



Ricerca di Sistema elettrico

Studio delle prestazioni del sorbente $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ sottoposto ad elevati cicli di carbonatazione – rigenerazione

S. Stendardo, G. Vanga

STUDIO DELLE PRESTAZIONI DEL SORBENTE $\text{CAO/CA}_{12}\text{AL}_{14}\text{O}_{33}$ SOTTOPOSTO AD ELEVATI CICLI DI CARBONATAZIONE – RIGENERAZIONE

S. Stendardo, G. Vanga (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO_2 prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili

Obiettivo: Tecnologie per la cattura della CO_2 in pre-combustione

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA



Gli autori ringraziano V. Naticchioni e M. Carewska (ENEA) per aver fornito le analisi BET e BJH e A. Masci (ENEA) per le analisi al SEM. Inoltre si ringrazia F. Micheli e la Professoressa G. Taglieri dell'Università dell'Aquila per le analisi XRD del materiale.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI.....	6
2.1 SINTESI E PRETRATTAMENTO DI SORBENTI SOLIDI	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE DEL SORBENTE SOLIDO.....	7
3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	7
3.1 EFFETTO DELL'IDRATAZIONE E DELLA PRE-CARBONATAZIONE SULLA DISTRIBUZIONE DEI PORI.....	8
3.2 CICLI DI CATTURA DELLA CO ₂	8
3.3 INFLUENZA DEI CICLI DI SEPARAZIONE CO ₂ E RIGENERAZIONE SULLA STRUTTURA DEL SORBENTE.....	16
4 CONCLUSIONI.....	18
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	18

Sommario

La cattura della CO₂ con materiali solidi attraverso cicli di assorbimento e rigenerazione del sorbente è una opzione promettente per la rimozione della CO₂ da gas di combustione e gas sintetici o combustibili. Il presente rapporto studia l'influenza della temperatura e dell'atmosfera di rigenerazione sulla capacità sorbente durante cicli ripetuti con sorbenti solidi a base di CaO. I sorbenti sono stati sintetizzati con un contenuto di 75 e 85 %w/w della fase attiva (CaO) supportati da una matrice inerte di alluminato di calcio (Ca₁₂Al₁₄O₃₃). I campioni prodotti sono stati, quindi, sottoposti a campagne sperimentali di assorbimento CO₂ e rilascio in un analizzatore termo gravimetrico (TGA) fino a 1000 cicli. Le condizioni del test sono state scelte per testare la decarbonizzazione di gas a 600 °C in atmosfera contenente 14 % v/v CO₂ (gas complementare N₂). Ulteriori test sperimentali hanno mostrato l'influenza della composizione della CO₂ durante la fase di separazione aumentando il contenuto di CO₂ da 14 % a 25 % v/v (fase di carbonatazione). Inoltre tre tipi di rigenerazioni sono state scelte:

- a) condizione mild: rigenerazione a 900 °C in 14% CO₂ oppure 100% N₂;
- b) condizione moderata: rigenerazione a 1000 °C in 14% CO₂;
- c) condizione severa: rigenerazione a 1000 °C in 86% CO₂.

Un'ulteriore campagna a 900 °C con lo stesso contenuto di CO₂ (86 %) è stata condotta fino a 1000 cicli per studiare l'influenza delle condizioni severe nella tecnologia del 'Calcium Looping' (CaL) a livello industriale. Inoltre, è stato mostrato che applicando sia l'idratazione del sorbente durante la sua sintesi che un processo di lunga carbonatazione la stabilità del sorbente in termini di capacità sorbente viene migliorata. Degno di nota è che il campione con un contenuto di 75 %w/w CaO mantiene una buona capacità sorbente sotto condizioni severe e mostra un continuo aumento delle prestazioni fino al ciclo 150 con 25% di CO₂ durante la fase di carbonatazione. Tale sorbente con questo contenuto di CaO mostra quindi buone possibilità per essere usato in processi industriali per la decarbonizzazione prolungata di miscele gassose

1 Introduzione

Lo scopo principali delle tecnologie CCS è quello di decarbonizzare miscele ottenendo una corrente gassosa altamente concentrata di CO₂. Tra le varie tecnologie CCS quella più promettente in termini di sostenibilità economico-ambientale sembra essere quella del 'Calcium Looping' (CaL) che fa uso della reazione tra l'ossido di calcio e la CO₂ per la separazione ad alta temperatura di gas combustibili e fumi di combustione. In particolare, questo processo può essere facilmente implementato attraverso sistemi a letto fluido per la rimozione della CO₂ da prodotti gassosi della combustione [5-9], gassificazione del carbone, o da reforming del metano con reazione di CO-shift [10-14]. Il sorbente solido una volta reagito con la CO₂ viene rigenerato attraverso uno step di calcinazione ad alta temperatura. Per ottenere una corrente altamente concentrata di CO₂ durante la rigenerazione del sorbente, la calcinazione del sorbente deve essere condotta in un'atmosfera ricca di questo gas. La stabilità e la cinetica della separazione della CO₂ in operazioni cicliche di grossi impianti industriali influenza in maniera marcata la tecnologia CaL. Di conseguenza il sorbente ideale da proporre in una tecnologia CaL deve essere in grado di resistere alla presenza di CO₂ durante la fase della sua rigenerazione. È noto, infatti, che la presenza della CO₂ durante questa fase diminuisce la velocità di calcinazione del sorbente solido e causa la sinterizzazione dei grani di CaO dopo ripetuti cicli [15, 16]. Al fine di diminuire la frazione molare di CO₂ durante la fase di rigenerazione, è stato proposto in letteratura di aggiungere vapore d'acqua che può essere in seguito facilmente separato per condensazione all'uscita del reattore quando la fase di calcinazione è conclusa [17]. Tuttavia, oltre al costo per la produzione e separazione del vapore, bisogna sottolineare che il vapore stesso ha un effetto sinterizzante sul materiale a base di CaO. Un'alternativa all'iniezione del vapore potrebbe essere la rigenerazione a pressioni sub-atmosferiche che migliorano la stabilità della struttura del sorbente rigenerato. Anche in questo caso la produzione di pressioni sub-atmosferiche risulterebbe troppo onerosa in grossi impianti che fanno uso di sistemi a letto fluido. Altre caratteristiche importanti per il sorbente ideale sono: bassi costi per la sua produzione, cinetica veloce, capacità sorbente vicino al valore massimo teorico, stabilità meccanica e resistenza alla sinterizzazione. Il requisito di una alta capacità sorbente e una buona rigenerazione dello stesso limita l'uso di carbonati naturali come il carbonato di calcio (CaCO₃) o la dolomite ([Ca, Mg] CO₃) a pochi cicli. Questi materiali di origine naturale mostrano, infatti, un marcato decadimento nella capacità sorbente durante ripetuti cicli in TGA [5, 21-28]. Per superare questi svantaggi, vengono suggeriti alcuni processi come il pretrattamento termico della dolomite e del carbonato di calcio [29-31] o l'idratazione con vapore d'acqua [7, 32-35] per migliorare la capacità sorbente della CO₂ in operazioni ripetute di decarbonizzazione e rigenerazione. In particolare i materiali di origine naturale sottoposti a pretrattamento termico mostrano l'effetto di 'auto-riattivazione' o 'auto-attivazione': la capacità sorbente del materiale aumenta all'aumentare del numero di cicli [29]. Sebbene promettenti, questi test sono stati portati avanti in atmosfera di rigenerazione composta da solo N₂ senza prendere, quindi, in considerazione alcun effetto della CO₂ sul fenomeno di sinterizzazione del materiale [15, 16, 18]. Tuttavia, un'alternativa ai trattamenti termici è la sintesi di nuovi sorbenti sintetici capaci di resistere alla sinterizzazione per un numero elevato di cicli. Esempi di questi materiali sono il carbonato di calcio precipitato che mostra un'alta superficie specifica [36], ossidi misti Ca_{0.9}M_{0.1}O_x dove M=Cu, Cr, Co, Mn [37], sorbenti a base di CaO derivati da precursori a base di sali organici [38], Cs aggiunto a CaO [39], sorbenti derivati da lignosulfonato di calcio [40], o sorbenti basati su Na₂CO₃ oppure NaCl [41, 42], CaO supportato da CaTiO₃ [43] o su calcio alluminato (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) che funge da matrice stabile [44-49]. Questi test sono stati condotti attraverso un'analisi termo-gravimetrica che prevede una carbonatazione in 15 %v/v di CO₂, calcinazione in 100 % N₂, per un tempo di 10 minuti, a 750 °C [50], oppure carbonatazione in 15 % %v/v CO₂ at 690 °C per 30 minuti, calcinazione in 100 % N₂ a 850 °C per 10 minuti [51]. Sotto queste condizioni l'assorbimento della CO₂ è stata stimata circa 0,374 g-CO₂/g-sorbente dopo 35 cicli di carbonatazione/calcinazione [50] e 0,264 g-CO₂/g-sorbente dopo 45 cicli ripetuti [51]. Grazie a questi promettenti risultati, in questo lavoro vengono presentati risultati sperimentali in termini di capacità sorbente di un materiale sintetizzato CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃. In particolare sono stati presi in considerazioni due contenuti di fase attiva: 75 % e 85 % CaO ed i relativi campioni solidi sono stati sottoposti fino a 1000 cicli di carbonatazione/rigenerazione per un applicazione industriale di questo materiale. Gli esperimenti sono stati condotti in TGA: l'assorbimento

della CO₂ prevede una temperatura di 600 °C per 20 minuti in un'atmosfera che contiene 14 % ovvero 25 % v/v CO₂. La rigenerazione è stata condotta sotto tre differenti condizioni inclusa la 'condizione severa' con un'atmosfera ad alto contenuto di CO₂ (86 %) e ad una temperatura di 1000 °C ovvero 900 °C fino a 1000 cicli di cattura della CO₂ vicino a condizioni realistiche di rigenerazione per le tecnologie CCS: temperatura nel range 900-1000 °C e una percentuale della CO₂ superiore al 90 % [1, 6]. Per studiare l'effetto della temperatura e della CO₂ durante la rigenerazione, sono state prese altre due condizioni: 'condizioni mild' con 14 %v/v CO₂ a 900 °C e 'condizioni moderate' con 14 %v/v CO₂ a 1000 °C. Inoltre sono stati portati avanti test sperimentali per studiare possibili effetti positivi di pretrattamento come l'idratazione o la carbonatazione prolungata di dolomite e carbonato di calcio [29, 30]. A tal fine, campioni di sorbenti sono stati idratati durante la sintesi (e chiamati per comodità, 'sorbenti idratati'). Alcuni dei campioni idratati (e non) sono stati sottoposti ad un ciclo di carbonatazione a 600 °C con 14 %v/v CO₂ e in seguito a calcinazione a 1000 °C per 15 minuti alla stessa atmosfera della carbonatazione (i campioni sono stati chiamati 'pre-carbonatati'). Gli studi sulla capacità sorbente condotti in TGA sono stati corredati da analisi al porosimetro ad azoto, al microscopio elettronico a scansione (SEM), e la diffrazione ai raggi X (XRD). I risultati, qui riportati, mostrano come il sorbente sintetizzato al 75 %w/w di CaO potrebbe essere un buon candidato per operazioni prolungate di separazioni della CO₂ ad alta temperatura in grossi impianti industriali.

