



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio del processo di desolforazione e decarbonatazione del gas di
sintesi in sorbenti solidi a base di CaO

S. Scaccia, A. Calabrò, R. Mecozzi

III.3. CONVERSIONE DELLA DOLOMITE PRETRATTATA TERMICAMENTE E PRESOLFIDIZZATA

La reazione di sulfidazione della dolomite calcinata avviene tra H_2S e CaO poiché nelle condizioni operative del gassificatore il MgS è instabile. Inoltre la sinterizzazione delle particelle di CaS può avvenire in presenza di CO_2 , la quale catalizza la reazione. Pertanto la reazione di sulfidazione è stata eseguita prima della reazione di carbonatazione. La conversione di CaO nei vari campioni è stata calcolata in base all'equazione (e). Tuttavia non è stato possibile determinare la quantità di CaS che si è formata durante la reazione di sulfidazione e le moli di CaO iniziali sono in realtà in eccesso rispetto alla situazione reale. Nelle Figg. 9 e 10 si riporta, rispettivamente, l'andamento della conversione di CaO in funzione del tempo per i due campioni di dolomite SS e HS calcinati a $t=15$ min e successivamente sulfidizzati a temperatura di 500 e 600°C per 15 minuti. Come si può notare i campioni di dolomite SS e HS calcinati e sulfidizzati a $T=600^\circ C$ mostravano lo stesso andamento della conversione in funzione del tempo. Mentre per i campioni di dolomite calcinata e sulfidizzata a $T=500^\circ C$ presentavano una spiccata differenza nelle curve conversione vs tempo. La dolomite HS esibiva maggiori valori di conversione rispetto alla dolomite SS che decadeva con il numero di cicli, mentre per la dolomite SS la conversione migliorava con il numero di cicli (Fig. 11).

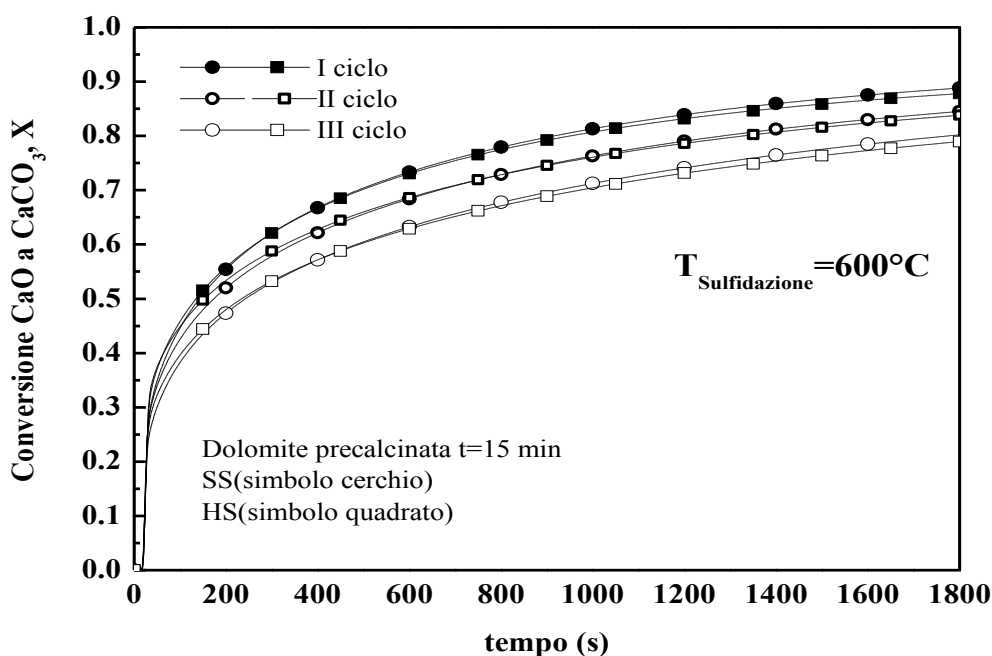


Figura 9. Conversione X per dolomite HS calcinata e sulfidizzata in funzione del tempo.

