapporto  $CaCO_3:CH_4$  tale che la temperatura in uscita sia di  $850^\circ C$  (questa è la temperatura minima richiesta per far procedere la calcinazione del sorbente a velocità elevate).

In questo caso il bilancio di energia deve tenere conto del fatto che il calore fornito dalla combustione del metano deve essere sufficiente a scaldare i solidi e i fluidi dalla temperatura in ingresso a quella di uscita ( $850^\circ C$ ), oltre che a supplire al calore richiesto dalla reazione di calcinazione. Il bilancio di energia in questo caso, per ogni mole di  $CaCO_3$  che entra nel calcinatore, può essere scritto come segue, ricordando che il 70% delle moli di Ca in ingresso al calcinatore è presente come  $CaCO_3$ , mentre il 30 % come CaO:

**$E_{in} (solidi):$**

$$\left[ \Delta H_{CaCO_3}^0 + \langle C_p \rangle_{(CaCO_3)} (T_{650^\circ C} - T_{25^\circ C}) \right] + 0.43 \left[ \Delta H_{CaO}^0 + \langle C_p \rangle_{(CaO)} (T_{650^\circ C} - T_{25^\circ C}) \right] + 1.32 \left[ \Delta H_{MgO}^0 + \langle C_p \rangle_{(MgO)} (T_{650^\circ C} - T_{25^\circ C}) \right]$$

**$E_{in} (gas):$**

$$\frac{1}{\eta} \Delta H_{CH_4}^0 + \frac{2.2}{\eta} \Delta H_{O_2}^0 + \frac{15}{\eta} \left[ \Delta H_{H_2O}^0 + \langle C_p \rangle_{(H_2O)} (T_{400^\circ C} - T_{25^\circ C}) \right]$$

**$E_{out} (solidi):$**

$$1.43 \left[ \Delta H_{CaO}^0 + \langle C_p \rangle_{(CaO)} (T - T_{25^\circ C}) \right] + 1.32 \left[ \Delta H_{MgO}^0 + \langle C_p \rangle_{(MgO)} (T - T_{25^\circ C}) \right]$$

**$E_{out} (gas):$**

$$\frac{0.2}{\eta} [\Delta H_{O_2}^0 + \langle C_p \rangle_{(O_2)} (T - T_{25^\circ C})] + \frac{17}{\eta} [\Delta H_{H_2O}^0 + \langle C_p \rangle_{(H_2O)} (T - T_{25^\circ C})] + \left( \frac{1}{\eta} + 1 \right) [\Delta H_{CO_2}^0 + \langle C_p \rangle_{(CO_2)} (T - T_{25^\circ C})]$$

dove  $\eta$  rappresenta il rapporto tra la portata molare di  $CaCO_3$  e la portata molare di  $CH_4$ :

$$\eta = \frac{F_{CaCO_3}}{F_{CH_4}}$$

E' evidente che un tale sistema permette di modulare il rapporto  $CaCO_3/CH_4$  ( $\eta$ ) fino ad ottenere una temperatura in uscita al calcinatore ( $T$ ) pari a  $850^\circ C$ .

In Figura 5 viene riportata la variazione di  $\eta$  al variare del rapporto  $H_2O/CH_4$ . Risulta evidente che diminuendo il vapore in ingresso, il parametro  $\eta$  aumenta perché più calore è disponibile per la reazione di calcinazione. Nel caso limite in cui non si invierebbe vapore al reattore, 1 mole di  $CH_4$  sarebbe sufficiente per produrre la calcinazione di 3 moli di  $CaCO_3$  (ricordiamo che l'entalpia di combustione è pari a circa 4 volte l'entalpia di decarbonatazione della dolomite, quindi circa  $\frac{1}{4}$  dell'energia liberata viene assorbita dal sistema per scaldarsi fino a  $850^\circ C$ ). Nelle condizioni che abbiamo scelto dal bilancio per la temperatura adiabatica di fiamma,  $H_2O/CH_4$  pari a 15, si ottiene un valore di  $CaCO_3/CH_4$  pari a 1.8.