2 Materiali e metodi

2.1 Sintesi e pretrattamento di sorbenti solidi

Processo di sintesi. La sintesi è stata portata avanti secondo [44, 48] da CaO in polvere (30 µm, British Drug Houses, 99.8%, dopo la calcinazione) e nitrato di alluminio (Al(NO₃)₃·9H₂O, Alfa Aesar, > 98%). Il CaO è stato calcinato in aria per 2 ore per rimuovere l'eventuale umidità contenuta e decomporre possibili tracce di CaCO₃ in CaO. La quantità di CaO e nitrato di alluminio sono stati scelti in modo tale che il loro rapporto in massa desse un rapporto tra CaO e Ca₁₂Al₁₄O₃₃ di 75:25 and 85:15. I materiali di partenza sono stati aggiunti in acqua demineralizzata contenete 2-propanolo (Merck, >99.8%) come surfattante e la soluzione è stata agitata a circa 75 °C a 700 rpm per un'ora. Lo slurry così prodotto è stato essiccato a 120 °C per 18 ore ottenendo uno strato solido di materiale precursore del sorbente. Tale prodotto è stato macinato e riscaldato a 500 °C per 3 ore per permettere agli ossidi di azoto di lasciare il materiale e produrre, in tal modo, in maniera controllata Al₂O₃. In questo modo il materiale può essere riscaldato fino a 850 °C per fare reagire il CaO con Al₂O₃ e produrre, quindi, l'alluminato di calcio desiderato. La reazione solido-solido tra questi due ossidi potrebbe richiedere diverse ore, ma potrebbe essere migliorata se favorito il contatto superficiale tra CaO e Al₂O₃. Quindi, dopo il raffreddamento a temperatura ambiente il sorbente è stato macinato una seconda volta e riscaldato direttamente a 850 °C e lì lasciato per 1,5 ore. Completata questa fase, il materiale così prodotto è stato macinato una terza ed ultima volta e quindi vagliato. La polvere usata in queste prove ha un diametro medio tra 180 e 500 µm. I campioni di sorbenti prodotti in questo modo sono stati chiamati 'sorbenti dry'. Per produrre sorbenti idratati è stata aggiunta dell'acqua alla polvere prima della calcinazione per la formazione del Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Aggiungendo acqua, il CaO reagisce con H₂O per formare Ca(OH)₂: l'ossido di calcio viene nuovamente prodotto durante la calcinazione a 850 °C.

Pretrattamento. Dopo la sintesi il materiale è stato carbonatato in un'atmosfera di 14 % v/v CO₂ (gas di bilanciamento: N₂) a 600 °C per 20 o 80 minuti seguita da una calcinazione nella stessa atmosfera ad una temperatura di 1000 °C prima dei test di rigenerazione in TGA (pre-carbonatazione). I sorbenti trattati in questo modo sono stati nominati 'single pre-carbonated'. In alcuni casi questo trattamento è stato effettuato una seconda volta prima della campagna sperimentale ed i campioni così prodotti sono stati chiamati 'double pre-carbonated'. Al fine di evitare alcuna influenza sui campioni di sorbente (ad esempio reazione tra il CaO del campione e la CO₂ contenuta nell'ambiente circostante), questo pretrattamento è stato direttamente condotto in TGA dove il campione viene successivamente sottoposto a cicli di carbonatazione e rigenerazione. I sorbenti idrati e dry non pre-carbonatati sono stati nominati HN e DN. Quando il materiale idratato è stato pretrattato una sola volta con una carbonatazione da 20 o 80 minuti i campioni prodotti sono stati nominati rispettivamente HS20 e HS80. Ulteriore campioni sono stati pretrattati due volte con una lunga carbonatazione da 80 minuti e nominati HD80.

2.2 Caratterizzazione del sorbente solido

La morfologia del sorbente è stata studiata prima e dopo il suo uso in TGA attraverso un microscopio a scansione elettronica (SEM), 25 kV sotto vuoto, le immagini sono state ottenute da elettroni secondari. La struttura cristallina del sorbente è stata ulteriormente caratterizzata dalla diffrazione ai raggi X (XRD) su una macchina analitica X PERT PRO usando una radiazione $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Un supporto di silicio è stato utilizzato per raccogliere il campione in polvere. La superficie specifica e la distribuzione del volume poroso è stata analizzata attraverso un porosimetro Micromeritics Tristar II usando il metodo BET. La distribuzione del volume poroso è stata, invece, determinata tramite il metodo BJH. La capacità sorbente del materiale è stata valutata attraverso un analizzatore termo gravimetrico (TGA) GC-10 Mettler-Toledo. TGA può misurare le variazioni di massa di un campione solido dentro di un crogiolo posizionato all'interno della camera di reazione dell'analizzatore TG facendo variare in maniera accurata la temperatura e l'atmosfera di reazione. Per minimizzare le resistenze alla diffusione della CO_2 attraverso il campione solido una piccola quantità di materiale è stato posizionato all'interno del crogiolo. La campagna sperimentale più lunga è composta da 1000 cicli di cattura CO_2 e rigenerazione del sorbente.

3 Risultati e discussione

In fig. 1 viene riportato lo spettro di diffrazione per i campioni sintetizzati al 75 e 85 % di CaO. Entrambi i campioni mostrano i picchi caratteristici di CaO, Ca(OH)_2 , $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Le analisi XRD mostrano quindi che la temperatura di 850 °C e la durata di 90 minuti sono sufficienti alla formazione della maynetite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) come supporto dell'ossido di calcio mentre altre fasi come la grossite (CaAl_4O_7) o la krotite (CaAl_2O_4) non sono state riscontrate. La presenza dell'idrossido di calcio è probabilmente dovuto alla reazione tra l'ossido di calcio e l'umidità contenuta nell'ambiente circostante o alla non completa calcinazione dello stesso.

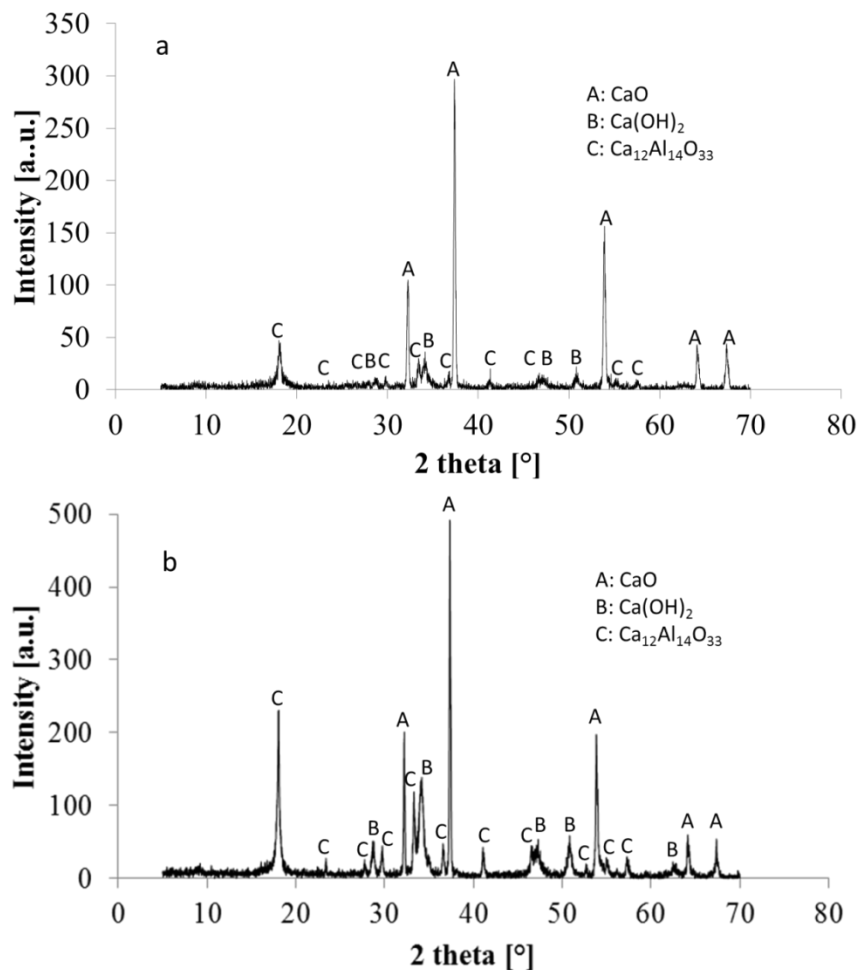


Figura 1 Analisi XRD per il sorbente sintetico non idratato a diversi contenuti di CaO:(a) 85%, (b) 75%.

3.1 Effetto dell'idratazione e della pre-carbonatazione sulla distribuzione dei pori

La fig. 2 mostra l'effetto dell'idratazione e della pre-carbonatazione prolungata sulla distribuzione del volume dei pori (PVD) di un campione all'85 % di CaO. Come si vede, il sorbente dry (non idratato) e pre-carbonatato una volta per 20 minuti (DS20) mostra una curva PVD con un solo picco a 30 nm mentre per il materiale idratato e pre-carbonatato una sola volta (HS20) è stata registrata una più ampia distribuzione di volume con una formazione significativa di pori al di sotto di 20 nm e di pori più grandi ~100 nm.

