





Ente per le Nuove tecnologie,  
l'Energia e l'Ambiente



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Attività sperimentale da laboratorio sul ciclo  $\text{CaO-CaCO}_3$  per la  
cattura della  $\text{CO}_2$  ad alta temperatura

*A. Calabrò, S. Stendardo*

ATTIVITÀ SPERIMENTALE DA LABORATORIO SUL CICLO  $\text{CaO-CaCO}_3$  PER LA CATTURA DELLA  $\text{CO}_2$  AD ALTA TEMPERATURA

A. Calabrò, S. Stendardo (ENEA)

Aprile 2009

Report Ricerca 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

## Introduzione

In questo documento vengono mostrati i primi risultati di prove sperimentali riguardanti il ciclo CaO-CaCO<sub>3</sub> di separazione della CO<sub>2</sub> da syngas. Come sorbente solido a base di calcio è stata utilizzata la dolomite calcinata. Una volta completata la reazione di calcinazione la dolomite calcinata viene avviata ad un processo di cattura ad alta temperatura dell'anidride carbonica da una corrente gassosa. Il prodotto solido inerte è carbonato di calcio che può essere rigenerato ad ossido di calcio attraverso un nuovo processo di calcinazione liberando CO<sub>2</sub>. L'obiettivo di queste prove sperimentali è la determinazione della conversione del solido e la vita utile dello stesso se sottoposto ad un processo ciclico separazione-rigenerazione.

## Materiali e metodi.

Per studiare la reazione di calcinazione della dolomite e la successiva reazione tra dolomite calcinata ed anidride carbonica è stata impiegata la tecnica termo-gravimetrica in cui la variazione in peso di un certo campione solido è acquisita istante per istante. L'apparato sperimentale consiste di una bilancia termo-gravimetrica, un modulo automatico di acquisizione ed un sistema di alimentazione dei gas. È stata utilizzato un analizzatore termo-gravimetrico della Mettler-Toledo modello GC-10 per seguire la reazione di calcinazione e successiva carbonatazione della dolomite. Se esponiamo il reagente solido in atmosfera (reagente o non), questo strumento misura il peso del campione solido in funzione del tempo a temperatura fissa o variabile. La parte principale della bilancia consiste di una camera di reazione di forma tubolare che ospita il campione solido. Il reagente solido viene posto all'interno di un crogiolo di allumina sospeso su un braccio orizzontale che si estende per tutta la lunghezza della camera di reazione. Una termocoppia di tipo R (platino 13 % rodio/platino) è usata per registrare la temperatura nelle immediate vicinanze del campione. Il gas è introdotto in camera di reazione attraverso un tubo posto nella parte posteriore della camera stessa. Viene inoltre usata una fornace esterna alla camera di combustione al fine di scaldare o mantenere fissa una data temperatura in camera di reazione. La velocità di riscaldamento varia da 0 °C/min (isoterma) a 100 °C/min mentre la camera di reazione regge temperature fino a 1600 °C. Infine, il sistema di alimentazione comprende bombole, flussimetri e tubi di alimentazione connessi alla bilancia. I gas utilizzati sono: azoto e anidride carbonica. La dolomite utilizzate nelle varie prove sperimentali è di tipo Pilkington. Un'analisi della dolomite rivela concentrazione di Ca ed Mg riportate in tab. 1 (Gallucci et al., 2008):

| Elemento | Concentrazione |
|----------|----------------|
|          | %              |
| Ca       | 20,14          |
| Mg       | 8,53           |
| Altri    | 0.833          |

**Tabella 1** Composizione della dolomite tipo Pilkington.

La granulometria delle particelle varia tra 180-210 µm. Ulteriori valori delle grandezze che caratterizzano il processo di separazione dell'anidride carbonica sono riportati in tab. 2.

|                                      |                             |
|--------------------------------------|-----------------------------|
| Temperatura massima                  | 1000 °C                     |
| Calcinazione                         | Atmosfera di N <sub>2</sub> |
| Diametro sorbente                    | 180-210 µm                  |
| Velocità di trasferimento del calore | 10 °C/min                   |
| Carbonatazione                       | 100 % CO <sub>2</sub>       |
| Dolomite                             | Pilkington                  |