### **3.3.2. Dolomite + catalizzatore**

Un altro solido entrante nel calcinatore è il catalizzatore al nickel. In questo studio si è scelto di trattarlo separatamente per evidenziare un contributo importante nei bilanci energetici di questo processo di calcinazione: la sua ossidazione da parte dell'ossigeno, che produce una fonte di calore addizionale al sistema. Il metallo tornerà a ridursi nel decarbonatore; questo fenomeno è ben noto in letteratura come "*Chemical Looping Combustion process*". Considerando che il catalizzatore contiene un 20% in peso di nickel, aggiungendo questo composto nei bilanci di materia sopra esposti e aggiungendo la quantità stechiometrica di ossigeno tale che tutto il nickel presente viene ossidato (oltre all'ossigeno in eccesso del 10% rispetto alla quantità stechiometrica necessaria all'ossidazione totale del  $CH_4$ ), si ottiene la curva  $CaCO_3/CH_4$  vs  $H_2O/CH_4$  di Figura 6. E' evidente che, aggiungendo il catalizzatore, la quantità di  $CaCO_3$  che può essere calcinata per mole di metano aumenta proprio a causa dell'apporto di calore della reazione di ossidazione del nickel. Il rapporto definitivo  $CaCO_3/CH_4$  che viene scelto in questo studio sarà dunque pari a 2.1.

### 3.4. Bilanci di materia

Note le portate dei solidi entranti ed i rapporti  $\text{CaCO}_3/\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ , è possibile effettuare i bilanci di materia del calcinatore, evidenziati in Tabella 5 anche come verifica dei calcoli finora effettuati.

### 3.5. Condizioni fluidodinamiche e dimensionamento del calcinatore

#### 3.5.1. Caratterizzazione dei fluidi

Le portate di gas in uscita dal calcinatore sono espresse in Tabella 6, insieme ai valori di densità e viscosità dei singoli gas, in condizioni operative ( $850^\circ\text{C}$ , 1 atm). Anche il calcinatore, così come il decarbonatore, viene considerato un reattore a mescolamento perfetto, sia per quanto riguarda i fluidi che i solidi.

Applicando le formule di calcolo esplicitate nelle Equazioni (7) e (8), si trova per la miscela una densità media pari a  $0.239 \text{ kg/m}^3$ , e una viscosità pari a  $43.72 \text{ }\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ .

#### 3.5.2. Caratterizzazione dei solidi

La densità dei solidi viene approssimata a quella della dolomite calcinata ( $1369 \text{ kg/m}^3$ ), valore molto vicino anche a quello del catalizzatore ( $1150 \text{ kg/m}^3$ ). Il diametro delle particelle resta fissato a  $500 \text{ }\mu\text{m}$ . Il grado di vuoto in condizioni di fluidizzazione risulta pari a 0.42.

#### 3.5.3. Velocità di minima fluidizzazione, velocità terminale e condizioni utilizzate

Applicando le equazioni (5) e (10), si ottengono i seguenti dati:

- $U_{mf} = 0.0528 \text{ m/s}$ ;
- $U_t = 3.38 \text{ m/s}$ .

In questo caso, poiché si lavora a pressione atmosferica e quindi con portate molto elevate, conviene scegliere una velocità di fluidizzazione elevata, in modo da rendere le dimensioni del reattore accettabili per usi commerciali (non troppo elevate). Scegliendo una velocità dei fluidi pari a 30 volte la  $u_{mf}$  si ottiene un valore pari a  $1.58 \text{ m/s}$ , che quindi risulta minore della metà del valore di  $u_t$ . In queste condizioni, si arriva ad ottenere un diametro del reattore pari a 2 metri.

### 3.6. Tempi di contatto

Dai calcoli effettuati per il dimensionamento del decarbonatore-reformer, nel reattore entrano  $1.1 \text{ m}^3/\text{h}$  di  $\text{MgO}\cdot\text{CaCO}_3$ ,  $0.57 \text{ m}^3/\text{h}$  di  $\text{CaO}$  e  $1.1 \text{ m}^3/\text{h}$  catalizzatore, per un totale di  $2.77 \text{ m}^3/\text{h}$  di portata di solidi. Supponendo per tali solidi un ampio tempo di residenza, 1 ora, per rigenerare il letto di sorbente e ossidare il catalizzatore, si ricava un'altezza del reattore pari a 1.5 metri.