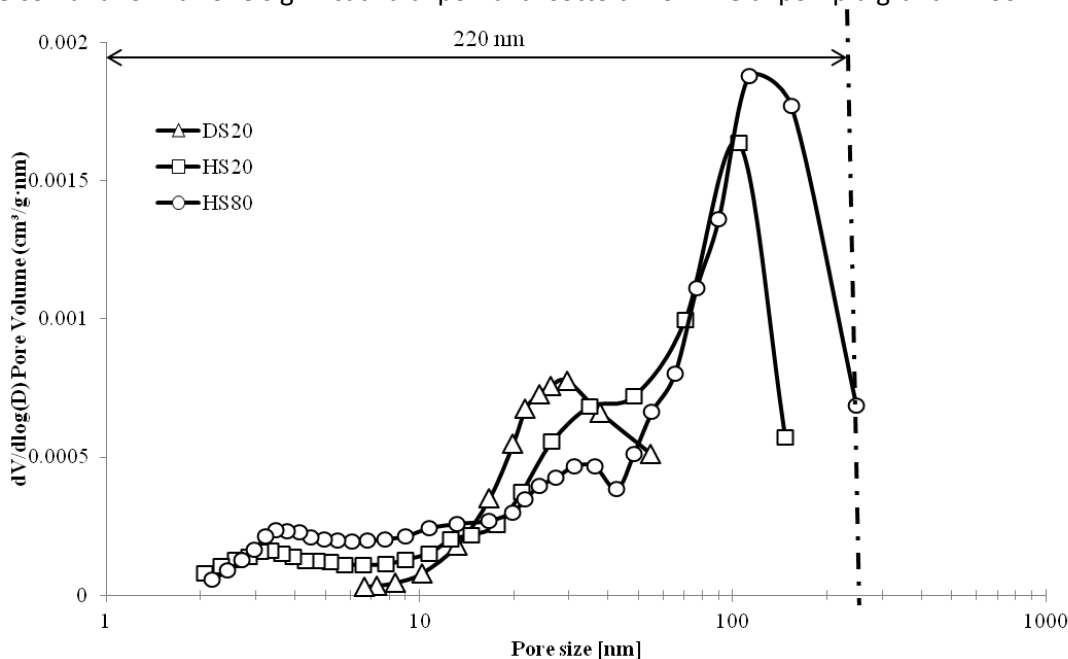


Figura 2 Distribuzione dei pori (BJH) per il materiale DS20, HS20, HS80 con 85% CaO.

Un tale cambiamento nella morfologia del sorbente dopo il trattamento con idratazione potrebbe spiegarsi con la formazione dell'idrossido di calcio che lascia una maggiore quantità di volume poroso dopo la successiva calcinazione a 850 °C [48]. Infatti il volume molare del Ca(OH)_2 è circa doppio di quello del CaO. Inoltre, la migrazione del vapore d'acqua dall'interno della particella verso l'esterno potrebbe creare pori e fratture attraverso tutto il volume del sorbente formando quindi una maggiore distribuzione di volume dei pori e quindi di superficie accessibile per la CO_2 . Inoltre questo fenomeno potrebbe assicurare una migliore distribuzione del rapporto Ca/Al in tutto il volume della particella di sorbente come riportato in [48]. La fig. 2 mostra anche che il volume dei pori del sorbente idratato aumenta nel range 100–200 nm quando il periodo di pre-carbonatazione è aumentato fino a 80 minuti. Inoltre, dopo un singolo pretrattamento la superficie specifica aumenta: per il sorbente all'85 % di CaO la superficie aumenta da 2,6 m^2/g (HS80) a 1,5 m^2/g (HS20). Tale aumento del volume poroso e della superficie specifica potrebbe essere spiegata con la maggiore quantità di CaO che reagisce durante il pre-trattamento. Quando il sorbente è esposto ad una lunga pre-carbonatazione, infatti, la CO_2 può diffondere dall'esterno verso l'interno della particella raggiungendo la parte centrale e quindi reagendo con una maggiore quantità di grani di CaO. Quando questo materiale viene sottoposto a calcinazione, tutta la CO_2 precedentemente reagita con il CaO diffonderà dall'interno verso l'esterno della particella con una marcata formazione di fratture e grado di vuoto della particella.

3.2 Cicli di cattura della CO_2

La procedura sperimentale usata per testare la capacità di rigenerazione nell'analizzatore TG consiste essenzialmente di tre fasi:

1. *Fase di rigenerazione*: questa fase è condotta riscaldando il campione a 100 °C/min dalla temperatura ambiente fino alla temperatura di calcinazione (900 o 1000 °C). Una miscela di N_2 e CO_2 è stata iniettata nella camera di reazione della TGA alla pressione ambiente. Durante questa fase il CaCO_3 si decompone in CaO. Il campione, quindi viene sottoposto ad una isoterma per 15

minuti a 900 o 1000 °C per assicurare la completa calcinazione del sorbente. Le tre condizioni di rigenerazione prese in esame sono (N₂ gas complementare):

- a. **mild**: temperatura 900 °C, 14 %v/v CO₂ oppure 100 %v/v N₂
 - b. **moderata**: temperatura 1000 °C, 14 %v/v CO₂
 - c. **severa**: temperatura 900 oppure 1000 °C; 86 %v/v CO₂
2. **Fase di raffreddamento**: la temperature quindi viene diminuita in maniera controllata ad una velocità di 100 °C/min fino a raggiungere 600 °C per l'assorbimento della CO₂. La composizione dell'atmosfera rimane uguale alla fase di rigenerazione. A temperature più basse di 700–750 °C la CO₂ inizia a reagire con il CaO per formare CaCO₃ (vedere l'aumento della massa registrata e mostrata in fig. 3)
 3. **Carbonatazione isoterma**: una volta completata la fase di raffreddamento, la temperature rimane costante a 600 °C per 20 minuti. L'atmosfera è stata selezionata in maniera tale da avere 14 oppure 25 % v/v CO₂

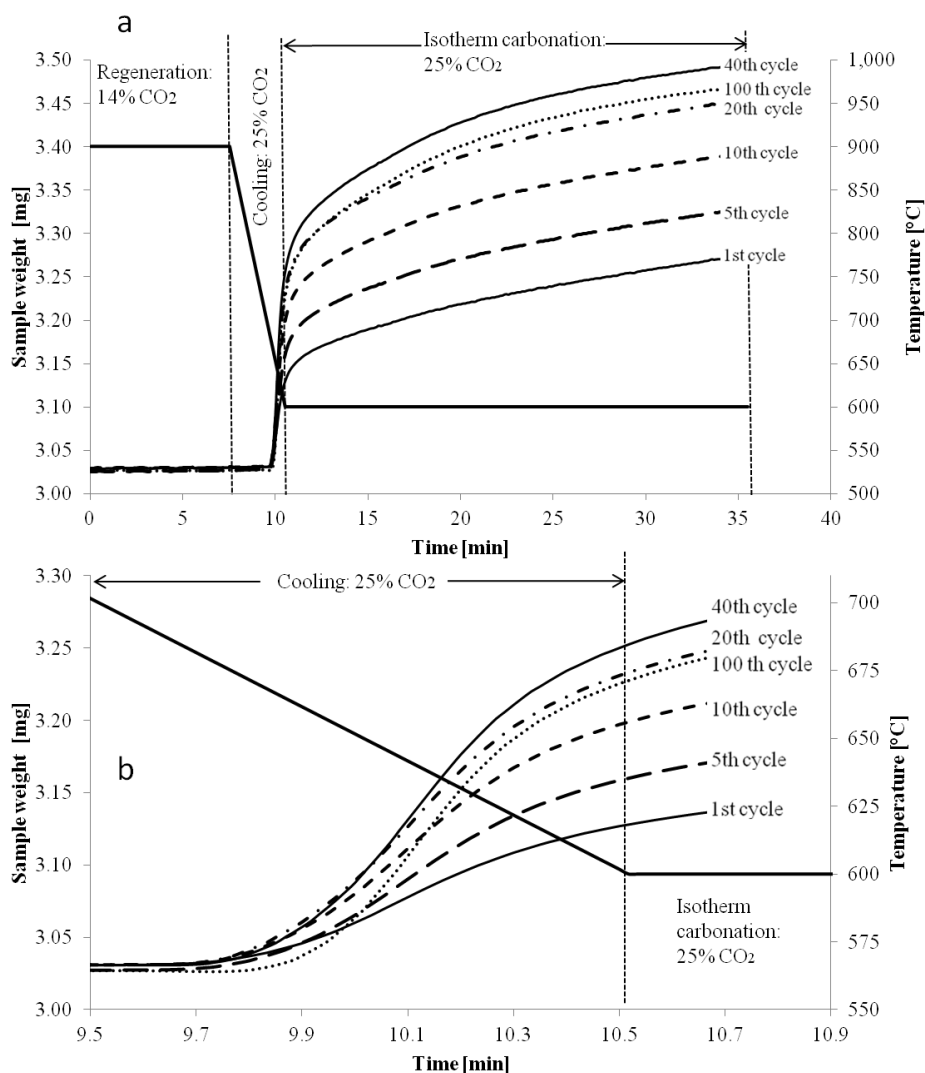


Figura 3 Curve TG per il sorbente (HN) con 85 % CaO sottoposto a 100 cicli e soggetto a condizioni mild di rigenerazione: (b) è lo zoom del grafico (a) che riporta la parte iniziale dell'assorbimento della CO₂.

Auto-attivazione del sorbente. La fig. 3 mostra le curve più significative raccolte in TGA per un sorbente sintetico (HN) con 85 % CaO sottoposto a 100 cicli successivi di carbonatazione/rigenerazione sottoposto a condizioni mild (14 %v/v CO₂). Le curve di carbonatazione registrate durante i cicli sono simili nell'andamento mostrando un rapido aumento della massa seguito da una transizione ad un regime più

lento con un più basso aumento della massa. Durante il secondo regime, il processo controllante è probabilmente la diffusione della CO₂ attraverso sia il prodotto solido [53] che la matrice inerte che avvolge i singoli grani di CaO [51]. La transizione verso il regime più lento avviene più gradualmente di quello osservato per la carbonatazione della dolomite di origine naturale [22]. Da notare come l'aumento iniziale registrato durante ogni singolo ciclo aumenta all'aumentare del numero di cicli indicando che la velocità di reazione aumenta. Probabilmente questo fenomeno è dovuto ad una maggiore superficie specifica disponibile all'aumentare del numero di ciclo (fenomeno noto come 'auto-attivazione' del sorbente). Dopo il 40° ciclo le curve TG mostrano un andamento simile mostrando una buona stabilità del sorbente studiato: in particolare la curva registrata al 100° ciclo è simile a quella del 20° ciclo. L'auto-attivazione del sorbente è stata mostrata per materiali di origine naturale pretrattati [29]. In questo lavoro si osserva questo fenomeno anche per i materiali sintetici CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Un simile comportamento è stato inoltre notato nel campo del chemical looping combustion in cui un particolare materiale per il trasporto dell'ossigeno mostra un aumento delle prestazioni durante cicli di riduzione e ossidazione [54].