**Tabella 2** Valori delle principali grandezze del processo di cattura dell'anidride carbonica.

Dopo aver tarato la bilancia per le prove di calcinazione-carbonatazione, si è inserito un campione di circa 3 mg nel crogiolo e posto il tutto in camera di reazione. Chiusa la camera di reazione, è sta-

to misurato in maniera accurata il peso del campione inserito. L'esperimento viene quindi avviato e la camera di reazione viene scaldata da una temperatura di 10 °C/min. Il campione viene lambito da una portata di azoto pari a 20 ml/min. Raggiunta la temperatura di 1000 °C, il carbonato di calcio e magnesio che formano la dolomite si decompongono nei rispettivi ossidi. Il campione di dolomite calcinata viene così avviato ad una data temperatura di carbonatazione, raffreddando la camera di reazione che si trova a 1000 °C ad una velocità di 10 °C/min. Quando la fornace arriva alla temperatura di carbonatazione desiderata, viene previsto un periodo di 5 minuti per assicurare che il campione arrivi alle condizioni stazionarie. A questo punto, la portata di azoto viene interrotta e la camera di reazione è saturata da una portata di 20 ml/min di anidride carbonica (100 % CO<sub>2</sub>).

### Risultati sperimentali

Dopo aver studiato l'influenza della quantità di dolomite sulle prestazioni del sorbente stesso, Le prove sperimentali sono state divise in due parti: la prima ha avuto come obiettivo lo studio della prestazione della dolomite calcinata se sottoposta a più cicli di calcinazione-carbonatazione; la seconda invece è stata focalizzata sull'effetto della temperatura di reazione sul processo di separazione. La conversione della particella di dolomite è stata ottenuta come rapporto tra l'aumento in peso registrato dalla bilancia ed il massimo aumento in peso possibile, attraverso la formula:

$$X = \frac{M_{CaCO_3} \Delta m}{f_{CaCO_3} m_i M_{CO_2}} \quad (1)$$

dove  $\Delta m$  è l'aumento in peso del campione misurato dalla bilancia,  $m$  è la massa di dolomite caricata nella camera di reazione e  $f_{CaCO_3}$  è la frazione in peso del carbonato di calcio contenuto nella dolomite, mentre  $M_{CO_2}$  è invece il peso molecolare della CO<sub>2</sub>.

#### *Influenza della quantità di dolomite calcinata.*

Per studiare l'effetto della quantità di campione di dolomite calcinata sulla curva conversione-tempo sono state condotte delle prove con diversi valori della massa di campione caricata nel sistema di analisi (3, 4.5, 6 mg) ad una temperatura di 600 °C. I risultati sono stati riportati in fig. 1. Le curve presentano un breve periodo di nucleazione seguito da un rapido aumento della conversione della particella. Un confronto tra le curve corrispondenti a 3 mg e 4.5 mg suggerisce che queste hanno una pendenza iniziale paragonabile tra loro, mentre la curva a 6 mg ha una pendenza lievemente più bassa suggerendo che l'influenza della resistenza alla diffusione attraverso il campione inizia ad avere una certa importanza al di sopra di un campione da 4.5 mg. Le prove sperimentali alla temperatura di 600 °C confermano questa osservazione. La fig. 1 mostra, ancora, come la resistenza alla diffusione attraverso il campione si riflette in un periodo di nucleazione maggiore per quantitativi di campioni più grandi.

#### *Influenza del numero di cicli.*

Alla luce di quanto fin qui riportato sono state condotte delle prove sperimentali utilizzando un campione di 3 mg. In particolare si è sottoposto il campione di dolomite a quattro cicli di carbonatazione-calcinazione. In fig. 2 sono riportati i risultati sperimentali ad una temperatura di 500 °C. Si vede come durante il primo ciclo di carbonatazione, dopo aver raggiunto velocemente una conversione di circa 60 % segue un periodo in cui la velocità di carbonatazione è molto lenta. In questa figura si nota che all'aumentare del numero di cicli, il cambiamento di regime da una data velocità ad un'altra minore avviene sempre più gradualmente. Questo fenomeno si è riscontrato come riportato nelle fig. 3-4 a diverse temperature (600 – 700 °C). Infine in fig. 5 e 6 è riportata la parte iniziale della reazione gas solido rispettivamente a 500 e 600 °C. Tali figure suggeriscono che all'aumentare del numero di cicli la pendenza della curva t-X diminuisce. Questo fenomeno può essere spiegato con una diminuzione (da verificare con la sperimentazione) della superficie di interfaccia tra l'ossido di calcio e l'anidride carbonica.