T (°C)		650						
P (bar)		10				<i>Significant process indicators</i>		
SYNGAS (650°C)	IN			OUT			Energy balance (Ein-Eout)/(Ein)	1.05E-03
	kmol/h	MW in		kmol/h	fraz. mol.		X (CH4) %	76.402
H2	3.834	0.258		68.488	0.67196		X (H2O) %	54.145
CO	2.559	0.201		0.123	0.00120		H2 dry	0.932
CO2	1.419	0.000		0.098	0.00097		Y (H2) %	77.980
CH4	0.241	0.054		4.804	0.04714		MW H2 out (25°C)	4.604
H2O	1.603	0.000		28.410	0.27874		CO2(captured)/ΣCi	0.79
F (tot) (kmol/h)	9.656			101.923	1.00000			
CH4 (500°C)	20.117	4.487						
H2O (500°C)	60.352							
F (tot) (kmol/h)	80.469							
H2O tot	61.955							
CH4 tot	20.359							
TOT	90.125	5.000						
SYNGAS/(CH4+H2O)	0.120							

Tabella 1: condizioni di lavoro a 650°C e 10 atm per il decarbonatore

$\rho_g$	[kg m <sup>3</sup> ]	H <sub>2</sub>	0.26
		CH <sub>4</sub>	1.98
		CO	3.70
		CO <sub>2</sub>	5.72
		H <sub>2</sub> O	2.35
$\rho_c$	[kg m <sup>3</sup> ]	dolomite calcinata	2882
		dolomite "fresca"	1369
$d_p$	m	5·10 <sup>-4</sup>	
$\mu$	μPa s	H <sub>2</sub>	19.23
		CH <sub>4</sub>	25.46
		CO	35.77
		CO <sub>2</sub>	39.00
		H <sub>2</sub> O	34.63
$\epsilon_{mf}$	[-]	0.4	
$\psi$	[-]	1	

Tabella 2: parametri usati per caratterizzare le condizioni fluidodinamiche del decarbonatore

Parameter	Value
$f_{\text{CaO}}$ [-]	0.3040
$f_{\text{MgO}}$ [-]	0.1710
$\rho_0$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1369
$\rho_{\text{dolomite}}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	2882
$\rho_1$ [kg/m <sup>3</sup> ]	2406
$\varepsilon$ [-]	0.5250
$\varepsilon_1$ [-]	0.165

**Tabella 3: caratteristiche chimico-fisiche della dolomite oggetto di studio**

	F (kmol/h)	T (°C)
CaO	8.33	650
CaCO <sub>3</sub>	19.43	650
MgO	25.71	650
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.16	650
NiO	3.47	650

**Tabella 4: portate molari e temperature per i solidi in ingresso al calcinatore**

		IN	OUT
CaO	[kmol/h]	19.42	27.75
CaCO <sub>3</sub>	[kmol/h]	8.33	0
MgO	[kmol/h]	25.71	25.71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[kmol/h]	10.16	10.16
Ni	[kmol/h]	3.47	0
NiO	[kmol/h]	0	3.47
CH <sub>4</sub>	[kmol/h]	9.25	0
O <sub>2</sub>	[kmol/h]	22.08	1.85
H <sub>2</sub> O	[kmol/h]	138.75	157.25
CO <sub>2</sub>	[kmol/h]	0	28.68
C	[kmol/h]	28.7	28.7
H		134.5	134.5
O		305.7	305.7
Ca		27.8	27.8
Mg		25.7	25.7
Al		10.2	10.2
Ni		3.5	3.5

**Tabella 5: bilanci di materia nel calcinatore**

	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
m <sup>3</sup> /s effettivi (850°C, 1 atm)	0.047	4.027	0.734
μ (μPa·s)		42.2	44.8
ρ (kg/m <sup>3</sup> )		0.195	0.477