Effetto dell'idratazione del sorbente sulla capacità sorbente di CO₂. La capacità sorbente della CO₂ è stata calcolata per ogni singolo ciclo come rapporto tra l'aumento della massa registrata a fine carbonatazione e la massa di sorbente inserita nel crogiolo della TGA. Come precedentemente mostrato [48], l'idratazione del sorbente durante la sua sintesi ha mostrato un effetto positivo: per il sorbente HN è stato registrato una maggiore capacità sorbente rispetto al sorbente non idratato DN (fig. 4): l'assorbimento della CO₂ calcolata al 2° ciclo è ~94% più alto per il sorbente idratato mentre nei successivi cicli di separazione della CO₂ la prestazione del primo sorbente rimane circa ~60% più alto rispetto al secondo.

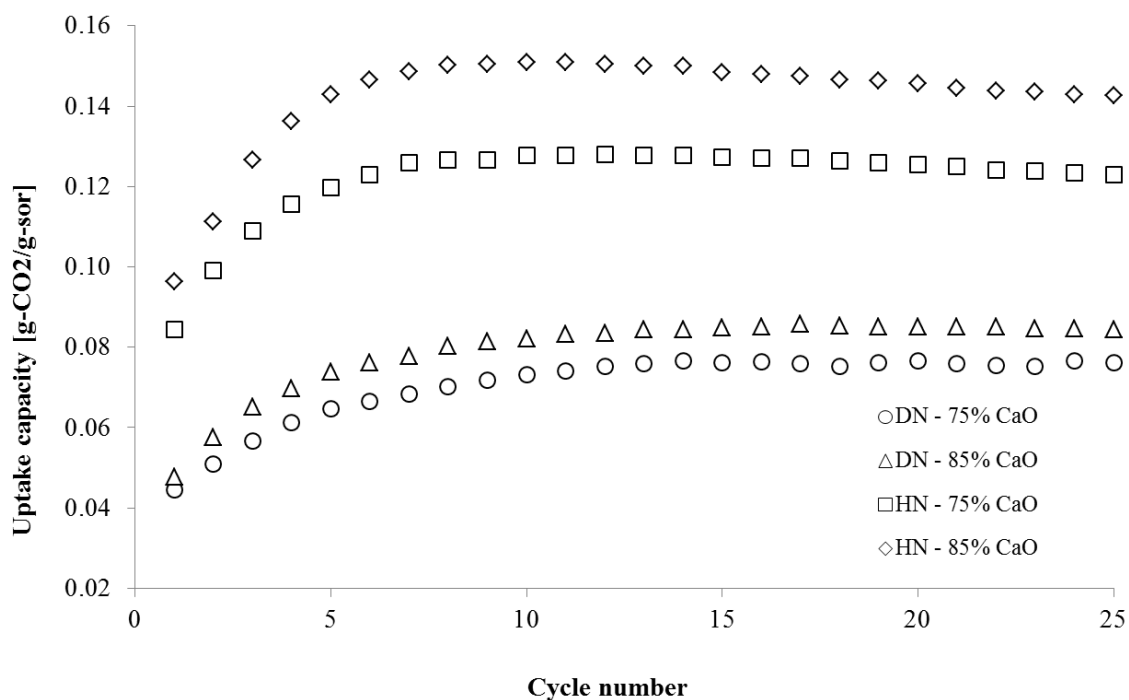


Figura 4 Assorbimento della CO₂ misurata per il sorbente idratato (HN) e non idratato (DN). I dati rappresentano la capacità sorbente per il sorbente al 75 e all'85 % di CaO sottoposto a rigenerazione moderata.

Questo aumento della capacità sorbente potrebbe essere spiegato con l'aumento e la più ampia distribuzione del volume dei pori trovati per il sorbente idratato (fig. 2). I pori di dimensione minore (<20 nm) e maggiore (~100 nm) hanno un ruolo importante perché il materiale abbia una buona velocità di reazione durante la separazione della CO₂. Questa più ampia distribuzione del volume dei pori mette a disposizione una maggiore superficie specifica per la reazione tra la CO₂ ed i grani di CaO [52, 53] confermando il ruolo importante dei pori di dimensione inferiore ai 200 nm. La fig. 4 mostra, inoltre, l'aumento della capacità sorbente quando la fase attiva aumenta dal 75 all'85 %. Questo risultato potrebbe

essere spiegato sia con la maggiore quantità di CaO presente nel materiale che con la minore quantità di CaO che potrebbe essere inglobata dalla fase inerte di alluminato di calcio che diminuisce dal 25 al 15 %. La spiegazione di questo fenomeno che non risiede solo nell'aumento della fase attiva ma anche sulla microstruttura del materiale è supportata dall'osservazione che l'idratazione ha un maggiore influenza sul materiale con il materiale all'85 % rispetto a quello al 75 % di CaO. Infatti, la capacità sorbente al 10° ciclo per il materiale al 75 % aumenta da 0,073 g-CO₂/g-sorbente (DN) a 0,127 g-CO₂/g-sorbente (HN) dopo l'idratazione, mostrando quindi un aumento del 74 % . La capacità sorbente (10° ciclo) per il campione all'85 % aumenta dallo 0,082 g-CO₂/g-sorbente (DN) allo 0,151 g-CO₂/g-sorbente (HN) dopo l'idratazione (aumento dell'84 %) quindi superiore al caso del sorbente al 75 % di CaO. Per il sorbente non idratato (DN) l'aumento relativo di capacità sorbente misurata al 10° ciclo passando da un contenuto di CaO dal 75 % all'85 % è di ~12,3 %. Per il sorbente idratato, invece, l'aumento relativo al 10° ciclo è di ~18,9 % aumentando la fase attiva dal 75 % all'85 %. Se non ci fossero cambiamenti strutturali, incrementando il contenuto di CaO, questi due incrementi relativi sarebbero stati uguali.

Influenza delle condizioni di rigenerazione. Le fig. 5 e 6 mostrano l'influenza delle condizioni di rigenerazione sull'assorbimento della CO₂. In particolare, può essere visto che quando la temperatura ed il contenuto di CO₂ nell'atmosfera durante la rigenerazione del sorbente viene aumentata, la capacità sorbente si riduce ed il fenomeno di auto-attivazione diventa sempre meno importante. Inoltre questa sezione mostra l'influenza del trattamento di pre-carbonatazione effettuata in modo singolo o doppio.

Condizione mild: un campione idratato (HN) è stato sottoposto a test ciclici e la rigenerazione condotta con solo N₂ e nominato HN-N2 (fig. 5 e 6). Il fenomeno di auto-attivazione è stato osservato fino al 15° ciclo sia per il campione al 75 che per quello all'85 %. Dopo aver raggiunto un massimo, la capacità sorbente della CO₂ diminuisce all'aumentare del numero di cicli. Come riportato in fig. 5, se la frazione molare della CO₂ viene aumentata dal 14 % (HN), il campione all'85 % mostra un periodo di auto-attivazione esteso fino al 60° ciclo per il campione non trattato (HN) e per quello trattato con una singola pre-carbonatazione (HS80). Quando invece il sorbente è trattato con un doppio ciclo di pre-carbonatazione, non è stato trovato un periodo di auto-attivazione significativo anche se il materiale ha mostrato un buon grado di rigenerazione fino al 150° ciclo. A causa della presenza della CO₂ durante la calcinazione, il materiale in esame ha mostrato una più bassa capacità sorbente, probabilmente dovuta a fenomeni di sinterizzazione dei grani di CaO causati dall'aumento dell'anidride carbonica durante la fase di rigenerazione [15, 16, 18]. La capacità sorbente del campione HN, infatti, è più bassa rispetto a HN-N2 durante i primi 40 cicli. Come mostrato in fig. 6a, il sorbente con un contenuto di CaO del 75 % mostra un periodo di auto-attivazione fino al 30° ciclo sia nel caso non pretrattato (HN) che nei casi in cui viene pre-carbonatato (HS80, HD80). Da notare come questo materiale non mostra la diminuzione della capacità sorbente dovuta alla sinterizzazione come nel caso del campione all'85%. Questa maggiore resistenza alla sinterizzazione dei grani della fase attiva è probabilmente dovuta alla maggiore presenza della matrice inerte di Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Inoltre il campione con un minore contenuto di CaO (75 %) mostra un simile assorbimento, almeno fino al 15 ° ciclo, sia se questo viene rigenerato con solo N₂ (HN-N2) sia nel caso in cui la rigenerazione avviene al 14 % di CO₂ (HN). Dopo circa 15 cicli il sorbente HN mostra una prestazione superiore rispetto al sorbente HN-N2.

Condizione moderata: come riportato in fig. 5b e fig. 6b, se il sorbente è rigenerato in condizione moderata il periodo di auto-attivazione viene ridotto fino ai primi 15 cicli per il campione idratato (HN). Se il sorbente è sottoposto a singola pre-carbonatazione (HS80), il periodo di auto-attivazione è ulteriormente ridotto fino ad annullarsi nel caso del campione HD80 sottoposto a due cicli di pre-carbonatazione. Inoltre, sotto condizioni di rigenerazione moderata, è stata notata una più bassa capacità sorbente che continua a diminuire durante i cicli di cattura di CO₂. Il campione HD80 con un contenuto di CaO di 85 % mostra il fenomeno dell'auto-attivazione negli ultimi cicli mentre nel caso al 75 % il campione HD80 mostra una continua diminuzione della capacità sorbente dal primo ciclo in poi.

Condizione severa: Il campione con più alto contenuto di CaO e rigenerato sotto condizioni severe non mostra alcun periodo di auto-attivazione (fig. 5c). A parte un breve periodo iniziale (primi 10 cicli) dove il campione HN mostra un certo grado di stabilità della capacità sorbente, ha luogo una lieve diminuzione della prestazione fino al 100° ciclo. Probabilmente, il principale risultato ottenuto è riportato in fig. 6c, dove viene mostrato l'andamento della capacità sorbente della CO₂ all'aumentare del numero di cicli.

