



Ricerca di Sistema elettrico

Aumento delle prestazioni della dolomite naturale in termine di assorbimento di CO₂ e stabilità chimica mediante calcinazione 'triggered'

Stefano Stendardo

AUMENTO DELLE PRESTAZIONI DELLA DOLOMITE NATURALE IN TERMINE DI ASSORBIMENTO DI CO₂ E STABILITÀ CHIMICA MEDIANTE CALCINAZIONE 'TRIGGERED'

Stefano Stendardo (ENEA)

Settembre2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di Energia Elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta da combustibili fossili

Obiettivo: Individuazione di trattamenti su sorbenti di origine naturali o sintetici a base di CaO per la cattura della CO₂ ad alta temperatura (attività di laboratorio)

Responsabile del Progetto: Stefano Giammartini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI.....	6
2.1 CARATTERIZZAZIONE DEL SORBENTE SOLIDO.....	6
2.2 PROCEDURA SPERIMENTALE PER LA STABILIZZAZIONE TERMICA DEL MATERIALE SORBENTE.....	6
2.3 PROCEDURA SPERIMENTALE PER LA VALUTAZIONE DELLE PRESTAZIONI DEL MATERIALE SORBENTE.....	6
3 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	8
3.1 PRETRATTAMENTO 'SINGLE-STEP' E 'TRIGGERED'.....	8
3.1.1 <i>Effetto della velocità di riscaldamento</i>	9
3.1.2 <i>Effetto del tempo di carbonatazione</i>	10
3.1.3 <i>Effetto della condizione di rigenerazione</i>	10
3.2 COMBINAZIONE DI PRETRATTAMENTI.....	11
3.3 STIMA DEI PARAMETRI CINETICI E DELLA SUPERFICIE SPECIFICA.....	14
4 CONCLUSIONI.....	17
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	17

Sommario

Il processo 'Calcium Looping' per la cattura della CO₂ è alla base di tecnologie promettenti per mitigare le emissioni di CO₂. Sorbenti a base di calcio hanno dimostrato un buon compromesso tra costi, prestazioni e impatto ambientale. In particolare, la dolomite calcinata è stata selezionata in questo studio come materiale per la separazione della CO₂ in processi di pre- e post- combustione grazie alla sua capacità di reagire e poi rilasciare in fase di rigenerazione la CO₂. Inoltre, tale materiale non risulta essere pericoloso né per l'uomo né per l'ambiente. Questo lavoro mostra l'effetto sulla capacità sorbente della dolomite calcinata sotto due diverse atmosfere di calcinazione:(i) 100% di N₂ al 50/50% CO₂/N₂ (ii) atmosfera iniziale al 50/50% CO₂/N₂ con successiva calcinazione flash in atmosfera di N₂. Questo nuovo metodo di pretrattamento migliora la cattura della CO₂ fino al 24% in cicli prolungati di separazione CO₂/calcinazione (oltre 150 cicli). Sono stati studiati altri fattori sperimentali come la velocità di riscaldamento, la concentrazione di CO₂ ed il tempo di carbonatazione.

1 Introduzione

L'implementazione del processo CaL permette un uso sostenibile dei combustibili convenzionali (carbone, metano) in quanto consente la produzione di vettori energetici come l'idrogeno e l'energia elettrica attraverso materiali a basso costo che mostrano impatto nullo per l'ambiente e per l'uomo. Studi di fattibilità tecnica [1-3] hanno dimostrato che l'integrazione del processo CaL in industrie energivore come ad esempio l'industria per la produzione di acciaio e cemento porterà a maggiore efficienza e a penalità energetiche inferiori rispetto alla convenzionale tecnologia di cattura della CO₂ a base di solventi liquidi come le ammine. Inoltre, l'integrazione del CaL in tecnologie mature consentirà all'intensificazione di processi portando ad una riduzione delle dimensioni del reattore e un aumento dell'efficienza di tutto il sistema. I carbonati presenti in natura (e.g. calcare e dolomite) sono attualmente oggetto di studio per la loro possibile applicazione per la decarbonizzazione dei gas combustibili o fumi, Quando il materiale è esposto alla corrente di CO₂, i grani di CaO che compongono il sorbente sono convertiti in CaCO₃. Una volta che il sorbente è completamente carbonato o la reazione gas-solido mostra un trascurabile avanzamento, il materiale viene sottoposto a calcinazione ad una temperatura superiore a 800°C permettendo, in tal modo, di ottenere un materiale rigenerato (CaO) pronto per ulteriori cicli di assorbimento di CO₂. Il principale svantaggio di un tale processo è la notevole diminuzione di assorbimento di CO₂ durante i primi cicli ripetuti di carbonatazione/rigenerazione sorbente [4-6]. Questa perdita di reversibilità è dovuta principalmente alla sinterizzazione del CaO e alla conseguente ostruzione dei pori ('pore-mouth blockage') che si verifica durante la fase di rigenerazione ad alta temperatura [7,8]. La dolomite sembra mostrare una maggiore resistenza a questo fenomeno se confrontata con il calcare nelle stesse condizioni di calcinazione [9]. La sua maggiore reversibilità è probabilmente dovuta alla presenza di MgO, che funge da struttura inerte durante la calcinazione della dolomite, inibendo la sinterizzazione dei grani della fase attiva (CaO) e la chiusura dei pori. Grazie a questa sua caratteristica, la dolomite è stata ampiamente studiata, mostrando i risultati migliori tra i carbonati presenti in natura, nonostante il basso contenuto di calcio rispetto al calcare [8,10,11]. Tuttavia, il decadimento di assorbimento di CO₂ con i cicli esibito dai sorbenti naturali resta uno dei maggiori svantaggi di questo materiale ed è obiettivo di questo lavoro studiare un possibile pretrattamento per aumentare la stabilità chimica durante cicli prolungati di cattura della CO₂ e rigenerazione del sorbente. Generalmente, per ottenere un'elevata capacità sorbente unita ad una notevole stabilità chimica, sono finora state adottate due vie principali: sintesi di nuovi materiali [13-18] e pre-trattamento chimico/termico dei carbonati naturali [19-26]. Nelle annualità precedenti è stata proposto un materiale sintetico mentre in questa annualità si è affrontata la seconda alternativa. Nonostante i risultati promettenti, la maggior parte dei materiali naturali studiati in letteratura e che sono stati stabilizzati termicamente sono stati esposti alla rigenerazione solo sotto atmosfera al 100% di azoto, senza tener conto degli effetti della CO₂ sulla sinterizzazione dei grani di CaO. Tuttavia, quando la dolomite o il calcare sono calcinati in atmosfera contenente CO₂, possono verificarsi processi di sinterizzazione [29-31]. Come riportato in letterature, la dolomite è composta principalmente da CaCO₃ e MgCO₃, che presentano un diverso comportamento di decomposizione nei rispettivi ossidi. La calcinazione di MgCO₃ avviene a bassa temperatura (500-700 °C) e molto più rapidamente rispetto al CaCO₃ [32] secondo la reazione:



Il prodotto di reazione viene chiamato dolomite semi-calcinata. Durante il processo di semi-calcinazione, la porosità della struttura della dolomite aumenta. Questo volume di pori si forma a causa del maggiore volume molare del MgCO₃ se confrontato con quello del MgO. All'aumento della temperatura ha luogo la calcinazione totale della dolomite:



e la particella di sorbente raggiunge la sua massima porosità e superficie specifica. È importante notare che la calcinazione di CaCO_3 avviene quando MgCO_3 è completamente calcinato. Questo documento presenta lo studio sperimentale di un nuovo trattamento termico per aumentare le prestazioni di cattura di CO_2 della dolomite.

2 Materiali e metodi

2.1 Caratterizzazione del sorbente solido

Un analizzatore termo-gravimetrico Mettler Toledo TG/DSC (TGA) è stato utilizzato per prove cicliche di cattura CO_2 a pressione atmosferica. Per questo studio è stata selezionata dolomite Bianca di Zandobbio, che contiene CaCO_3 al 55.61% in peso, il 44.20% di MgCO_3 e il 0,07% di SiO_2 e altre impurità. Per tutte le prove, il diametro delle particelle di dolomite è stato pre-selezionato ed è stato utilizzato un campione solido di dimensioni da 400 a 600 μm , in accordo con le dimensioni delle particelle utilizzate nell'Infrastruttura di Ricerca ZECOMIX. In un lavoro precedente [34], è stato osservato che la maggiore conversione delle particelle di dolomite calcinata si raggiunge nei primi 50 secondi circa e tale conversione è indipendente dalle dimensioni delle particelle stesse se questa risulta inferiore a 780 μm .

Il flusso di gas all'interno della TGA è stato fissato a 60 ml/min. Al fine di selezionare il campione di massa che offre una trascurabile resistenza diffusionale attraverso il campione, sono stati condotti una serie di esperimenti con campioni 3, 8 e 16 mg. I campioni da 3 a 8 mg non hanno presentato resistenza al trasferimento di massa esterna della CO_2 attraverso l'altezza del campione, contenuto nel crogiolo di 70 μl di allumina. Le prove sul campione di 16 mg, hanno mostrato, invece, che l'effetto di diffusione all'interno del letto di particelle non poteva essere considerato trascurabile. Pertanto, la massa del campione selezionato per tutti gli esperimenti è stato di circa 8 mg. La superficie specifica è stata analizzata in un Micromeritics Accelerated Surface Area e Porosimetry System ASAP 2000 utilizzando il metodo BET. La morfologia delle particelle e il modello strutturale dei campioni sono stati osservati dalle immagini SEM ottenute con un Philips XL30 CP.

2.2 Procedura sperimentale per la stabilizzazione termica del materiale sorbente

La procedura di stabilizzazione termica è composta da un primo periodo di riscaldamento fino a 900°C dove il materiale rimane per ulteriori cinque minuti. Diverse composizioni dell'atmosfera sono state studiate per il pretrattamento: (i) 100 % N_2 (ii) 50/50 %v/v CO_2/N_2 , (iii) l'atmosfera durante il riscaldamento è stata fatta variare da una miscela al 50/50 %v/v CO_2/N_2 ad un'atmosfera al 100% N_2 . Questo metodo che chiamiamo 'triggered' sembra cambiare la struttura del materiale studiato aumentandone la capacità sorbente e la stabilità chimica. Al fine di emulare il comportamento della dolomite in un letto fluido o circolante, il tempo di carbonatazione all'interno della TGA è stato fissato, rispettivamente, a 30 min e 2 min. Inoltre è stato eseguito, uno studio parametrico sulla velocità di riscaldamento scegliendo due valori: cioè 10°C/min e 100°C/min.

2.3 Procedura sperimentale per la valutazione delle prestazioni del materiale sorbente

Dopo aver completato il pretrattamento termico, i campioni sono stati sottoposti in TGA a cicli di cattura e rigenerazione variando la temperatura tra i 600°C fino a 900°C. La tabella 1 riassume tutta la campagna sperimentale (11 esperimenti) dove sono stati studiati i principali fattori che influenzano la fase di rigenerazione. Questi sono:

- Composizione dell' atmosfera durante la stabilizzazione termica: 100% N_2 (pretrattamento in condizioni mild), 50/50% v/v N_2/CO_2 (pretrattamento in condizioni severe) e calcinazione 'triggered'.
- velocità di riscaldamento in fase di calcinazione e carbonatazione: da 10 a 100°C/min;
- Concentrazione di CO_2 : da 50 % v/v (pre-combustione) a 12 % v/v (post-combustione) (bilanciamento N_2);
- Tempo di carbonatazione: da 30 min (Righe 1-7) a 2 min (Righe 8-11).

Un ulteriore studio è stato effettuato su altri pretrattamenti di solito applicati per migliorare la capacità sorbente del calcare e della dolomite calcinata. Una campagna sperimentale di ulteriori 15 esperimenti sono stati condotti, per studiare l'effetto di questi pretrattamenti per la dolomite calcinata innescata (Tabella 2):

- Lunga carbonatazione: da 30 minuti a 72 h: Righe 12-15 [8].
- Lunga calcinazione: da 5 a 90 min: Righe 16-18 [35].
- Rigenerazione ciclica attivata, ogni 5 cicli: Righe 19 e 26, adattata da [26].
- Calcinazione lunga ad alta temperatura: 900-1100°C; Righe 20-25 [19]. Il numero di cicli studiati è stata limitato dalla vita utile di questi tipi di sorbenti.