**Tabella 6: portate in uscita, densità e viscosità dei gas nel calcinatore**

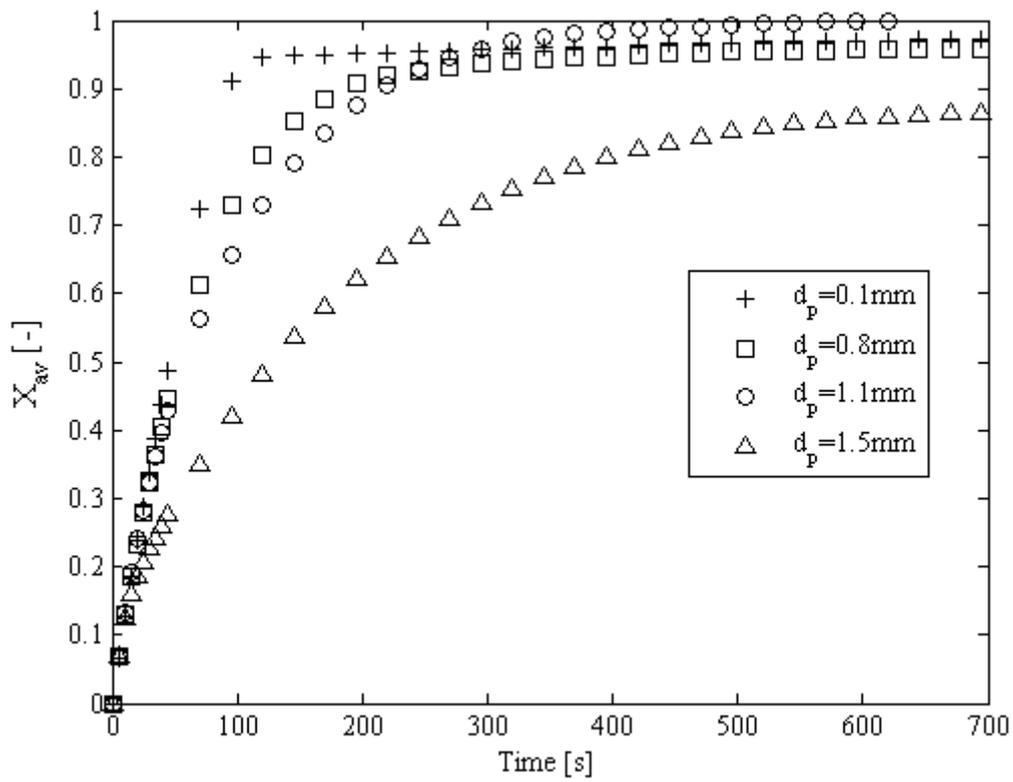


Figura 1: risultati sperimentali per la conversione di particelle di dolomite in letto fluidizzato, al variare del diametro