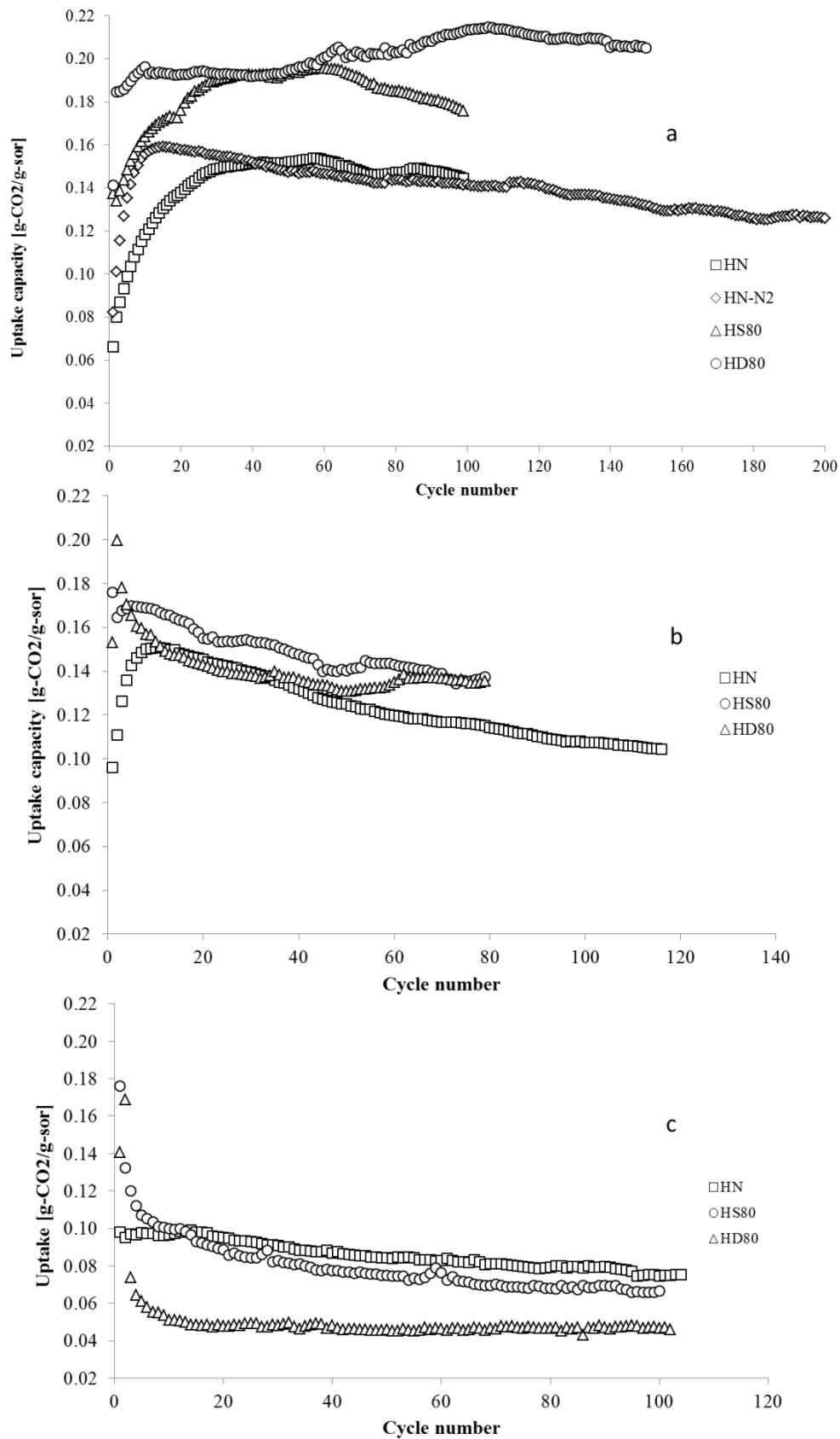


Figura 5 Capacità sorbente del sorbente all'85 % quando sottoposto a differenti regime di rigenerazione (a) mild, (b) moderata, (c) severa

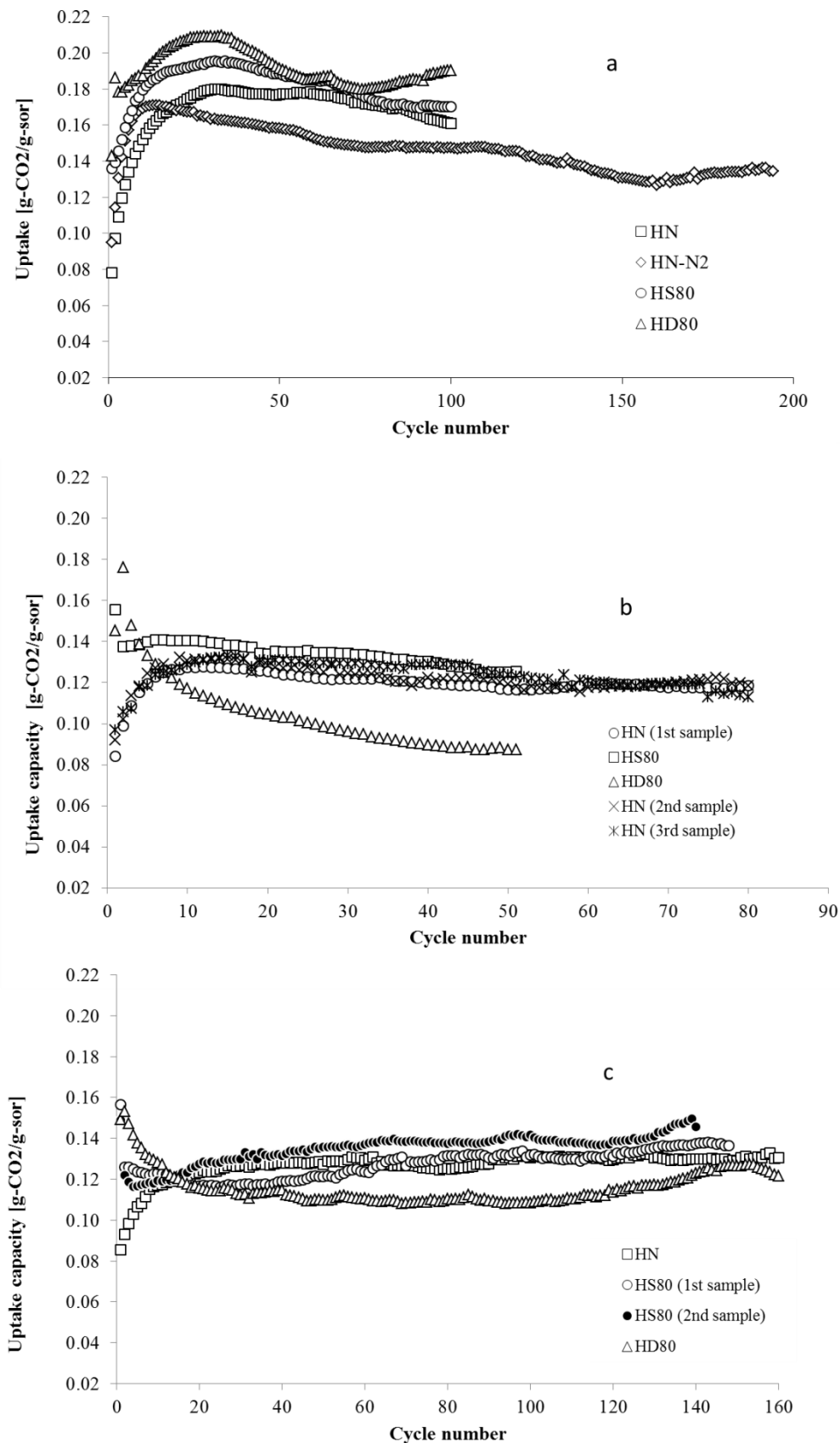


Figura 6 Capacità sorbente del materiale al 75 % di CaO quando sottoposto a differenti condizioni di rigenerazione: (a) mild, (b) moderata, (c) severa. Sono presentati ulteriori test sperimentali in (b) e (c) per mostrare la riproducibilità dell'andamento della prestazione del materiale

Diversamente da quanto osservato per il campione ad alto contenuto di CO₂, il sorbente con un contenuto di 75 % di CaO mostra un periodo di auto-attivazione fino al 60° ciclo. A parte, un iniziale periodo in cui la capacità di assorbimento diminuisce, il campione di sorbente pre-carbonatato HS80 mostra un continuo aumento delle prestazioni fino al 150° ciclo. Al fine di confermare questo prolungato periodo di auto-attivazione del sorbente al 75 %, è stato ripetuto un ulteriore run sperimentale sottoponendo un altro campione HS80 alle stesse condizioni di rigenerazione e cattura del primo campione confermando la precedente osservazione e mostrando un buon grado di riproducibilità (cerchi neri in fig. 6). Infine il campione all'85 % HD80 non mostra alcun fenomeno di auto-attivazione mentre diminuendo la percentuale di CaO il periodo di auto-attivazione inizia dal 100° ciclo per concludersi al 150°. La tab. 1 è stata compilata in base ai risultati mostrati in fig. 5 e fig. 6 e mostra la variazione relativa della capacità sorbente per i campioni pre-carbonatati (HS80 e HD80) rispetto al materiale non pre-trattato (HN).

		Relative change ^(a) [%]			
Regeneration condition	Treatment	Ca load: 75%		Ca load: 85%	
		Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Mild	HS80	1 (80)	43	22 (96)	68
	HD80	4 (57)	63	26 (41)	112
Moderate	HS80	6 (46)	39	7 (19)	48
	HD80	-26 (44)	36	-2 (21)	41
Severe	HS80	-8 (34)	35	-16 (65)	39
	HD80	-17 (96)	50	-51 (14)	-24
	HS80	0 (13)	31	/	/

(a) The number within the parenthesis indicates the number cycle at which the minimum relative increase occurs. The maximum relative increase happens at the first cycle for each single test.