### *Influenza della temperatura.*

La Fig. 7 mostra, invece, per il primo ciclo di separazione-rigenerazione, l'effetto della temperatura sulla conversione della particella di dolomite in funzione del tempo. Come è facile notare, il cambiamento di velocità ad un regime molto più lento avviene a tutte le temperature ma a differenti livelli di conversione: a temperature più alte questo avviene a gradi di carbonatazione più elevati. Per completezza si riportano, in fig. (8,9,10) i risultati sperimentali dell'influenza della temperatura per altri valori del ciclo di carbonatazione (2°, 3°, 4° ciclo). In (2) è riportato l'andamento della pressione di equilibrio dell'anidride carbonica in funzione della temperatura:

$$P_{A,eq} = 4.137 \cdot 10^7 e^{-\frac{20474}{T}} ; \quad C_{A,eq} = \frac{P_{A,eq}}{RT} \quad (2)$$

Per studiare l'influenza che la temperatura esercita sulla reazione dell'ossido di calcio con l'anidride carbonica, sono state condotte prove sperimentali a due differenti temperature (500-600°C). Utilizzando un modello a grani per l'interpretazione di questi dati, si vede che all'inizio della reazione gas-solido, quando le resistenze alla diffusione possono essere trascurate, la velocità di reazione è:

$$rate = k\sigma_{0,CaO} (C_A - C_{eq}) \quad (3)$$

dove  $C_A$  è la concentrazione molare dell'anidride carbonica e  $\sigma_{0,CaO}$  è la superficie iniziale dell'interfaccia tra reagente gassoso ( $CO_2$ ) e reagente solido ( $CaO$ ). Inoltre la costante cinetica  $k$  come riportato in Bathia and Perlmutter, 1981, non varia al variare della temperatura. Si vede in fig. 11 e 12 che per le tre temperature analizzate (500, 500 e 700 °C), la reazione gas-solido mostra, nella parte iniziale del processo una curva conversione-tempo con una pendenza che cresce all'aumentare della temperatura. Questa osservazione sembrerebbe andare contro l'eq. (3) che suggerisce, invece, una diminuzione della velocità di reazione all'aumentare della temperatura ( $C_{eq}$  cresce in maniera esponenziale con la temperatura). Quindi una prima conclusione, da verificare sperimentalmente, è che la velocità della reazione di carbonatazione dell'ossido di calcio può essere espressa dall'eq. (3) quando il sistema  $CaO-CO_2$  è vicino la concentrazione di equilibrio  $C_{eq}$ .

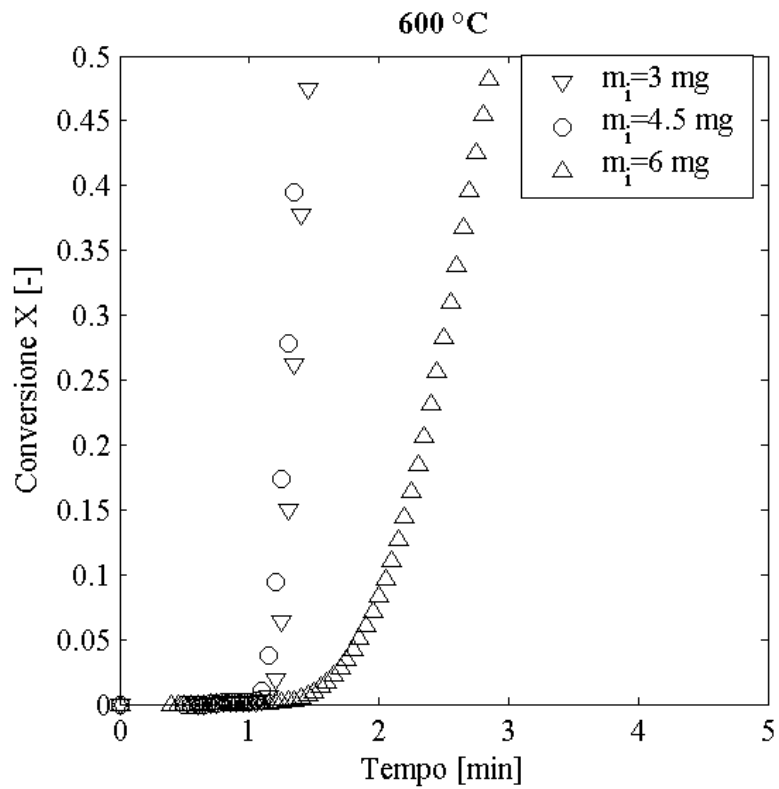


Figura 1 Conversione X al variare della quantità di dolomite caricata nel sistema TGA