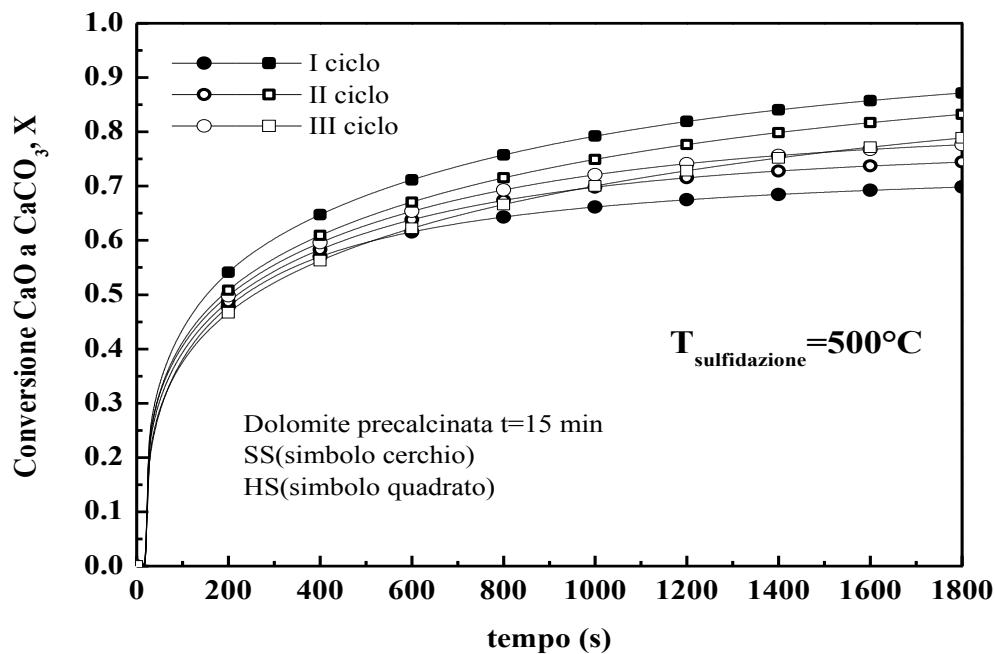


Figura 4. Conversione X per dolomite HS calcinata e sulfidizzata funzione del tempo.

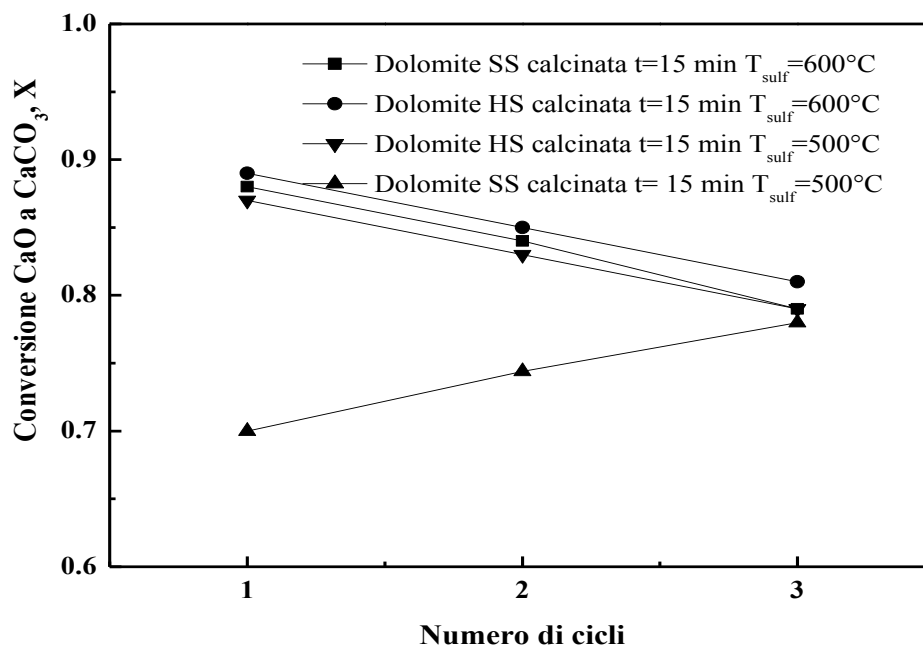
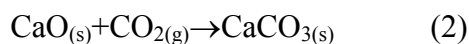