Tabella 1 Parametri sperimentali per il pretrattamento - Mild: 100% N₂; Severa: 50/50 %v/v; Triggered: 50/50 %v/v + 100% N₂

Run	Carbonatazione		Pretrattamento 900 °C 5min		Cicli in TGA		
	CO ₂ (%)	Tempo	Atmosfera	VR (°C/min)	Atmosfera	VR (°C/min)	ciclo
1	50	30	Mild	10	Mild	10	15
2	50	30	Severa	10	Mild	10	15
3	50	30	Triggered	10	Mild	10	15
4	50	30	Triggered	100	Mild	100	50
5	50	30	Triggered	100	Mild	10	15
6	50	30	Triggered	10	Mild	100	15
7a	14	30	Triggered	10	Mild	10	20
7b	12	30	Triggered	100	Mild	100	50
8	50	2	Mild	100	Mild	100	150
9	50	2	Severa	100	Severa	100	150
10	50	2	Triggered	100	Mild	100	150
11	50	2	Triggered	100	Severa	100	150

Tabella 2 Combinazione di pretrattamenti

Run	Carbonatazione	Pretrattamento (*)		Cicli in TGA (**)		
	tempo	Atmosfera	Tempo	Atmosfera	ciclo	
12	1^ 2h + n-esimo 30 min	Mild	5	Mild	50	
13	1^ 2h + n-esimo 30 min	Severa	5	Mild	50	
14	1^ 72h + n-esimo 30 min	Triggered	5	Mild	50	
15	1^ 72h + n-esimo 30 min	Triggered	5	Mild	50	
16		30	Triggered	30	Mild	50
17		30	Triggered	60	Mild	50
18		30	Triggered	90	Mild	50
19		30	Triggered	5	Mild (*)	45
20		30	Mild	360	Mild	30
21		30	Severa	360	Mild	30
22		30	Triggered	360 (1000 °C)	Mild	30
23		30	Triggered	360 (1000 °C)	Mild	30
24		30	Triggered	360 (1100 °C)	Mild	30
25		30	Triggered	360 (1100 °C)	Mild	30
26		30	Triggered	5	Triggered	30

(*) T: 900°C; VR: 100 °C/min

(**)VR: 100 °C/min

3 Risultati e discussione

3.1 Pretrattamento 'single-step' e 'triggered'

I primi esperimenti sono stati effettuati al fine di studiare gli effetti che la composizione dell'atmosfera durante il pretrattamento termico ha sulla porosità, e, quindi, sulla capacità del campione solido di cattura la CO₂. Sono stati studiati due atmosfere tipiche di calcinazione: 100% N₂ (Riga1), 50/50 % v/v N₂/CO₂ (Riga 2). Inoltre, visto che la dolomite mostra due fasi (CaCO₃ ed MgCO₃), questa è stata anche sottoposta a calcinazione 'triggered', per controllarne il rilascio di CO₂ attraverso la particella durante la calcinazione dei due principali carbonati di cui è composta la dolomite. Dopo aver completato il rilascio di umidità dal campione solido, la calcinazione della dolomite avviene a temperature superiori a 500°C. In particolare, il campione che è esposto all'atmosfera al 100% N₂ mostra una perdita di peso regolare quando la temperatura supera 650°C, indicando che il MgCO₃ e poi il CaCO₃ sono convertiti nei rispettivi ossidi con un rilascio di CO₂ verso l'esterno della particella. Quando il materiale analizzato è esposto, invece, ad una atmosfera contenente 50 % CO₂ (bilanciamento N₂) la decomposizione dei carbonati è inibita durante il riscaldamento del campione e lungo l'isoterma. In particolare, la decomposizione di MgCO₃ avviene a temperature più elevate rispetto alla calcinazione in assenza di CO₂, e la diminuzione di peso del campione continua a temperature oltre 750°C. Quando la perdita di peso iniziale (semi-calcinazione) è completata, la presenza di CO₂ inibisce l'ulteriore calcinazione del rimanente carbonato (CaCO₃). Come mostrato in Fig. 1, quando si sottopone a calcinazione 'triggered', il carbonato di calcio si decompone in CaO ed il campione viene sottoposto ad una rapidissima perdita di peso seguita da una transizione netta ad una perdita di peso molto più lenta dove il carbonato di calcio è completamente convertito in ossido di calcio. Infine è stato studiato il pretrattamento a single-step dove l'atmosfera ha una composizione 50/50 CO₂/N₂ v/v%. I campioni, così pretrattati con questi metodi ('single-step' e 'triggered') sono stati sottoposti a cattura multiciclica in TGA.

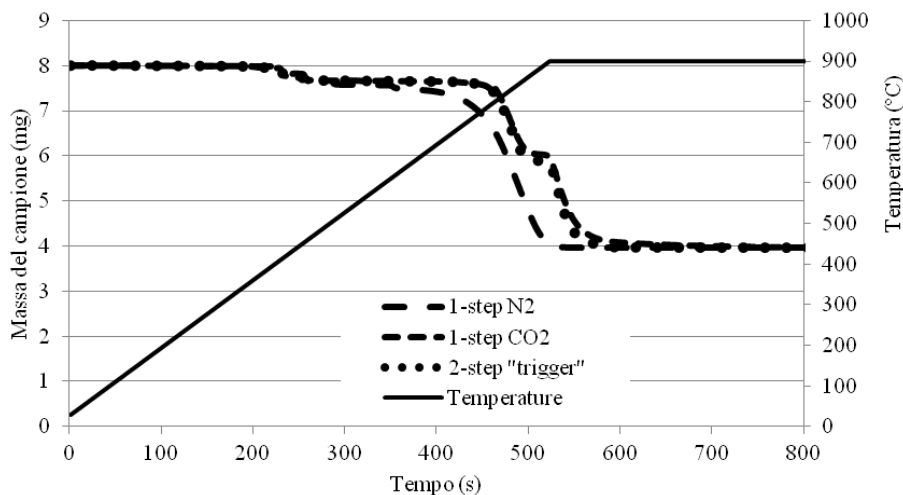


Figura 1 Comparison between experimental TGA mass loss under standard calcination and trigger calcination. Temperature history is also reported.