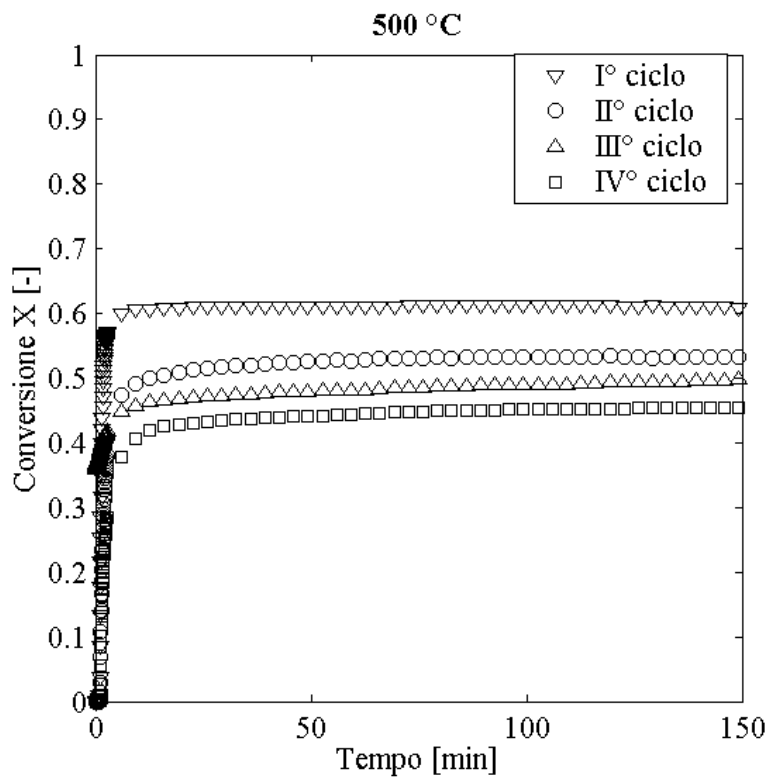
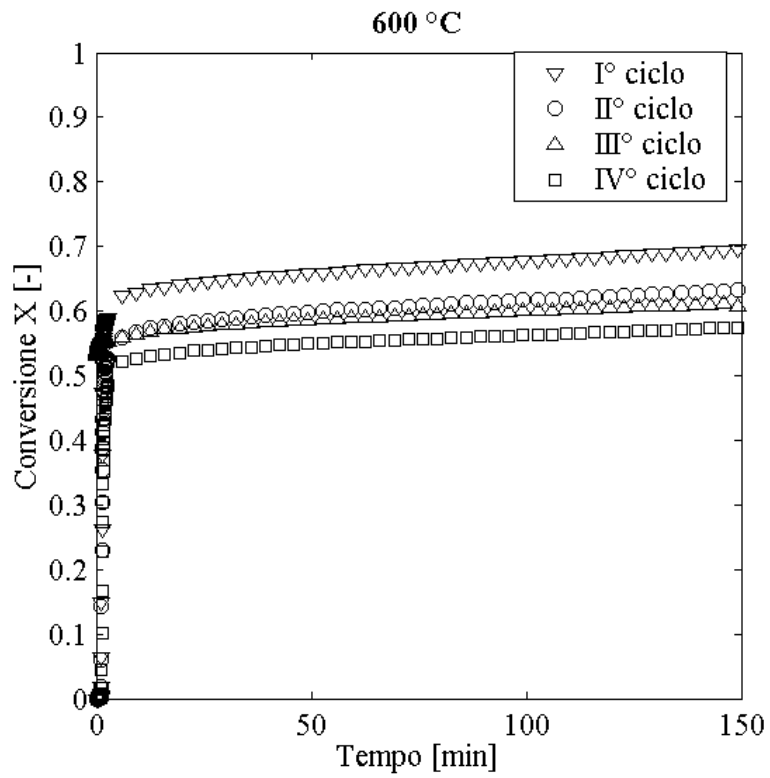
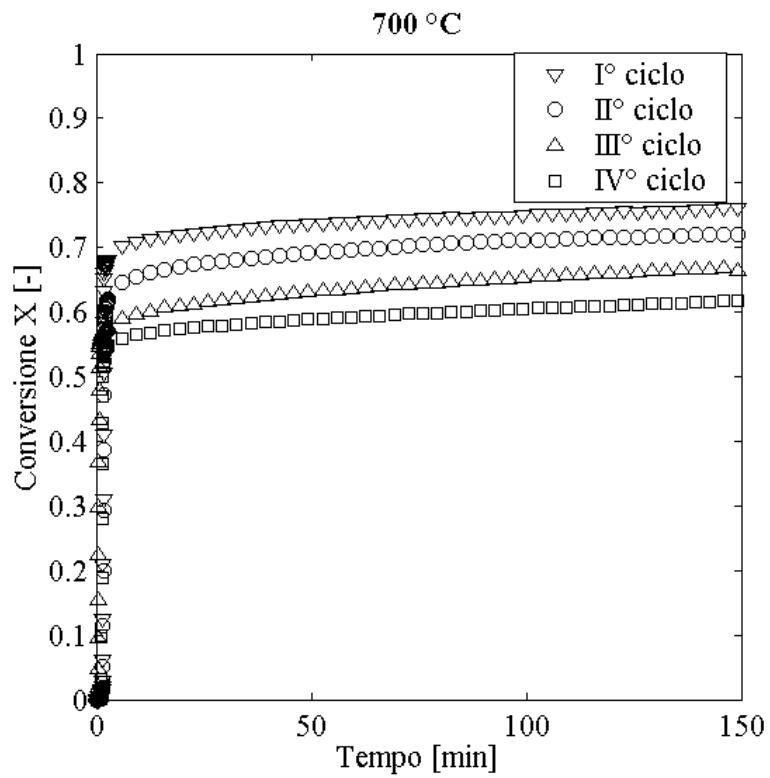