Ad esempio, quando il materiale ad alto contenuto di CaO è sottoposto ad un solo ciclo di pre-carbonatazione (HS80) l'aumento relativo della capacità sorbente varia da un minimo di ~22% fino ad un massimo di ~68% al terzo ciclo (condizioni di rigenerazione mild). Se il materiale viene, invece sottoposto ad un doppio ciclo di pre-carbonatazione, il materiale HD80 mostra un aumento delle prestazioni ancora più marcato (112 %) come riportato in tab. 1. L'effetto positivo di questo pretrattamento è stato anche confermato per il materiale a più basso contenuto di CaO. Ad esempio, il campione HD80 (sottoposto a due cicli di pretrattamento) mostra un assorbimento di CO₂ rispetto allo stesso materiale non pre-carbonatato (HN) con un incremento massimo di ~63 % (al primo ciclo) sotto condizioni mild di rigenerazione (tab. 1). Infine da notare come diminuendo il contenuto di fase attiva, il prodotto sintetizzato al 75 % mostra una maggiore stabilità probabilmente grazie al maggiore contenuto di fase inerte che caratterizza questo sorbente. Dopo questi risultati incoraggianti ottenuti per il materiale al 75 % rigenerato sotto condizioni severe, il resto del lavoro si concentra sull'effetto che ha una diminuzione del contenuto di CO₂ dal 25 al 14 %v/v durante la fase di carbonatazione sulle prestazioni del sorbente stesso. In fig.7 viene riportato l'andamento della capacità sorbente di tre differenti campioni sottoposti alle stesse condizioni. Si vede come abbassando la frazione molare della CO₂ durante la cattura di CO₂, la capacità sorbente diminuisce probabilmente a causa della più bassa forza motrice durante la fase di carbonatazione. Infatti, diminuendo la concentrazione della CO₂ durante la fase di cattura sia la velocità di reazione gas-solido che la diffusione attraverso il sorbente sono ridotte. Diminuendo la concentrazione della CO₂ durante la fase di separazione, il materiale non mostra alcun marcato fenomeno di auto-attivazione mostrato precedentemente. Si osserva, invece, una continua diminuzione della capacità sorbente durante la prova sperimentale. Probabilmente la sinterizzazione del CaO ha luogo più rapidamente con una minore concentrazione di CO₂. Inoltre, si possono osservare alcune oscillazioni nelle prestazioni del materiale (fig. 7) dovute presumibilmente ad un fenomeno di auto-attivazione meno pronunciato.

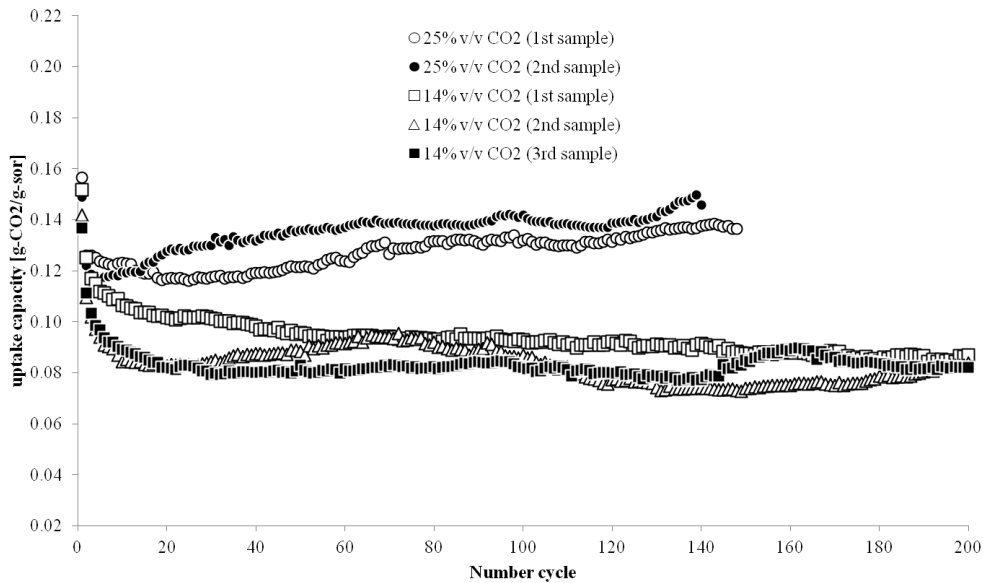


Figura 7 Confronto della capacità sorbente del materiale HS80 al 75 % di CaO quando esposto a condizioni severe di rigenerazione. Sono riportati gli andamenti di diversi campioni sottoposti alle stesse condizioni per verificarne la riproducibilità

Infine il materiale HN al 75 % di CaO per testarne le prestazioni a livello industriale, viene sottoposto ad un maggiore numero di cicli raggiungendo i 1000 cicli in condizioni severe di rigenerazione (900 °C, 86 % CO₂). In fase di carbonatazione il campione è esposto ad una corrente di CO₂ al 25 %v/v. I dati sperimentali in termini di capacità sorbente in funzioni dei cicli sono riportati in fig. 8. Come si nota da un confronto tra la fig. 6c e fig. 8, diminuendo la temperatura da 1000 a 900 °C il materiale mostra una più elevata capacità sorbente. In particolare il materiale presenta una capacità sorbente superiore a 0.15 g-CO₂/g-sor per i primi 200 cicli, raggiunto tale valore il materiale mostra una buona stabilità, conservando queste prestazioni fino a 1000 cicli di cattura CO₂ e rigenerazione.

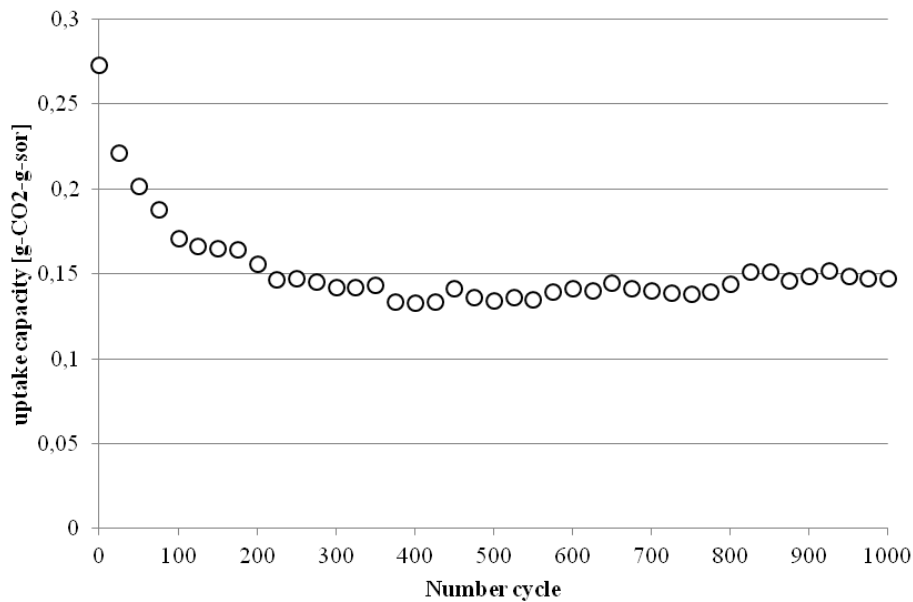


Figura 8 Capacità sorbente del materiale HN al 75 % sottoposto a condizioni severe di rigenerazione (900 °C e 86 % CO₂. Fase di carbonatazione (600 °C, 25 % CO₂). Azoto gas di bilanciamento

3.3 Influenza dei cicli di separazione CO₂ e rigenerazione sulla struttura del sorbente.

Formazione di strutture ‘a collo’. Il materiale tal quale non soggetto ad alcun ciclo di separazione mostra il tipico aspetto di una struttura granulare permettendo la diffusione della CO₂ attraverso il volume di sorbente come riportato alle analisi al SEM in fig. 9a e 9b per un sorbente al 75 % HN. Le immagini in fig. 9c e 8d mostrano, invece, lo stesso materiale dopo 60 cicli in condizioni mild di rigenerazione. Il sorbente continua a mantenere la sua struttura a grani durante i cicli in TGA, ma si osserva la formazione di grani con una superficie liscia e compatta. In fig. 9d il cerchio (1) evidenzia strutture ‘a collo’ che uniscono due differenti corpi granulari. Il cerchio (2) invece mostra, invece, una struttura a collo di dimensioni maggiori che verosimilmente ha avuto origine da una struttura più piccola. Tali strutture a collo continua a crescere, a causa della sinterizzazione, fino a raggiungere la sua dimensione massima e i due corpi che sono collegati vengono a formare un unico grande corpo granulare come indicato dal cerchio (3). Questo cambiamento strutturale potrebbe portare alla formazione di volumi isolati all’interno della particella difficilmente accessibile alla CO₂ che diffonde verso il suo interno con un conseguente minore utilizzo della fase attiva.

Aumento del volume dei pori. In alcuni casi, il volume dei pori mostra un importante aumento quando il sorbente viene utilizzato in cicli di assorbimento CO₂ e rigenerazione. Come mostrato in fig. 9 questo fenomeno è stato registrato fino al 30° ciclo, per il materiale all’85 % sia (non idratato) DS20, che idratato sottoposto ad un singolo ciclo di pre-carbonatazione. Questo fenomeno, potrebbe portare ad una maggiore superficie specifica disponibile per la diffusione e la reazione tra l’ossido di calcio e la CO₂. Sottoponendo il campione ad un ciclo di pre-carbonatazione (HS20) si assiste ad uno spostamento del picco della curva PVD dal raggio 100 nm verso i 60 nm, aumentando quindi la diffusione della CO₂ attraverso il materiale e quindi l’uso del CaO. Inoltre viene anche registrato un aumento della superficie specifica fino a 4.0 m²/g per il sorbente all’85 %. Tale cambiamento morfologico potrebbe spiegare l’aumento della capacità sorbente del materiale sopra i 30 cicli (fig. 3a). Infatti è stato notato che la formazione di pori di diametro 220 nm garantisce una superficie specifica ideale per la cattura della CO₂ [52]. Un simile comportamento è stato trovato per il sorbente DS20: con l’aumento dei cicli il picco della PVD si sposta da 30 a 60 nm.