Tutti i campioni hanno mostrato la stessa capacità di assorbimento di CO₂ durante il primo ciclo di separazione, indicando che il primo pretrattamento termico non influenza la reattività dei tre campioni analizzati. Tuttavia, le differenze notevoli nelle capacità di assorbimento della CO₂ sono stati osservati durante i primi cicli, come mostrato in Fig. 2. Le particelle prodotte in atmosfera N₂/CO₂ (Riga 2) mostrano, infatti, un maggiore perdita della capacità di cattura durante i primi 15 cicli (0,21-0,14 g-CO₂/g-sorbente) rispetto a quelli prodotti con azoto puro (Riga 1). È interessante notare che, la dolomite pretrattata attraverso un processo 'triggered' mostra, invece, prestazioni significativamente migliore di quella calcinata con un processo 'single-step': fino al 44% e al 30% di capacità di cattura, con riferimento alla dolomite pretrattata rispettivamente con CO₂/N₂ e solo N₂. La variazione di capacità di carico dei vari materiali pretrattati è stata definito come segue:

$$X_{CO_2} = \sum \frac{CO_2 uptake_{run} - CO_2 uptake_{ref}}{CO_2 uptake_{ref}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

dove X_{CO_2} è la variazione della capacità sorbente di CO_2 (%) per n cicli e, per ogni ciclo, il pedice *run* indica il caso di studio in esame (materiale pretrattato) e *ref* il caso di riferimento. La dolomite pretrattata con calcinazione ‘triggered’ mostra una capacità sorbente costante durante i primi 10 cicli (0.20 g- CO_2 /g- sorbente), e diminuisce lentamente con gli ulteriori cicli in TGA. Il passaggio da CO_2/N_2 a N_2 puro durante la calcinazione ‘triggered’ probabilmente genera una struttura resistente alla sinterizzazione nel grano a causa della repentina diffusione della CO_2 all’interno del poro [37]. Inoltre, la presenza di MgO inibisce ulteriormente, la chiusura dei pori durante la crescita del grano di CaO [7,38,39]. la Fig. 4a riporta un’analisi al SEM e mostra la superficie dei grani che compongono il sorbente dopo il pretrattamento termico; la struttura presenta l’aspetto tipico di un materiale granulare, che permette la diffusione di CO_2 attraverso il grano sorbente. È possibile notare come la superficie irregolare è formata da piccoli gruppi di grani che giacciono su altri grani più grandi. Dopo 20 cicli (con il 14% di CO_2 in fase di carbonatazione e in condizioni di calcinazione ‘mild’), si osserva una notevole riduzione del numero di grani (Fig. 4b) e una conseguente diminuzione della superficie specifica. Tuttavia, è evidente la presenza di fratture nella superficie che impedisce il blocco dei pori e consente la diffusione della CO_2 all’ interno della particella.

3.1.1 Effetto della velocità di riscaldamento

Gli esperimenti mostrati in Fig. 2 sono stati effettuati ad una stessa velocità di riscaldamento di $10^\circ C/min$. Al fine di valutare l’influenza della velocità di riscaldamento sull’ assorbimento di CO_2 , sono stati studiati quattro programmi di riscaldamento:

- tutti i cicli di calcinazione/carbonatazione a $10^\circ C/min$;
- tutti i cicli a $100^\circ C/min$;
- pretrattamento a $10^\circ C/min$ e successivi cicli a $100^\circ C/min$;
- pretrattamento a $100^\circ C/min$ e successivi cicli a $10^\circ C/min$.

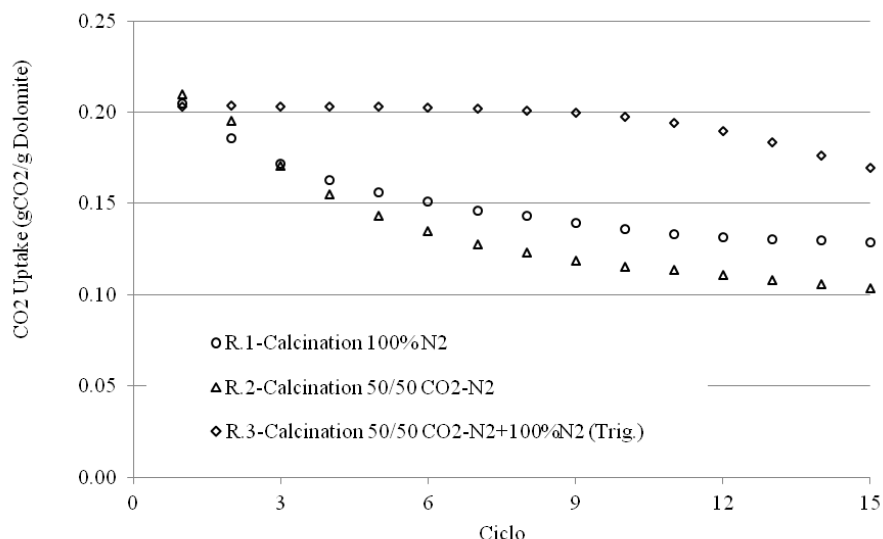


Figura 2 Assorbimento della CO_2 (CO_2 uptake) con diversi metodi di calcinazione (velocità di riscaldamento $10^\circ C/min$)

La Fig. 3 mostra gli effetti della velocità di riscaldamento sulla capacità di cattura della CO_2 . La più alta capacità sorbente di CO_2 corrisponde al caso in cui tutti i cicli sono stati condotti a $10^\circ C/min$, e aumenta a tassi di riscaldamento più elevati. Infatti nei casi in cui tutti i cicli hanno avuto luogo a $100^\circ C/min$, è stato osservato un assorbimento costante per 4 cicli, con una capacità iniziale superiore ai casi con velocità di

riscaldamento inferiore, seguito da un forte decadimento nei cicli successivi. Per i casi di combinazione 10 e 100°C/min, questo comportamento è stato osservato per i primi sei cicli, indipendentemente dal fatto che nel primo ciclo la calcinazione fosse a 100°C/min (con conseguente calcinazione a 10°C/min), o se la prima calcinazione fosse a 10°C/min e quelle successive a 100°C/min. Quindi, si può ipotizzare che basse velocità di riscaldamento stabilizzano i grani prodotti durante la calcinazione ‘triggered’, aumentando il numero di cicli in cui la capacità sorbente di CO₂ è costante (vedi Riga 3 nelle figg. 2 e 3).