Figura 51. Decadimento della conversione X per dolomite pre-calcinata e pre-sulfidizzata in funzione del numero di cicli.

III. 4. CINETICA DELLA REAZIONE DI CARBONATAZIONE DELLA DOLOMITE PRETRATTATA TERMICAMENTE E PRESULFIDIZZATA

La cinetica della reazione non-catalitica gas-solido (2) è stata studiata impiegando il *modello cinetico a grani* [14].



Il modello presuppone che il solido sia costituito da piccole particelle o grani di grandezza uniforme, non sovrapposte e di forma sferica che reagiscono indipendentemente in un modo di *shrinking core*. Le particelle sono circondate dai pori (spazi vuoti), mentre il reattivo gassoso per reagire deve diffondere attraverso i pori prima di raggiungere la superficie attiva della particella. È bene tenere presente che il modello non tiene conto della variazione della struttura del grano con l'avanzare della reazione, degli effetti della sinterizzazione sulla struttura del solido e della distribuzione delle dimensioni medie dei grani. I cambiamenti nella struttura del solido sono causati dalla differenza nei volumi molari del reattivo e del prodotto e/o dalla sinterizzazione delle particelle. Questi cambiamenti conducono alla crescita dei grani, bloccano i pori e la reazione può cessare quando la conversione è lontana dalla sua completezza. Tuttavia, il modello è ampiamente applicato dagli investigatori perché prevede la formazione di prodotti intermedi e dei meccanismi di reazione. Nel presente lavoro viene preso in considerazione solo la cinetica della reazione sotto controllo chimico e si determina la costante cinetica per un rapido confronto tra i vari campioni.

La velocità della reazione non-catalitica gas-solido (2) è data da [15]:

$$\frac{dX}{dt} = k_c (1 - X) \quad (f)$$

e integrando:

$$-\ln(1 - X) = k_c t \quad (g)$$

L'equazione (g) mostra che se la reazione è sotto controllo cinetico, riportando in grafico $-\ln(1 - X)$ vs tempo, si ottiene un andamento lineare, in cui la pendenza della curva è uguale alla costante della reazione k_c . Nelle Figs.12-13 si riporta, rispettivamente, le curve del modello a grani nei primi secondi della reazione di carbonatazione a $T=600^\circ\text{C}$ e a $P_{\text{CO}_2}=0.7$ atm per i campioni di dolomite SS e HS. Come si può vedere ad un rapido aumento della massa durante i primi 50 secondi del processo che identifica la regione di reazione sotto controllo cinetico, segue un rallentamento della conversione a causa della lenta diffusione della CO_2 attraverso lo strato di prodotto CaCO_3 . La costante della velocità della reazione di carbonatazione è riportata in Tabella 2(A,B) per tutti i campioni di dolomite calcinata e pretrattata termicamente. Come si può vedere la costante cinetica della reazione di carbonatazione è più alta per la dolomite SS rispetto alla dolomite HS e nei due cicli successivi tale valore diminuisce notevolmente per tutte due le granulometrie. I campioni di dolomite SS e HS pretrattati termicamente a $t=15$ e 30 min presentano valori della costante

cinetica pressoché uguale nei tre cicli di carbonatazione. La dolomite SS calcinata a $t=15$ min presenta il più alto valore di costante cinetica rispetto a tutti i campioni studiati. In Tabella 3(A,B) si riportano i valori della costante della reazione di carbonatazione per campioni di dolomite pretrattata termicamente e presulfidizzata. Come si può vedere i valori della costante cinetica della reazione sono simili per tutti i campioni.