Figura 2 Conversione della particella al variare del numero di cicli a 500 °C.

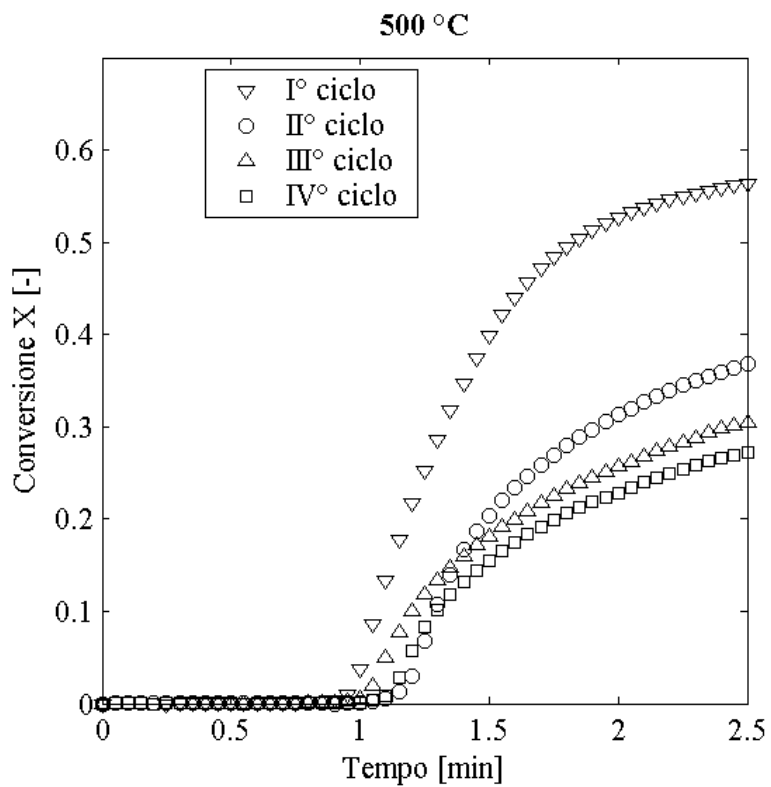


**Figura 3** Conversione della particella al variare del numero di cicli a 600 °C.

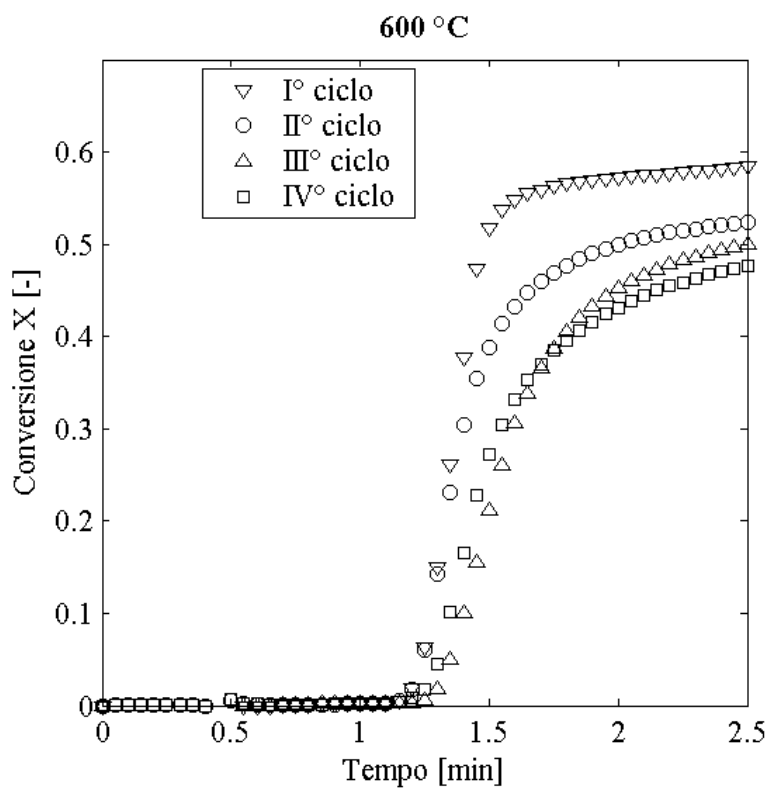