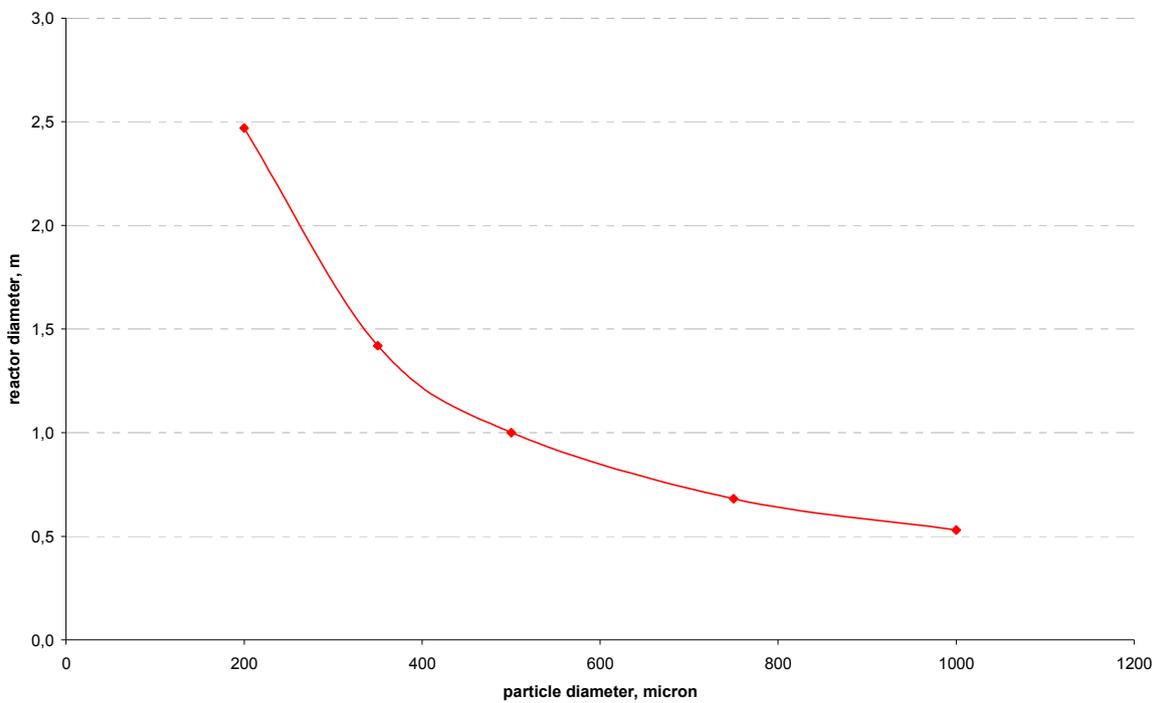
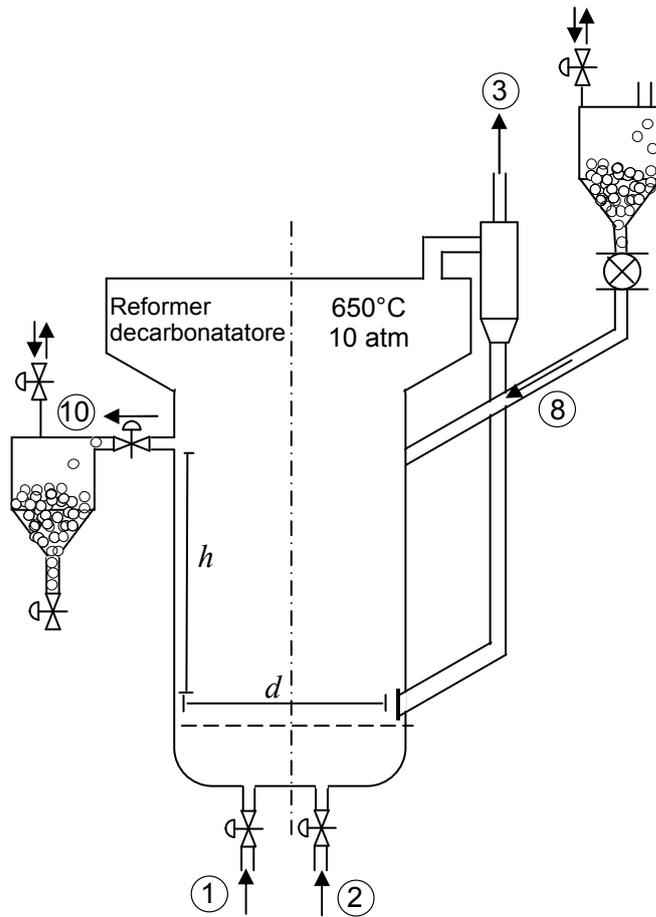


Figura 2: variazione del diametro del reattore in funzione del diametro delle particelle del letto.