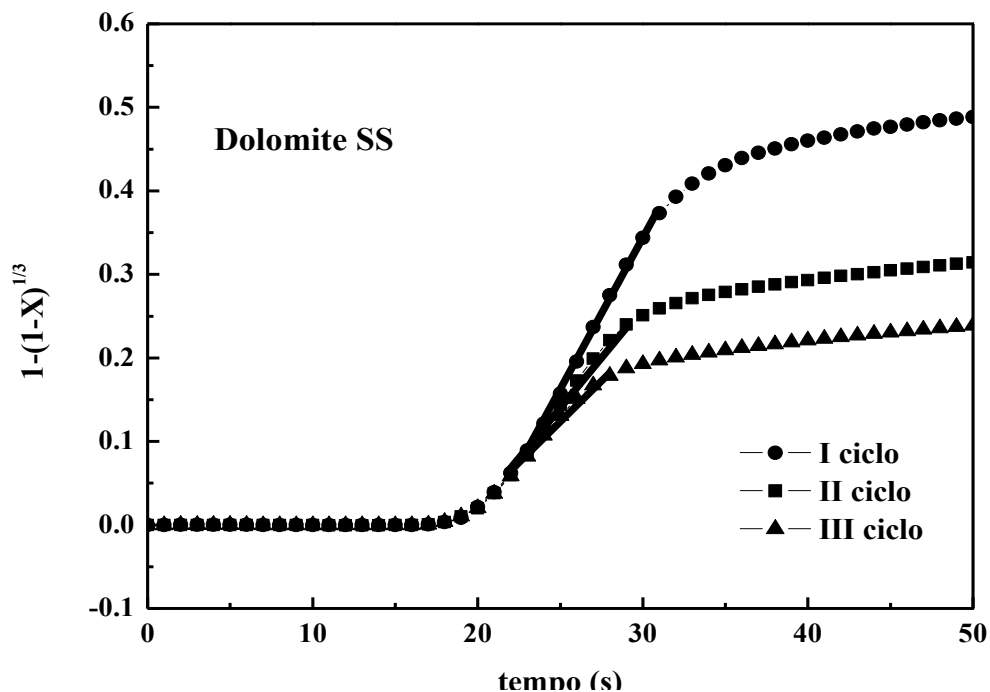


Figura 6. Curva del modello a grano nei primi secondi della reazione di carbonatazione per dolomite SS.