**Figura 4** Conversione della particella al variare del numero di cicli a 700 °C.

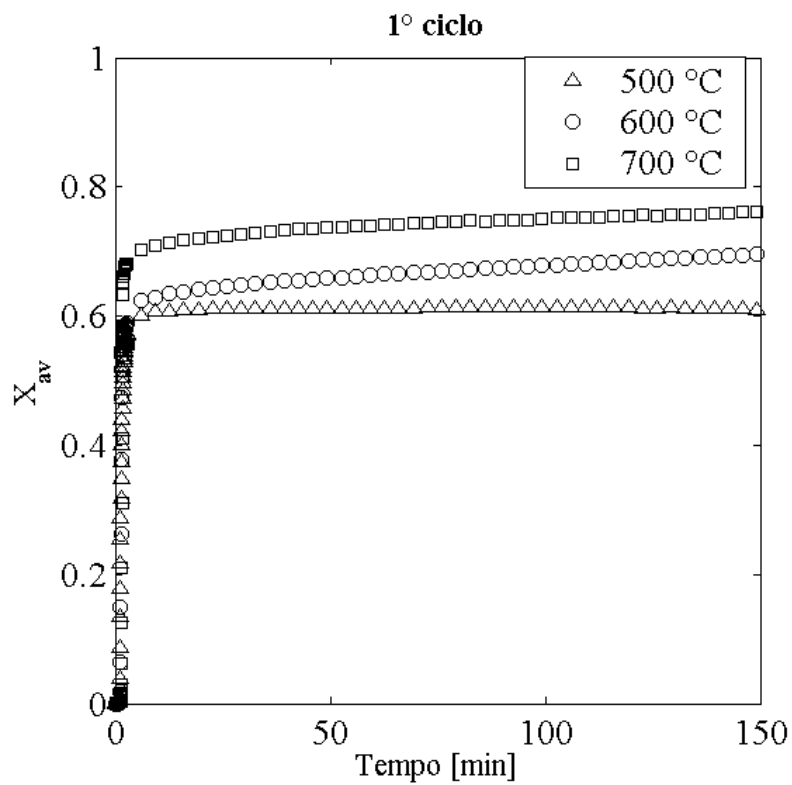




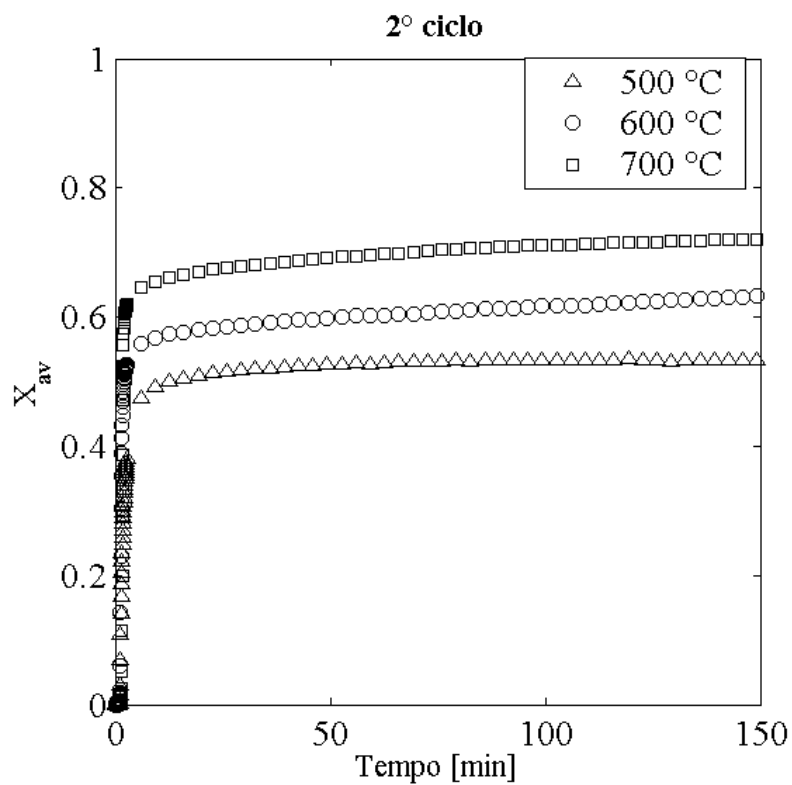
**Figura 5** Diminuzione della pendenza della curva di conversione all'aumentare dei cicli di utilizzo della dolomite alla temperatura di 500 °C.