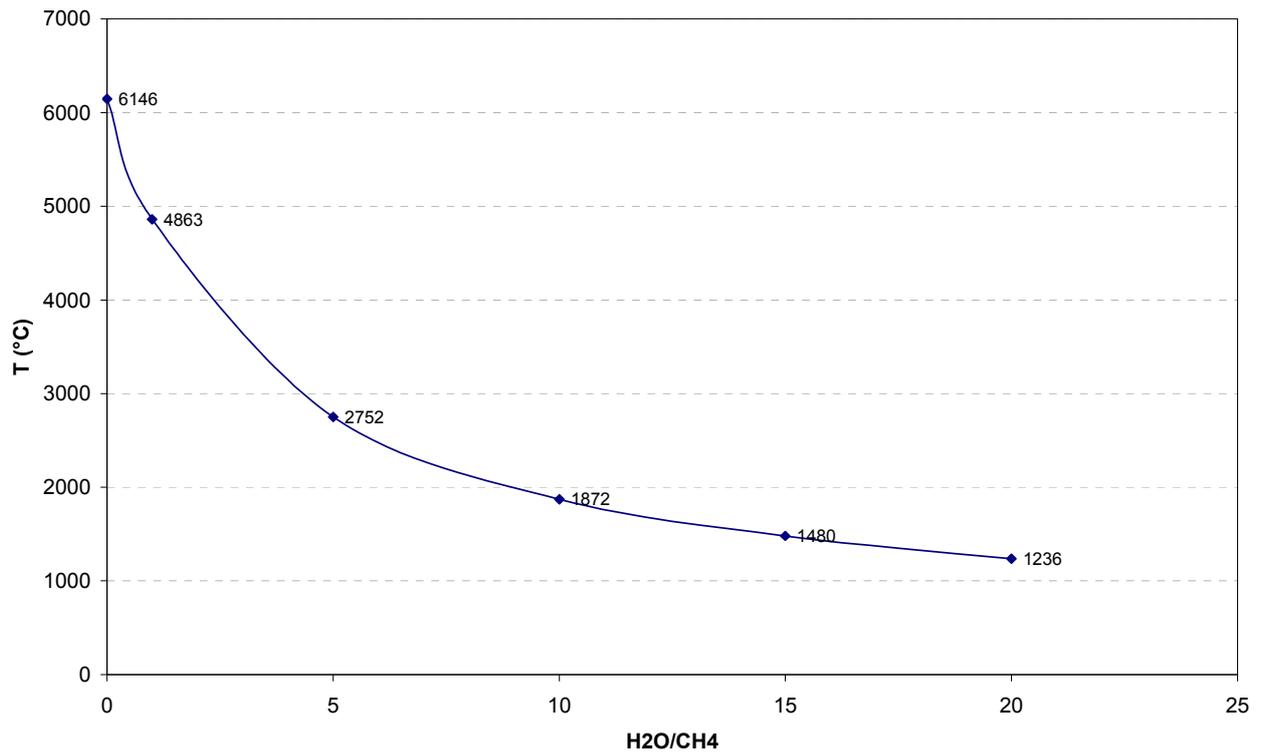


<b>FLUIDI</b>	1 (syngas)	2 (CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O)	3 (product gas)
m <sup>3</sup> /h standard (0°C, 1 atm)	216.43	1803.6	2284.5
m <sup>3</sup> /h effettivi (650°C, 10 atm)	73.17	609.8	772.4
kmoli/h	9.7	80.5	101.9