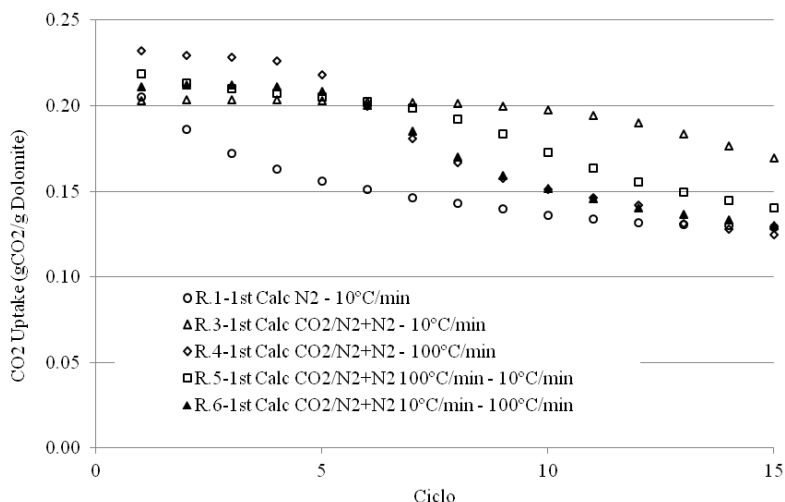


Figura 3 Assorbimento della CO₂ a diverse velocità di riscaldamento

3.1.2 Effetto del tempo di carbonatazione

La dolomite sottoposta a processi di lunga carbonatazione o lunga calcinazione dimostra una riduzione sia della superficie specifica che della reattività. Al contrario, come la Fig. 6 mostra il campione prodotto da calcinazione ‘triggered’ ha una maggiore capacità di assorbimento di CO₂ e risulta costante nei primi cicli se la carbonatazione dura 30 min invece di 2 min. Inoltre, si osserva una riduzione del numero di cicli con prestazioni costanti (da 4 a 2 cicli).

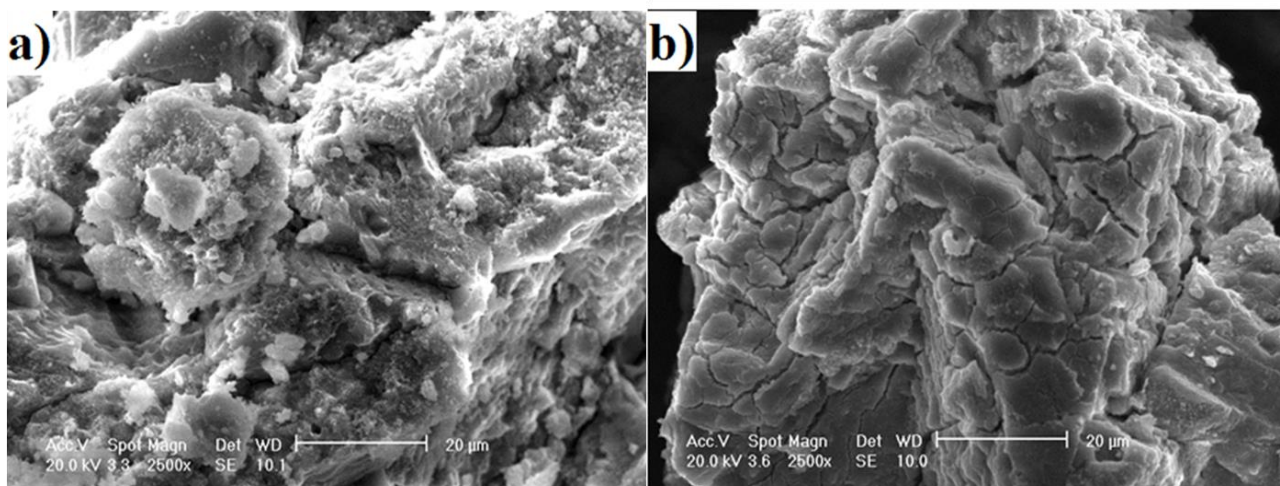


Figura 4 Immagini SEM di dolomite calcinata in atmosfera di N₂: a) dopo la prima calcinazione e b) dopo 20 cicli (sotto 14% v/v CO₂ in carbonatazione)

3.1.3 Effetto della condizione di rigenerazione

Per studiare l' effetto della composizione dell'atmosfera sul sorbente pretrattato, sia con processo ‘single-step’ (sotto condizioni di rigenerazione ‘mild’ 100% N₂ e condizioni severe 50/50 CO₂/N₂ v/v%) sia con calcinazione ‘triggered’, i campioni sono stati sottoposti a successivi cicli di cattura della CO₂ per 150 cicli, in modo da ottenere i valori della capacità residua minima di cattura [37]. I campioni pretrattati a single-step sono stati rigenerati in condizioni mild per tutti i 150 cicli (Riga 8). Analogamente, i campioni stadio pretrattati in condizioni severe (CO₂/N₂ 50/50 %v/v) sono stati esposti a condizioni severe di rigenerazione (Riga 9). Infine, i campioni prodotti da calcinazione ‘triggered’ sono stati rigenerati sia in condizioni mild

(Riga 10) che in condizioni severe (Riga 11). La Fig. 7 mostra come la dolomite da calcinazione triggered presenta una capacità di cattura della CO₂ superiore rispetto a quella nei campioni calcinati a stadio single-step, indipendentemente dalla condizione di rigenerazione nei cicli seguenti di cattura.