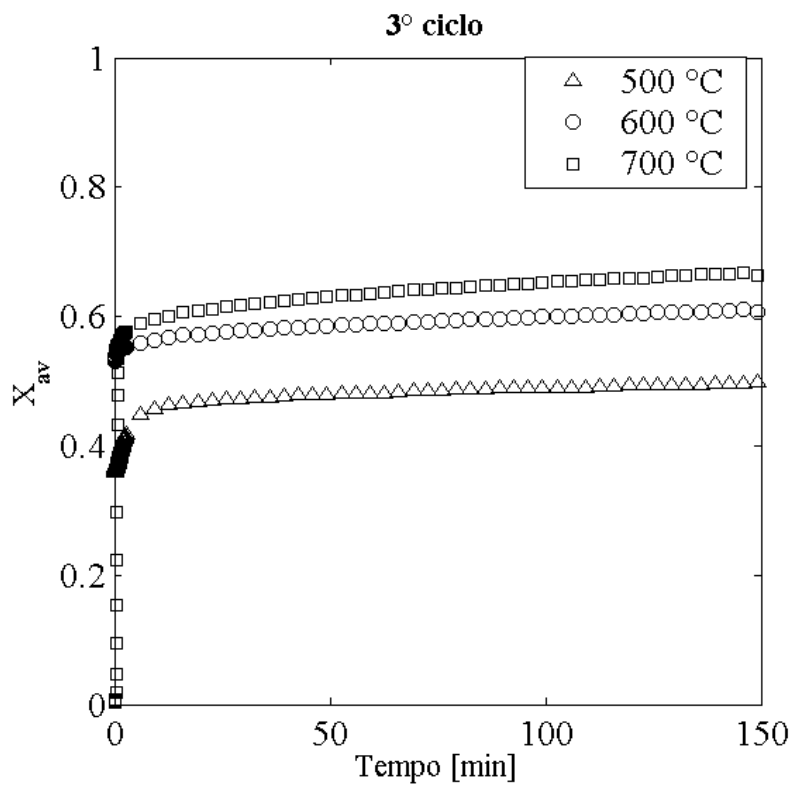
**Figura 6** Diminuzione della pendenza della curva di conversione all'aumentare dei cicli di utilizzo della dolomite alla temperatura di 600 °C.



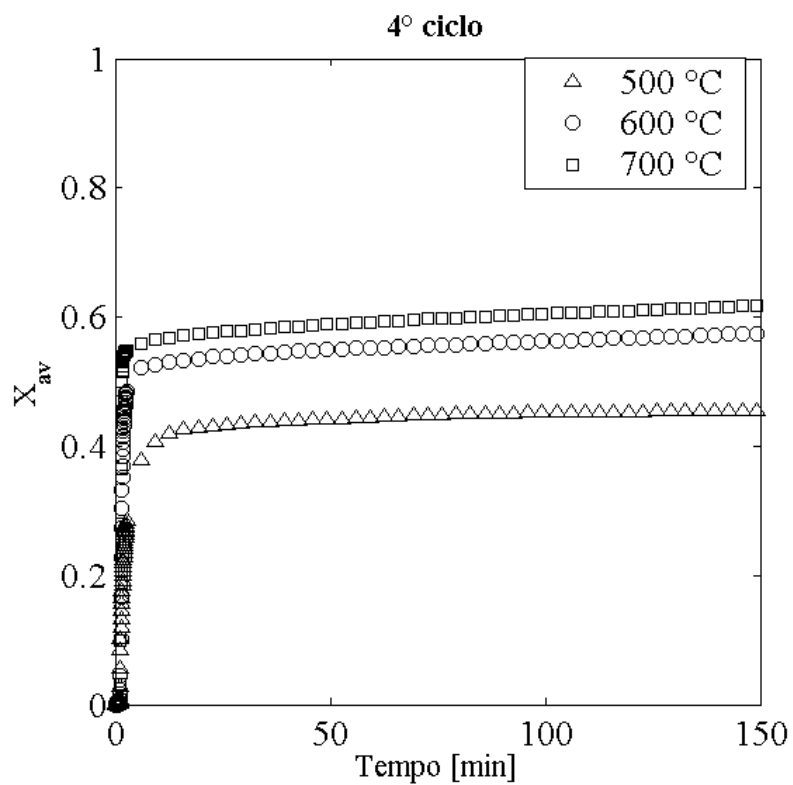
**Figura 7** Influenza della temperatura sul grado di conversione del sorbente solido (1° ciclo).