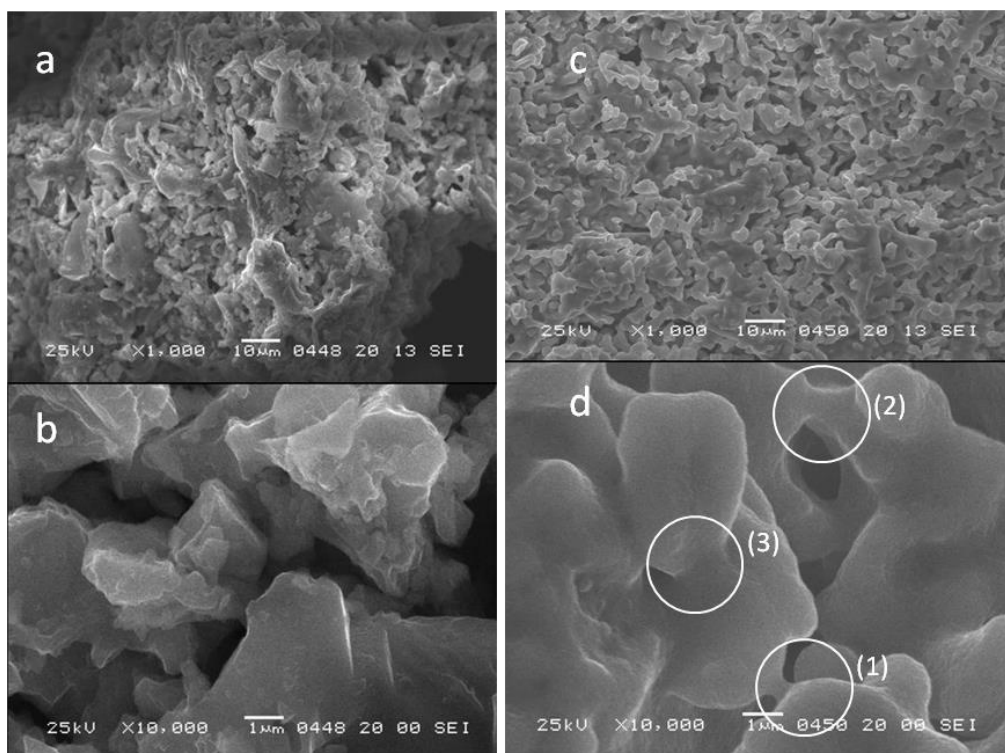


Figura 9 Analisi al SEM del campione HN al 75 %: a) e b) riportano il campione appena sintetizzato a due diversi livelli di ingrandimento; c) e d) riportano la struttura del sorbente dopo 60 cicli di cattura di CO₂ in condizioni di rigenerazione mild

Questa osservazione conferma i risultati di precedenti lavori in cui è stata osservata un aumento della superficie specifica in un simile materiale (CaO su alluminato di calcio) quando questo viene utilizzato ciclicamente in un reattore a letto fluido [47]. La formazione di nuovi pori potrebbe essere parte della spiegazione dell'aumento osservato nella capacità sorbente del materiale durante i primi cicli in TGA. L'evoluzione delle prestazioni del sorbente è probabilmente il risultato di almeno due fenomeni competitivi tra loro: l'aumento del volume dei pori durante i cicli (fig. 10) e la sinterizzazione di grani di CaO. L'esatto comportamento del materiale durante la reazione con la CO₂ è difficile da predire e spiegare nei dettagli: in alcuni casi il materiale mostra una marcata tendenza all'auto-attivazione in condizioni severe di rigenerazione come per il materiale a più basso contenuto di CaO mentre lo stesso materiale quando rigenerato in condizione mild mostra una diminuzione della capacità sorbente negli ultimi cicli dovuta probabilmente alla sinterizzazione del CaO. La spiegazione degli esatti processi che prendono luogo all'interno della particella di sorbente richiederebbe uno studio molto più dettagliato e completo. Infine, l'aumento della capacità sorbente del materiale sottoposto a pre-carbonatazione (HS80) rispetto al materiale semplicemente idratato (HN) potrebbe non essere dovuto alla piccola differenza nelle proprietà morfologiche (curva PVD mostrata in fig. 10). Una possibile teoria potrebbe essere la formazione di un materiale con una più bassa tortuosità durante la fase di singola pre-carbonatazione. Di conseguenza la diffusione della CO₂ all'interno della particella verrebbe facilitata aumentando quindi l'uso della fase attiva di CaO. La diminuzione di tortuosità e la formazione di fratture durante la prima calcinazione (sec. 3.4) potrebbe avvenire simultaneamente alla sinterizzazione, fenomeno questo, competitivo al primo [15, 16, 18]. Quindi si può concludere dicendo che probabilmente l'andamento della prestazione del sorbente in termini di capacità sorbente può essere il risultato di fenomeni competitivi, da un lato la diminuzione della tortuosità e l'aumento del volume dei pori dall'altro la sinterizzazione dei grani di CaO che compongono il materiale.

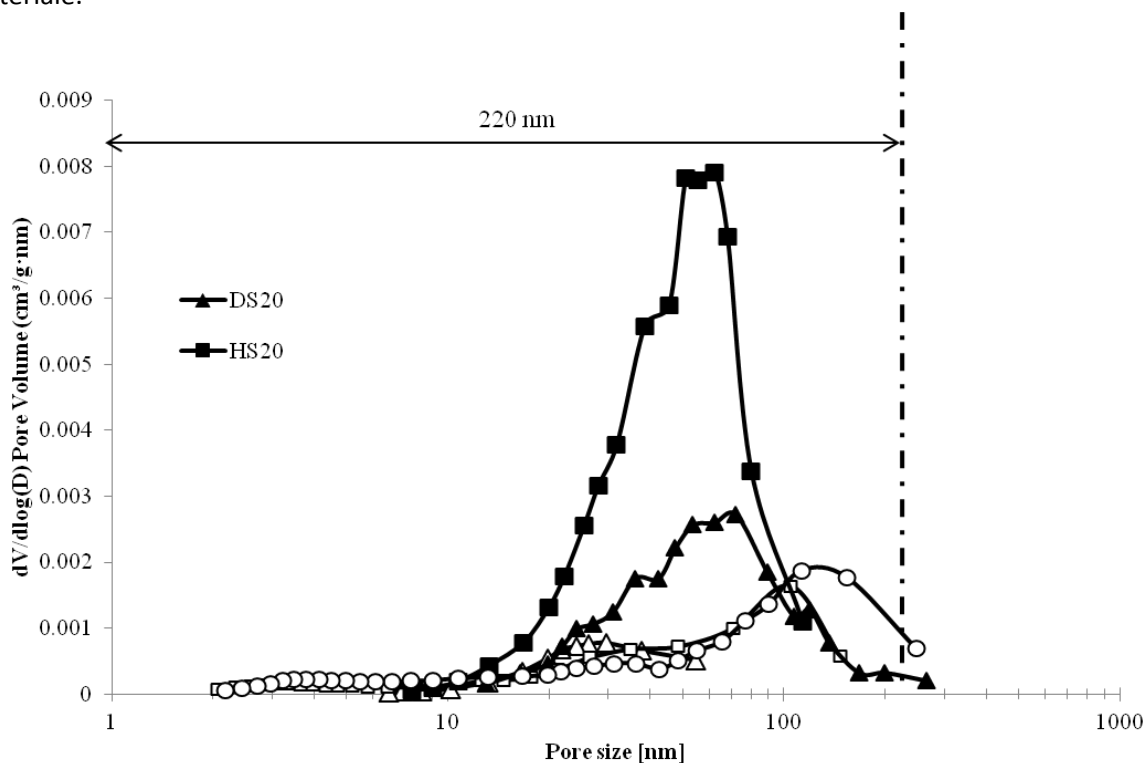


Figura 10 Distribuzione del volume dei pori (BJH) per il sorbente DS20 e HS20 con una percentuale di CaO di 85 % dopo 30 cicli di cattura della CO₂. Le curve con i punti bianchi è qui riportata dalla fig. 2 per un rapido confronto.

4 Conclusioni

In questo lavoro viene studiato il sorbente sintetico $\text{CaO}-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ con due diversi contenuti di CaO (75 e 85 %) e ne viene quantificata la capacità sorbente come rapporto tra l'aumento registrato in un analizzatore termo-gravimetrico (TGA) e la massa di campione inserita nella camera di reazione. Analisi al diffrattometro hanno dimostrato che il materiale è composto da CaO e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ anche se la presenza di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ è stata comunque osservata. Le campagne sperimentali condotte in TGA attraverso cicli di separazione CO_2 e calcinazione del materiale hanno mostrato come la stabilità del materiale dipende molto dalle condizioni di rigenerazione e dal pretrattamento subito dal materiale. Molti campioni di sorbente hanno mostrato una rapida diminuzione della capacità di assorbimento della CO_2 quando il campione viene rigenerato in condizione severa (alta concentrazione della CO_2 , ed alta temperatura 1000 °C). Tuttavia, il materiale a più basso contenuto di CaO (75 %) se idratato e sottoposto a severe condizioni di rigenerazione mostra una significativa tendenza all'auto-attivazione fino al 50° ciclo continuando, in seguito, a mantenere un valore costante di circa 0,13 g- CO_2 /g-sorbente per tutta la campagna sperimentale fino al 150° ciclo. Sottoponendo questo materiale ad un ciclo di pre-carbonatazione lungo 80 minuti a 600 °C prima dei cicli di cattura, si osserva una tendenza all'auto-attivazione fino al 50° ciclo con una capacità di cattura tra i 0,13 e 0,15 g- CO_2 /g-sorbente. Inoltre diminuendo la percentuale della CO_2 al 14 %v/v durante la fase di carbonatazione, questo sorbente mostra una stabilità nella capacità sorbente fino a 200 cicli sotto condizioni severe di rigenerazione. I risultati sperimentali riportati in questo lavoro mostrano una buona prestazione del sorbente al 75 % di CaO sotto condizioni severe indicandolo come possibile materiale da impiegare in una tecnologia CaL a livello industriale. Inoltre, studi sulla struttura del materiale attraverso porosimetria ad azoto hanno dimostrato che il pretrattamento attraverso l'idratazione porta ad un aumento del volume dei pori al di sotto dei 220 nm. Questo fenomeno potrebbe aumentare il CaO disponibile all'assorbimento della CO_2 spiegando in parte l'aumento della capacità sorbente con l'aumento del numero di cicli (auto-attivazione). La sinterizzazione dei grani mostrata dall'analisi al SEM potrebbe avere un effetto negativo sul processo di carbonatazione portando ad un minore utilizzo dell'ossido di calcio. Le fluttuazione delle prestazioni potrebbero essere il risultato di almeno due fenomeni competitivi: da una parte la formazione di pori al di sotto di 220 nm dall'altro la sinterizzazione dei grani ad alta temperatura. L'esatto comportamento del materiale è difficile da spiegare e prevedere: in alcuni test sperimentali il materiale ha una forte tendenza all'auto-attivazione mentre in alcuni casi la capacità sorbente diminuisce a causa della sinterizzazione del CaO e ad altri cambiamenti strutturali come alla probabile formazione di volumi chiusi all'interno della particella di sorbente. Infine il materiale HN a più basso contenuto di CaO (75 %) viene sottoposto a più elevati cicli di carbonatazione – calcinazione mostrando una buona capacità di sorbente fino a 1000 cicli in condizioni severe di rigenerazione: 900 °C e 86 % CO_2 .