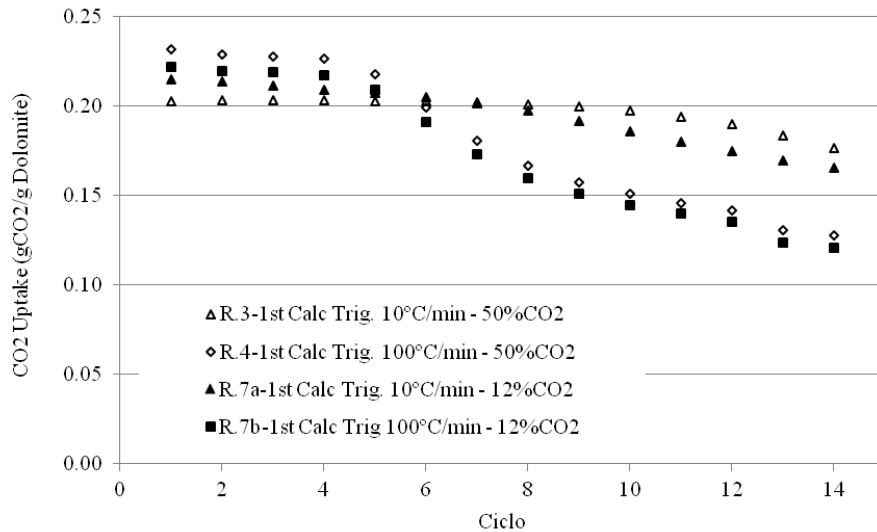


Figura 5 Assorbimento della CO₂ da dolomite prodotta da calcinazione triggered sottoposta a diverse velocità di riscaldamento e diverse concentrazioni della CO₂ in fase di carbonatazione

Nelle condizioni considerate, quindi, il pretrattamento triggered genera un materiale sorbente che mostra un aumento relativo del 12,3% nell' assorbimento di CO₂ rispetto alla rigenerazione mild single-step (Riga 10 rispetto alla Riga 8), e un 24,5% quando la rigenerazione è condotta in condizioni severe (Riga 11 rispetto alla Riga 9). Inoltre, è interessante notare che il sorbente da calcinazione triggered mostra una maggiore capacità di assorbimento di CO₂ per i primi 100 cicli quando è rigenerato in condizioni severe rispetto a quello rigenerato in condizioni mild (6,8%) [43].

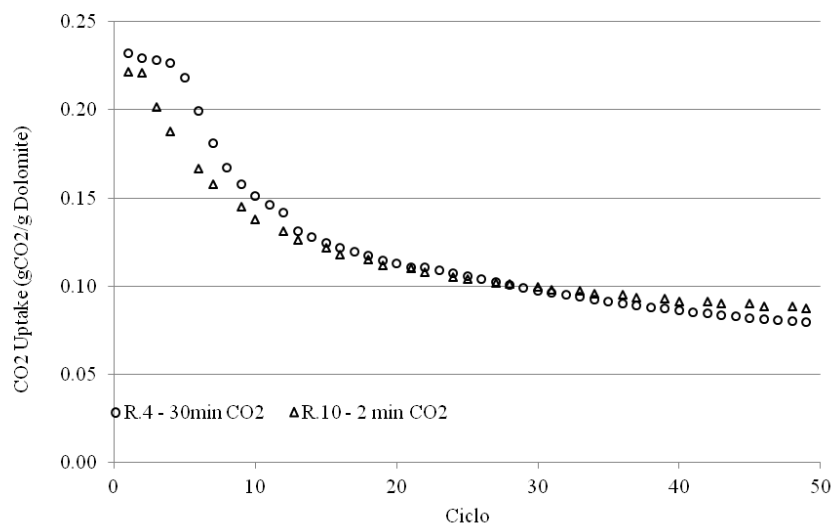


Figura 6 Prestazioni del materiale sottoposto a calcinazione triggered con una velocità di riscaldamento di 100 °C/min e per differenti tempi di reazione

3.2 Combinazione di pretrattamenti

In letteratura, la carbonatazione prolungata (72 h) è stata dimostrata essere un buon metodo per rigenerare la dolomite esausta [8]. In questa annualità si è cercato di utilizzare, invece, questo processo come possibile metodo per pretrattare il sorbente solido. Quindi i campioni sottoposti a single-step in condizioni mild e quelli sottoposti a calcinazione triggered sono stati pre-carbonati per tempi più lunghi: da due ore (Righe 12 e 13, rispettivamente) a 72 (Righe 14 e 15), con lo scopo di valutare l'effetto combinato

della lunga carbonatazione calcinazione con i pretrattamenti fin qui studiati. Come mostrato in Fig. 8a, i campioni calcinati a single-step mostrano un lieve aumento della capacità di cattura (Righe 12 e 14), che è congruente con i dati di letteratura [8]. Tuttavia, questo effetto non è presente nei campioni da calcinazione triggered, che mostrano, invece, una diminuzione nelle prestazioni se sottoposto a lunghi tempi di carbonatazione (vedi Fig. 8b) se confrontati con i campioni a single-step in condizioni mild. Tuttavia, i campioni pretrattati con calcinazione triggered si comportano analogamente, indipendentemente dal processo di pre-carbonatazione.

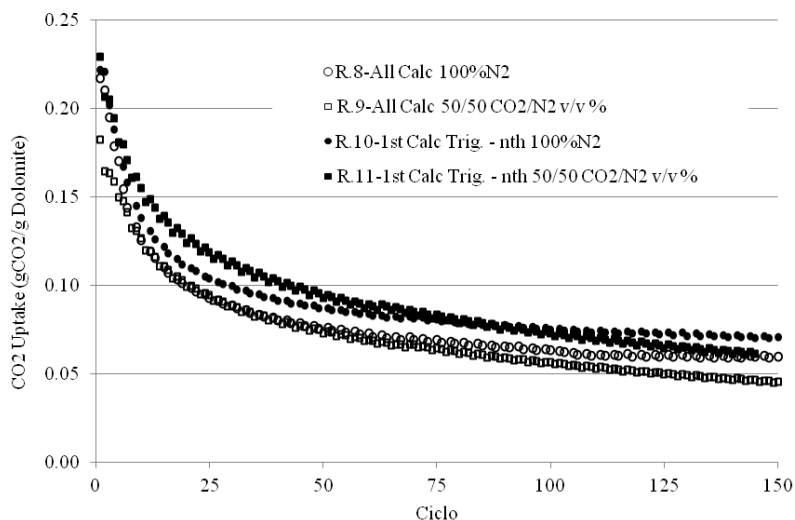


Figura 7 Prestazioni della dolomite pretrattata e sottoposta a differenti concentrazioni di CO₂ durante la fase di carbonatazione