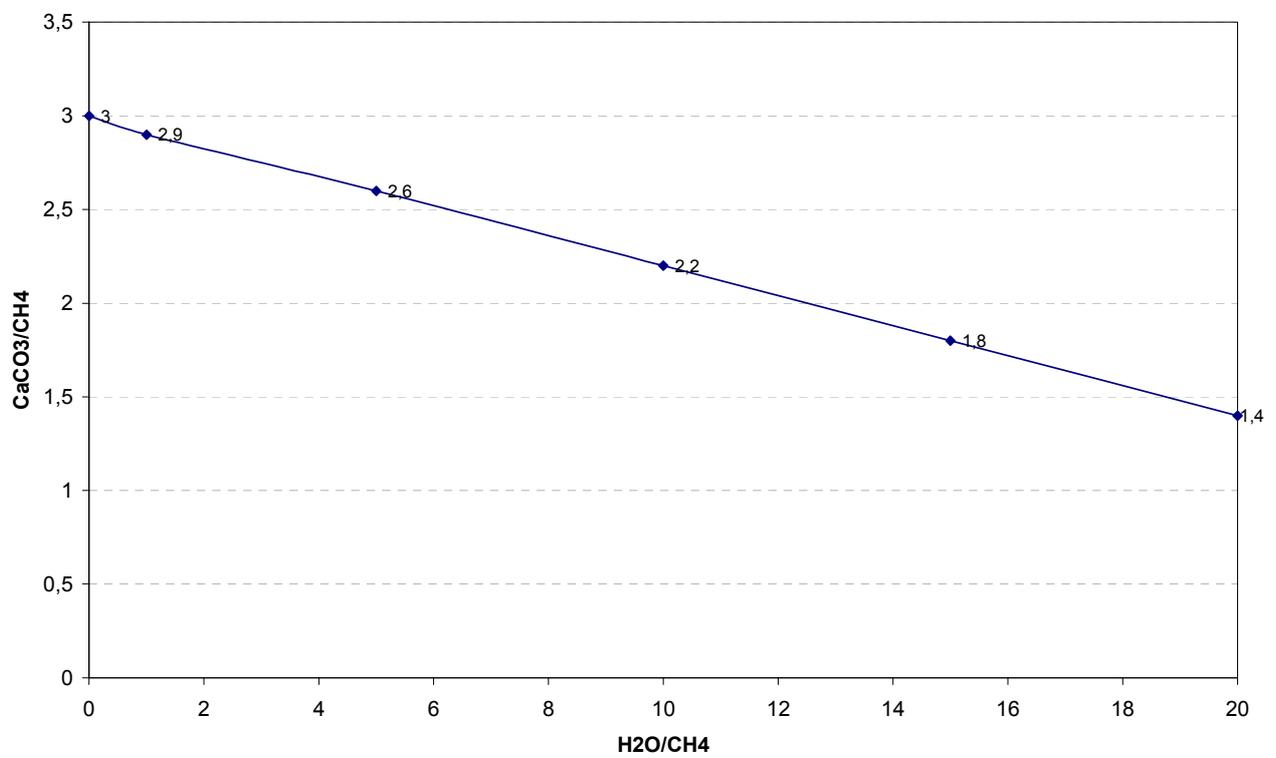
<b>SOLIDI</b>	8	
	dolomite calcinata	catalizzatore
kg/h	2590	1295
m <sup>3</sup> /h	1.9	1.1

<b>LETTO REATTORE</b>	dolomite	catalizzatore	h reattore	d reattore
kg	700	350		
m <sup>3</sup>	0.33	0.3		
V tot letto fluidizzato (m <sup>3</sup> )	0.9			
m			1.37	1