5 Riferimenti bibliografici

1. E.J. Anthony, "Solid looping cycles: A new technology for coal conversion", *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1747–1754.
2. J. Blamey, E.J. Anthony, J. Wang, P.S. Fennell, "The calcium looping cycle for large-scale CO_2 capture", *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 260-279.
3. L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, S. Servilli, "Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review", *Energy* 33 (2008) 554–570.
4. D. Harrison, "Calcium enhanced hydrogen production with CO_2 capture", *Energy Procedia* 1 (2009) 675-681.
5. J.C. Abanades, E.J. Anthony, D. Lu, C. Salvador, D. Alvarez, "Capture of CO_2 from combustion gases in a fluidized bed of CaO", *AIChE J.* 50 (2004) 1614–1622.
6. J.C. Abanades, E.J. Anthony, J. Wang, J.E. Oakey, "Fluidized bed combustion systems integrating CO_2 capture with CaO", *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2861–2866.
7. R. Hughes, D. Lu, E.J. Anthony, Y. Wu, "Improved long-term conversion of limestone-derived sorbents

- for in situ capture of CO₂ in a fluidized bed combustor", *Ind. Eng. Chem. Res.* 18 (2004) 5529–5539.
8. T. Shimizu, T. Hirama, H. Hosoda, H. Kitano, M. Inagaki, K. Tejima, "A twin fluid–bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes", *Trans. Inst. Chem. Eng.* 77A (1999) 62–68.
 9. N. Rodriguez, M. Alonso, J.C. Abanades, "Experimental investigation of a circulating fluidized bed reactor to capture CO₂ with CaO", *AIChE J.* 57 (2011) 1356–1366.
 10. A. Silaban, D.P. Harrison, "High–temperature capture of carbon dioxide: characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO₂ (g) ", *Chem. Eng. Commun.* 137, 177–190, 1995.
 11. S. Lin, H. Suzuki, H. Hatano, M. Harada, "Developing an innovative method, HyPr–RING, to produce hydrogen from hydrocarbons", *Energy Convers. Manag.* 43 (2002) 1283–1290.
 12. T. Hanaoka, T. Yoshida, S. Fujimoto, K. Kamei, M. Harada, Y. Suzuki, H. Hatano, S. Yokoyam, T. Minowa, "Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO₂ sorbent", *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 63–68.
 13. S. Koppatz, C. Pfeifer, R. Rauch, H. Hofbauer, M. Marquard–Moellenstedt Specht, "H₂ rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO₂ absorption in a dual fluidised bed system of 8 MW fuel input", *Fuel Process. Technol.* 90, 914–921, 2009.
 14. T. Weimer, R. Berger, C. Hawthorne, J.C. Abanades, "Lime enhanced gasification of solid fuels: examination of a process for simultaneous hydrogen production and CO₂ capture", *Fuel* 87 (2008) 1678–1686.
 15. R. Borgwardt, "Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 493–500.
 16. D. Beruto, L. Barco, A. Searcy, "CO₂–catalyzed surface area and porosity changes in high-surface area CaO aggregates", *J. Am. Cer. Soc.* 67 (1984) 512–515.
 17. Y. Wang, S. Lin, Y. Suzuki, "Limestone calcination with CO₂ capture (II): Decomposition in CO₂/steam and CO₂/ N₂ atmospheres", *Energy&Fuels* 22 (2008) 2326–2331.
 18. J. Ewing, L. Beruto, A. Searcy, "The nature of CaO produced by calcite powder decomposition in vacuum and in CO₂ ", *J. Am. Cer. Soc.* 62 (1975) 580–584.
 19. B. Sakadjian, M. Iyer, H. Gupta, L. Fan, "Kinetics and structural characterization of calcium-based sorbents calcined under subatmospheric conditions for the high-temperature CO₂ capture process", *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 35–42.
 20. J.C. Abanades, E. Rubin, E.J. Anthony, "Sorbent cost and performance in CO₂ capture system", *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3462–3466.
 21. G. Grasa, J.C. Abanades, "CO₂ capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8846–8851.
 22. K. Gallucci, S. Stendardo, P.U. Foscolo, "CO₂ capture by means of dolomite in hydrogen production from syn gas", *Int. J. Hydrog. Energy* 33 (2008) 3049–3055.
 23. J. Delgado, M. Aznar, J. Corella, "Calcined dolomite, magnesite, and calcite for cleaning hot gas from a fluidized bed biomass gasifier with steam: life and usefulness", *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3637–3643.
 24. J. Wang, V. Manovic, Y. Wu, E.J. Anthony, "A study on the activity of CaO–based sorbents for capturing CO₂ in clean energy processes", *Appl. Energy* 87 (2010) 1453–1458.
 25. R. Barker, "The reactivity of calcium oxide towards carbon dioxide and its use for energy storage", *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 24 (1974) 221–227.
 26. S. Stendardo, P. Foscolo, "Carbon dioxide capture with dolomite: a model for gas–solid reaction within the grains of a particulate sorbent", *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 2343–2352.
 27. J.C. Abanades, "The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃", *Chem. Eng. J.* 90 (2002) 303–306.

28. D. Lee, "An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide", *Chem. Eng. J.* 100 (2004) 71–77.
29. V. Manovic, E.J. Anthony, "Thermal Activation of CaO–Based Sorbent and Self–Reactivation during CO₂ Capture Looping Cycles", *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4170–4174.
30. Z. Chen, H.S. Song, M. Portillo, C.J. Lim, J.R. Grace, E.J. Anthony, "Long–Term Calcination/Carbonation Cycling and Thermal Pretreatment for CO₂ Capture by Limestone and Dolomite", *Energy&Fuels* 23 (2009) 1437–1444.
31. A. Lysikov, A. Salanov, A. Okunev, "Change of CO₂ carrying capacity of CaO in isothermal recarbonation–decomposition cycles", *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4633–4638.
32. V. Manovic, E.J. Anthony, "Steam reactivation of spent CaO–based for multiple CO₂ capture cycles", *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 1420–1435.
33. F. Zeman, "Effect of steam hydration on performance of lime sorbent for CO₂ capture", *Int. J. Greenh. control* 2 (2008) 203–209.
34. K. Wang, X. Guo, P. Zhao, L. Zhang, C. Zheng, "CO₂ capture of limestone modified by hydration–dehydration technology for carbonation/calcination looping", *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 158–163.
35. B. Arias, G. Grasa, J.C. Abanades, "Effect of sorbent hydration on the average activity of CaO in a Ca–looping system", *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 324–330.
36. H. Gupta, L. S. Fan, "Carbonation–Calcination Cycle Using High Reactivity Calcium Oxide for Carbon Dioxide Separation from Flue Gas", *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4035–4042.
37. H. Lu, P. Smirniotis, "Calcium oxide doped sorbents for CO₂ uptake in the presence of SO₂ at high temperatures", *Ind. Eng. Chem Res.* 48 (2009) 5454–5459.
38. H. Lu, A. Khan, P. Smirniotis, "Relationship between structural properties and CO₂ capture performance of CaO based sorbents obtained from different organometallic precursors", *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6216–6220.
39. A. Roesch, E. Reddy, P. Smirniotis, "Parametric study of Cs/CaO with respect to simulated flue gas at high temperatures", *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6458–6490.
40. H. Chen, C. Zhao, L. Duan, C. Liang, D. Liu, X. Chen, "Enhancement of reactivity in surfactant–modified sorbent for CO₂ capture in pressurized carbonation", *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 493–499.
41. P. Fennell, R. Pacciani, J. Dennis, J. Davidson, A. Hayhurst, "The effects of repeated cycles of calcination and carbonation on a variety of different limestones, as measured in a hot fluidized bed of sand", *Energy&Fuel* 21 (2007) 2072–2081.
42. C. Salvador, D. Lu, E.J. Anthony, J.C. Abanades, "Enhancement of CaO for CO₂ Capture in an FBC Environment", *Chem. Eng. J.* 96 (2003) 187–195.
43. M. Aihara, T. Nagai, J. Matsushita, Y. Negishi, H. Ohya, "Development of porous solid reactant for thermal–energy storage and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction", *Appl. Energy* 69 (2001) 225–238.
44. Z. Li, N. Cai, Y. Huang, H. Han, Synthesis, "Experimental Studies, and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Absorbent", *Energy&Fuels* 19 (2005) 1447–1452.
45. Z. Li, N. Cai, Y. Huang, H. Han, "Effect of preparation temperature on cyclic CO₂ capture and multiple carbonation–calcination cycles for a new Ca–based CO₂ sorbent", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 1911–1917.
46. R. Pacciani, C. Muller, J. Davidson, J. Dennis, A. Hayhurst, "Synthetic Ca-based solid sorbent suitable for capturing CO₂ in a fluidised bed", *Can. J. Chem. Eng.* 86 (2008) 356–366.
47. J. Dennis, R. Pacciani, "The rate and extent of uptake of CO₂ by a synthetic, CaO containing sorbent", *Chem. Eng. Science* 64 (2009) 2147–2157.
48. C. Martavaltzi, A. Lemonidou, "Parametric study of the CaO–Ca₁₂Al₁₄O₃₃ synthesis with respect to high CO₂ sorption capacity and stability on multicycle operation", *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 9537–

9543.

49. J. Mastin, A. Aranda, J. Meyer, "New synthesis method for CaO-based synthetic sorbents with enhanced properties for high-temperature CO₂-capture", *Energy Procedia* 4 (2011) 1184–1191.
50. V. Manovic, E.J. Anthony, "CaO-Based Pellets Supported by Calcium Aluminate Cements for High-Temperature CO₂ Capture", *Environ. Sci. and Technol.* 43 (2009) 7117–7122.
51. C. Martavaltzi, A. Lemonidou, "Development of New CaO Based Sorbent Materials for CO₂ Removal at High Temperature", *Microporous Mesoporous Mater.* 110 (2008) 119–127.
52. P. Sun, C. Lim, J. Grace, "Cyclic CO₂ capture by limestone-derived sorbent during prolonged calcination/carbonation cycling", *AIChE J.* 54 (2008) 1668–1677.
53. S. Bathia, D. Perlmutter, "Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction", *AIChE J.* 29 (1983) 79–86.
54. J. Adanez, A. Cuadrat, A. Abad, P. Gayan, L. De Diego, F. Garcia-Labiano, "Ilmenite Activation during Consecutive Redox Cycles in Chemical-Looping Combustion", *Energy&Fuels* 24 (2010) 1402–1413.
55. P. Sun, J. Grace, C. Lim, E.J. Anthony, "The effect of CaO sintering on cyclic CO₂ capture in energy systems", *AIChE J.* 53 (2007) 2432–2442.
56. D. Alvarez, J.C. Abanades, "Pore-size and shape effect on the recarbonation performance of Calcium oxide submitted to repeated calcination/recarbonation cycles", *Energy&Fuels* 19 (2005) 270–278.
57. J.C. Abanades, D. Alvarez, "Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime", *Energy&Fuel* 17 (2003) 308–315.