Sia i materiali sottoposti a lunga pre-carbonatazione (2 e 72 ore, Righe 13 e 15, Fig. 8a) e il campione 30-min mostrano un simile valore nella capacità di cattura della CO₂ nei primi cinque cicli e simili curve di decadimento asintotico (con paragonabile capacità residua di cattura della CO₂). Quindi, possiamo dedurre che la struttura generata mediante calcinazione triggered non necessita di un tempo di pre-carbonatazione per essere stabilizzata. Diversi autori riportano la riduzione della capacità di cattura della CO₂ che il calcare subisce quando viene aumentato il tempo della prima calcinazione [11,20,46]. Tuttavia, negli esperimenti effettuati in questo lavoro, questo effetto non è stato osservato nella calcinazione triggered (aumentando il tempo di calcinazione da 5 a 90 min). Questa evidenza sperimentale suggerisce che la struttura formata durante la il pretrattamento triggered è probabilmente stabile e ricca di pori relativamente grandi (diametro \geq 220-350 nm), più resistenti alla sinterizzazione e alla chiusura rispetto a quelli di dimensioni inferiori (diametro $<$ 220nm). Questi pori potrebbero ridurre il loro diametro durante i cicli a causa di fratture e formazioni di canali attraverso la microstruttura, aumentando il numero di pori più piccoli (\leq 220 nm) [39]. E' probabile, quindi, che fenomeni competitivi interagiscano durante i primi cicli (formazione di fratture e sinterizzazione), che spiegherebbe la capacità di cattura costante, che il materiale sottoposto a trattamento triggered mostra nei primi cicli di calcinazione/carbonatazione. In letteratura [19] è stato studiato l'effetto della calcinazione prolungata su sorbenti a partire da CaCO₃. E' stato osservato che la calcinazione ad alta temperatura (1000-1100°C) per lungo tempo (6-48 h) modifica la struttura assorbente, producendo uno scheletro poroso stabile che aumenta la conversione assorbente con i cicli. Tuttavia, questo effetto è stato poco studiato nelle dolomiti. In questo rapporto, sono stati effettuati sei esperimenti per valutare gli effetti che la calcinazione prolungata a single-step in atmosfera di N₂ e quella triggered hanno sulla capacità sorbente e sulla struttura del materiale. (Righe 20, 22 e 24 per la singola calcinazione mild e Righe 21, 23 e 25 per la calcinazione triggered a 900, 1000 e 1100°C per 6 h). I campioni sottoposti al primo pretrattamento non hanno portato ad un aumento di assorbimento di CO₂ con i cicli (self-activation), ed è stata osservata una riduzione nella capacità di cattura (Fig. 10).

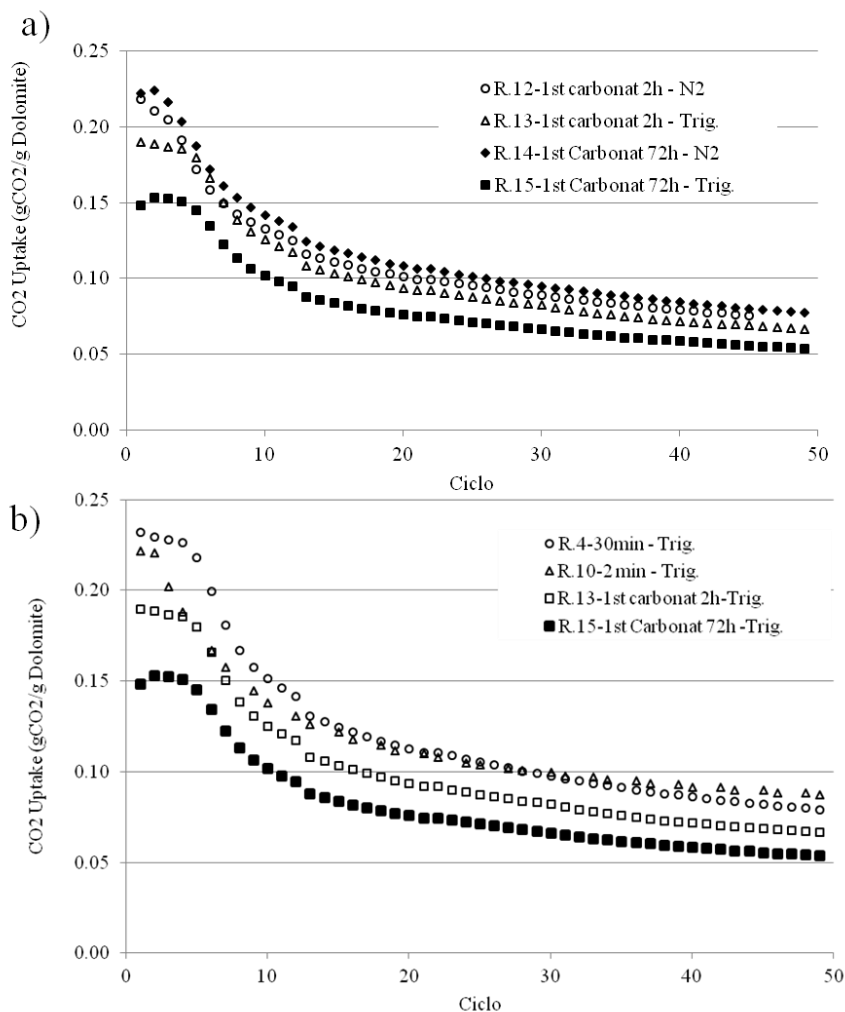


Figura 8 Combinazione di diversi pretrattamenti a) Carbonatazione prolungata con pretrattamento single-step e triggered b) confronto delle prestazioni di materiale prodotto da calcinazione triggered al variare del tempo di carbonatazione