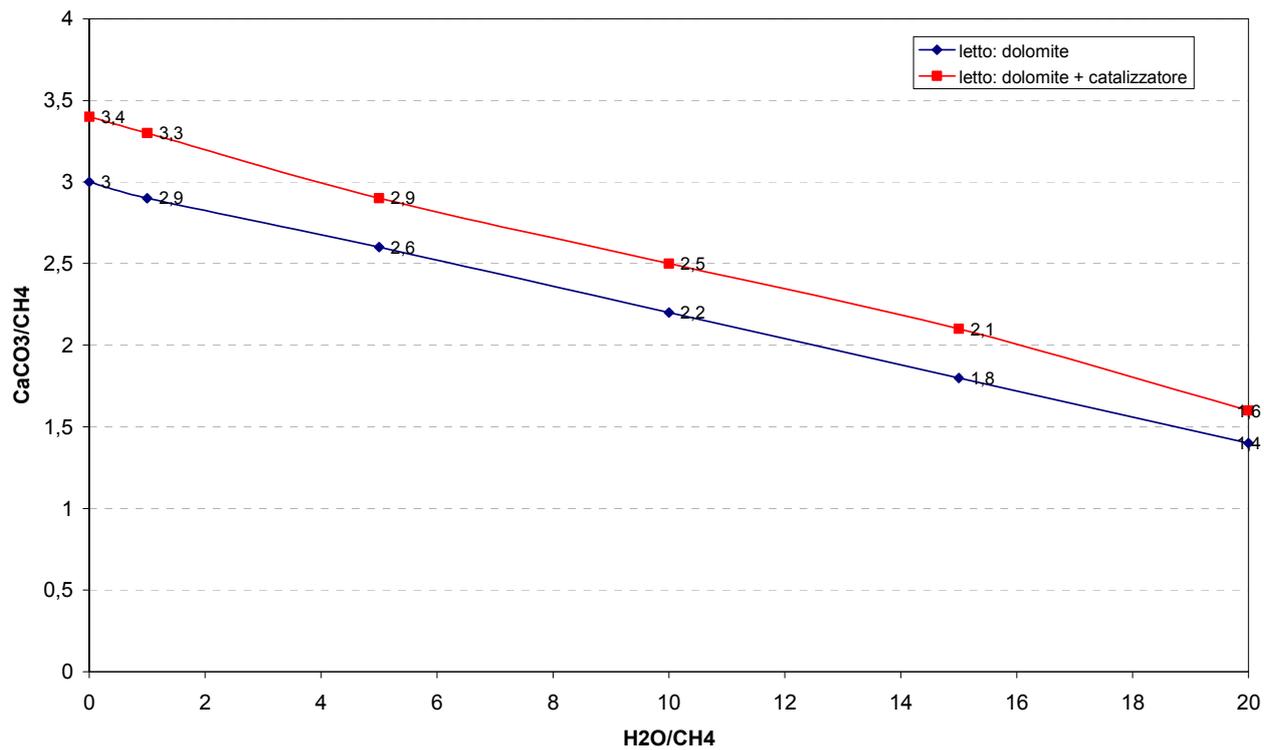
Figura 3: schema riassuntivo dei parametri calcolati nel dimensionamento del decarbonatore



**Figura 4: variazione della temperature adiabatica di fiamma per il sistema  $CH_4:H_2O:O_2$**



**Figura 5: variazione della quantità di moli di  $CaCO_3$  che vengono calcinate per mole di metano, al variare del rapporto  $H_2O:CH_4$ , con letto di sola dolomite**



**Figura 6: variazione della quantità di moli di CaCO<sub>3</sub> che vengono calcinate per mole di metano, al variare del rapporto H<sub>2</sub>O:CH<sub>4</sub>, con letto di dolomite + catalizzatore: effetto dell'ossidazione del nickel**

## Nomenclatura

$\rho_g$  densità dei gas  
 $\rho_c$  densità dei solidi  
 $\rho_l$  densità  $\text{MgO}\cdot\text{CaCO}_3$   
 $\rho_0$  densità dolomite calcinata  
 $\varepsilon$  grado di vuoto dolomite calcinata  
 $\varepsilon_l$  grado di vuoto  $\text{MgO}\cdot\text{CaCO}_3$   
 $\varepsilon_{mf}$  grado di vuoto del letto in condizioni di fluidizzazione  
 $\psi$  sfericità  
 $\mu$  viscosità dei fluidi  
 $U$  velocità del fluido  
 $u_{mf}$  velocità di minima fluidizzazione  
 $u_t$  velocità terminale  
 $A_s$  sezione del reattore  
 $Q$  portata volumetrica  
 $F$  portata molare  
 $W$  portata massica  
 $M$  peso molecolare  
 $h$  altezza reattore  
 $d_p$  diametro particelle

## Bibliografia

- [1] Fogler H.S., Elements of Chemical Reactor Engineering, Fourth Edition
- [2] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [3] Krieger F.J., Calculation of the viscosity of gas mixtures, U.S. Air Force Project Rand, Research Memorandum, 1953.
- [4] Di Felice L., 2010. CO<sub>2</sub> capture and catalytic steam reforming of tar produced in the fluidized bed gasification process, Ph.D. Thesis.
- [5] Seitkaliyeva N., Jand N., Foscolo P.U., The effectiveness of dolomite and Ni-catalyst mixture for pure H<sub>2</sub> production by methane steam reforming via CO<sub>2</sub> capture, Proceedings of Diffusion Fundamentals II, L'Aquila, 2007.
- [6] Zhao S., Novel catalysts for synthesis gas generation from natural gas, Studies in Surface Science and Catalysis, 147, 2004, 217-222.