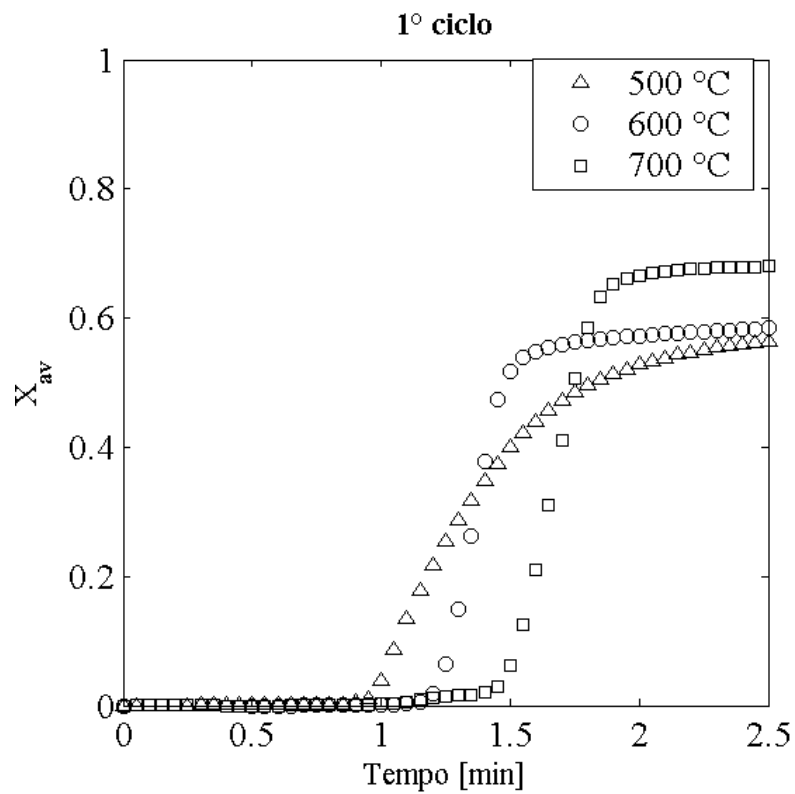
**Figura 8** Influenza della temperatura sul grado di conversione del sorbente solido (2° ciclo).



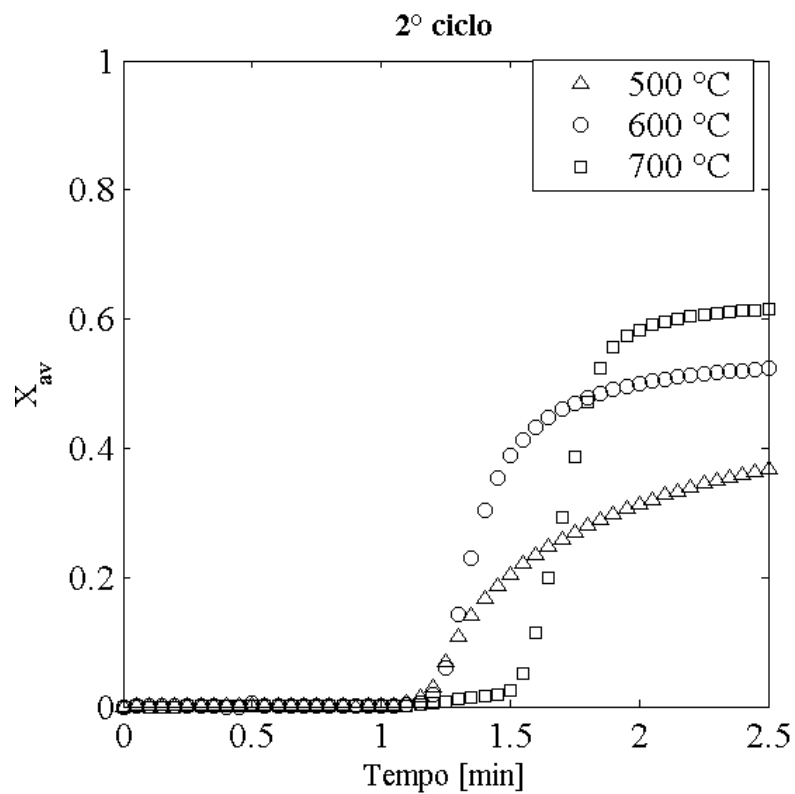
**Figura 9** Influenza della temperatura sul grado di conversione del sorbente solido (3° ciclo).



**Figura 10** Influenza della temperatura sul grado di conversione del sorbente solido (4° ciclo).



**Figura 11** Aumento della pendenza della curva di conversione all'aumentare della temperatura (1° ciclo).



**Figura 12** Aumento della pendenza della curva di conversione all'aumentare della temperatura (2° ciclo).