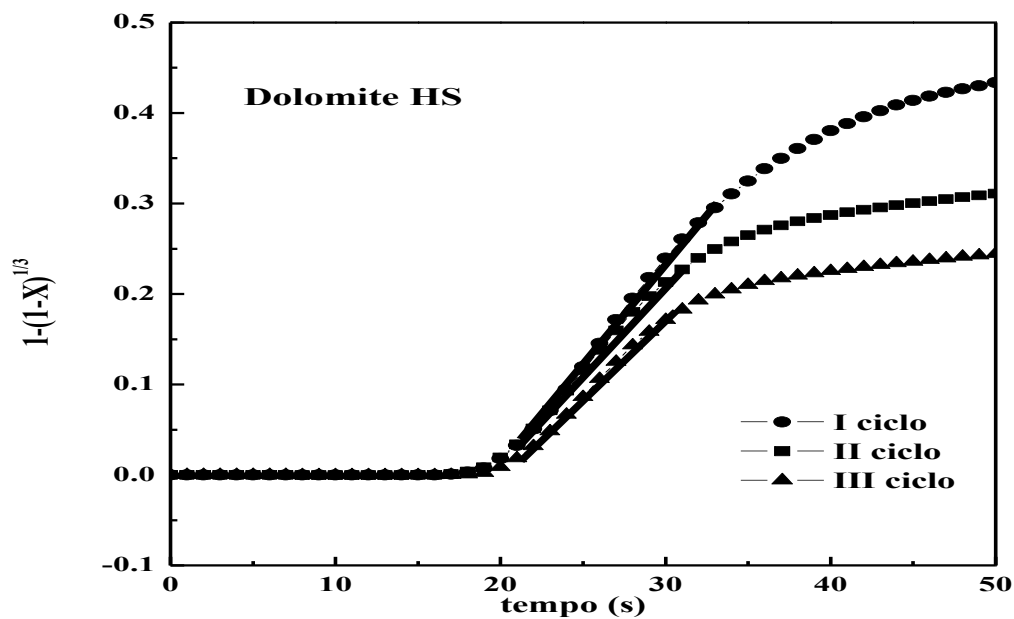


Figura 73. Curva del modello a grano (e) nei primi secondi della reazione di carbonatazione per dolomite HS.

Tabella 2. Costante cinetica del modello a grani (e) e coefficiente di correlazione per la dolomite SS (A) e HS (B) calcinata a 900°C in N₂ a diversi tempi.

A)	Dolomite SS	I _{ciclo}		II _{ciclo}		III _{ciclo}	
		k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	r
	t=0 min	0.0323	0.9837	0.0264	0.9957	0.0209	0.9922
	t=15 min	0.0337	0.9986	0.0356	0.9984	0.0350	0.9985
	t=30 min	0.0152	0.9987	0.0155	0.9985	0.0151	0.9992

B)	Dolomite HS	I _{ciclo}		II _{ciclo}		III _{ciclo}	
		k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	r
	t=0 min	0.0230	0.9958	0.0204	0.9974	0.0173	0.9952
	t=15 min	0.0113	0.9982	0.0117	0.9973	0.0115	0.9977
	t=30 min	0.0101	0.9922	0.0126	0.9973	0.0125	0.9973

Tabella 3. Costante cinetica del modello a grani (e) e coefficiente di correlazione per campioni di dolomite SS (A) e HS (B) pre-calcinati e pre-sulfidizzati a T=500°C e 600°C.

A)	Dolomite SS	I _{ciclo}		II _{ciclo}		III _{ciclo}	
		k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	R
	T=500 °C	0.0090	0.9980	0.0103	0.9986	0.0110	0.9974
	T=600 °C	0.0098	0.9957	0.0099	0.9951	0.0090	0.9973

B)	Dolomite HS	I _{ciclo}		II _{ciclo}		III _{ciclo}	
		k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	r	k (s ⁻¹)	r
	T=500 °C	0.0102	0.9981	0.0084	0.9986	0.0077	0.9991
	T=600 °C	0.0090	0.9959	0.0094	0.9949	0.0083	0.9913

IV. CONCLUSIONI

Il presente lavoro ha avuto come obiettivo lo studio della *dolomite Bianchi* quale sorbente solido per la purificazione del gas di sintesi ottenuto per gassificazione del carbone. E' stato studiato l'influenza del pretrattamento termico a $T=900^{\circ}\text{C}$ in atmosfera inerte di azoto (per un tempo di 15 e 30 min) sulla capacità di cattura della CO_2 della dolomite a due diverse granulometrie (+0.4-0.6mm e +0.6-1.6mm). La dolomite pretrattata termicamente per un tempo di 15 min è stata sottoposta anche a reazione con H_2S (sulfidazione) a due diverse temperature (500 e 600°C). Le prestazioni del sorbente sono state studiate alla temperatura di carbonatazione di 600°C e pressione parziale di CO_2 di 0.7 atm.

L'efficienza del processo di adsorbimento della CO_2 da parte della *dolomite bianca* dipende fortemente dal fenomeno della sinterizzazione. Inoltre, la reazione di sulfidazione su campioni di dolomite pretrattati termicamente influenza anche l'efficienza di carbonatazione. In sintesi, i principali risultati di questo lavoro possono essere così schematizzati:

- La dolomite pretrattata termicamente per tempi lunghi presenta un area superficiale specifica maggiore rispetto alla dolomite calcinata per entrambe le granulometrie.
- La dolomite calcinata con granulometria piccola mostra un decadimento nella efficienza di conversione con il numero dei cicli maggiore della dolomite calcinata con granulometria grande dovuto al fenomeno della sinterizzazione.
- La dolomite pretrattata termicamente presenta una minore perdita di efficienza di conversione con il numero dei cicli.
- La cinetica della reazione chimica di carbonatazione della dolomite calcinata con granulometria piccola è maggiore rispetto alla dolomite calcinata con granulometria grande; il pretrattamento termico peggiora la cinetica di reazione per entrambe le granulometrie.
- La reazione di sulfidazione condotta a 500°C influenza maggiormente la capacità di cattura della CO_2 della dolomite SS rispetto alla dolomite HS, entrambe pretrattate termicamente per 15 min, mentre quando la reazione di sulfidazione viene effettuata a 600°C non si riscontrano differenze tra le due granulometrie.

V. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

[1] Calabrò A., Deiana P., Fiorini P., Girardi G., Stendardo S. (2008) 'Possible optimal configurations for the ZECOMIX high efficiency hydrogen and power plant', Energy, **33**, 952.

- [2] Romano M., Lozza G. (2009) '*Zecomix: a zero-emissions coal powerplant, based on hydro-gasification, CO₂ capture by calcium looping and semi-closed high temperature steam cycle*', Energy Procedia, **1**, 1473.
- [3] Yumura M., Furlmsky E. (1985) '*Comparison of CaO, ZnO, and Fe₂O₃ as H₂S adsorbents at high temperatures*', Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev, **24**, 1165.
- [4] Adanez J., Garcia-Labiano F., de Diego L.F., Fierro V. (1998) '*H₂S Removal in Entrained Flow Reactors by Injection of Ca-Based Sorbents at High Temperatures*', Energy & Fuels, **12**, 726.
- [5] Lin S., Harada M., Suzuki Y., Hatano H. (2004) '*Continuous experiment regarding hydrogen production by coal/CaO reaction with water vapour (I) gas products*', Fuel, **83**, 869.
- [6] Baker. E.H. (1962) '*The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmosphere*', J. Chem. Soc., 464.
- [7] Silaban A., Harrison D.P. (1995) '*High temperature capture of carbon dioxide: characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO₂(g)*', **135**, 177.
- [8] Abanades J. C. Alvarez D. (2003) '*Conversion limits in the reaction of CO₂ with Lime*', Energy & Fuels **17**, 308.
- [9] Alvarez D., Abanades J.C. (2005) '*Determination of the Critical Product Layer Thickness in the Reaction of CaO with CO₂*', Ind. Eng. Chem. Res., **44**, 5608.
- [10] Ninomiya Y., Sato A., Watkinson A.P. (1995) '*Oxidation of Calcium Sulfide in Fluidized Bed Combustion/Regeneration Condition. Proc. Int. Conf. Fluid. Bed Combust. , 13th*', 1027.
- [11] Borgwardt R.H., Roache N.F. (1984), '*Reaction of H₂S and Sulfur with Limestone Particles*', Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **23**, 742.
- [12] Fenouil L.A., Towler G.P., Lynn, S. (1994) '*Removal of H₂S from Coal Gas Using Limestone: Kinetic Considerations*'. Ind. Eng. Chem. Res. **33**, 265.
- [13]] Borgwardt, R.H. (1989), '*Sintering of nascent calcium oxide*', Chemical Engineering Science, **44**, 53.
- [14] Szechtly J., Evans J.W., Sohn, H.Y. (1976) '*Gas-Solid Reactions*', Academic Press, New York.
- [15] Sun P., Grace J.R, Lim C.J., Anthony E.J. (2008) '*Determination of intrinsic rate constants of the CaO–CO₂ reaction*', Chemical Engineering Science, **63**, 47.