Questo effetto è coerente con il modello comune di sinterizzazione, in cui la porosità dei grani diminuisce con l'esposizione prolungata a temperature elevate [47]. Nel caso della dolomite da calcinazione triggered per 6 h, la capacità di cattura diminuisce del 11%, 8% e 18%, rispettivamente a 900, 1000 e 1100°C (Righe 21, 23 e 25 rispetto alla Riga 10). Nei casi a 900 e 1000°C durante i primi 6 cicli, la portata di CO₂ rimane costante. Tuttavia, per il caso di calcinazione a 1100°C, il decadimento delle prestazioni inizia al terzo ciclo, a causa di un forte effetto di sinterizzazione. Si può concludere che la calcinazione prolungata come pretrattamento termico non è efficace per aumentare la capacità di cattura nei casi analizzati (single-step o calcinazione triggered). Questo comportamento può essere spiegato con la presenza di MgO, che crea una struttura più porosa nella dolomite rispetto al calcare, e allo stesso tempo più suscettibile alla sinterizzazione. Al fine di verificare l'effetto della calcinazione triggered, sono stati effettuati due ulteriori campagne sperimentali. In una serie di esperimenti, è stata effettuata la calcinazione triggered per tutti i cicli in TGA (Riga 26). Nell'altra prova, la calcinazione triggered è stata utilizzata come processo di rigenerazione ogni 5 cicli (4 calcinazione mild in N₂ + 1 calcinazione triggered, Riga 19), come suggerito da altri studi di rigenerazione [23,24,48]. La Fig. 11 mostra che, ogni 5 cicli, quando la calcinazione triggered è usata come rigenerazione, porta ad un aumento della capacità sorbente, ma decade fortemente in quelli successivi. Questo effetto non è osservato nel 5° ciclo, probabilmente perché la sinterizzazione non incide sulla struttura interna formata nella prima calcinazione innescata; tuttavia, nel caso in cui è effettuata la calcinazione triggered per tutti i cicli, viene osservato un decadimento del 21% nelle prestazioni globali, rispetto al caso in cui viene applicato solamente come pretrattamento.

3.3 Stima dei parametri cinetici e della superficie specifica

Per corroborare la teoria della formazione di una struttura stabile, è stato applicato un metodo indiretto per ottenere la superficie specifica del materiale in esame. Bisogna notare che, durante l'assorbimento di CO₂, il materiale mostra una rapida conversione iniziale seguita da una seconda fase più lenta.

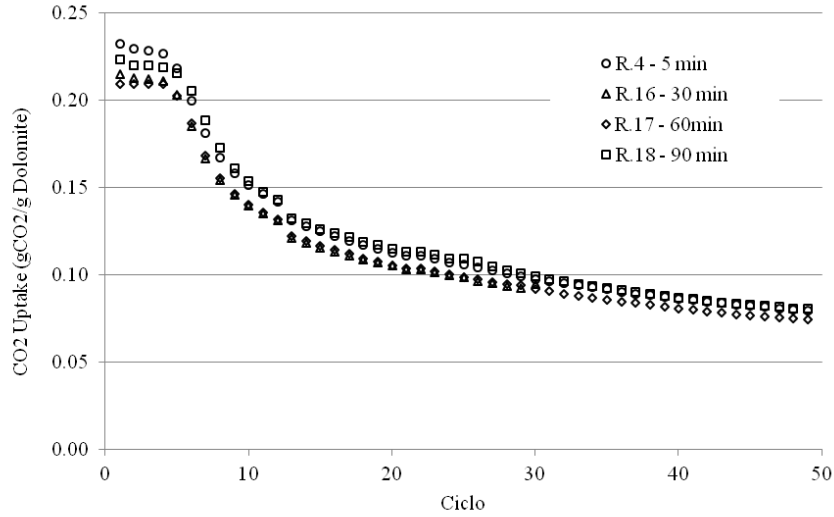


Figura 9 Assorbimento della CO2 da dolomite sottoposta a pretrattamento triggered con diversi tempi di calcinazione iniziale

Durante il primo periodo, la reazione è controllata dalla cinetica chimica e tutte le resistenze diffusionali possono essere considerate trascurabili. Nella seconda fase, invece, la formazione di uno strato di carbonato di calcio attorno ai grani di CaO inibisce il contatto tra il reagente solido (CaO) ed il gas (CO₂) nel volume dei pori, riducendo la velocità di reazione fino a quando si raggiunge un plateau [49,50] nella conversione. Questo comportamento è rappresentato in Fig. 12. La pendenza massima della curva definisce la velocità di reazione sotto controllo cinetico, secondo [52]:

$$\frac{dX}{dt} = 3r_0(1 - X)^{2/3} \quad (\text{Eq. 4})$$

Dove X è la conversione di CaO e r₀ la velocità di reazione di cattura di CO₂. In forma integrale questa si scrive:

$$[1 - (1 - X)^{1/3} = r_0 t] \quad (\text{Eq. 5})$$

L' Eq. (5) mostra che, quando la reazione è sotto controllo cinetico, il grafico del primo membro rispetto al tempo t è una linea retta la cui pendenza è r₀ [53], come mostrato in Fig. 13. Questa misura è stato ripetuta per i test più rappresentativi (cicli 1, 5, 10, 25 e 50). Secondo quanto riportato in [53], nelle condizioni sperimentali qui studiate (P CO₂ - XCO_{2,eq} > 8 kPa → ordine di reazione = 0) i parametri cinetici per la dolomite sono k₀ = 1.04.10⁻³ mol/m²s, E = 24 ± 6 kJ/mol, e:

$$\ln(r_0) = \ln(56 k_0 S_0 / 3) - E / RT \quad (\text{Eq. 6})$$

Inserendo i parametri cinetici nelle eq. (5) e (6), può essere ottenuto il valore iniziale della superficie specifica S₀ all'inizio di ogni ciclo. Per il primo ciclo riportato in Riga 1 in tabella 1, è stato applicato il metodo BET per valutare il valore della superficie specifica che è risultato essere S₀ = 18,7 m²/g. Combinando questo valore con esperimenti TGA e fissando k₀, è possibile ottenere il valore dell'energia di attivazione E = 24.77 kJ/mol. Questo valore di E corrisponde a quello proposto da Sun et al. [53] ed è stato utilizzato nel resto di questo lavoro. Una volta, valutata in prima approssimazione il valore dell'energia di

attivazione, la parte rimanente del rapporto viene focalizzato sulla evoluzione della superficie specifica e sulla distribuzione della porosità. La porosità del materiale sorbente è influenzata principalmente dal:(1) velocità di riscaldamento (2) velocità di sinterizzazione, che è una funzione della composizione e dalla temperatura del gas che avvolge la particella sorbente [54]. La Tabella 3 mostra i valori di area superficiale per gli esperimenti più rappresentativi che sono stati effettuati. I valori ottenuti mostrano una buona sovrapposizione con i dati della letteratura [53,59,60]. Durante il test R.1, il campione mostra un decadimento della sua capacità di assorbimento di CO₂ (vedi Fig. 2), mentre la sua superficie specifica aumenta con i cicli.

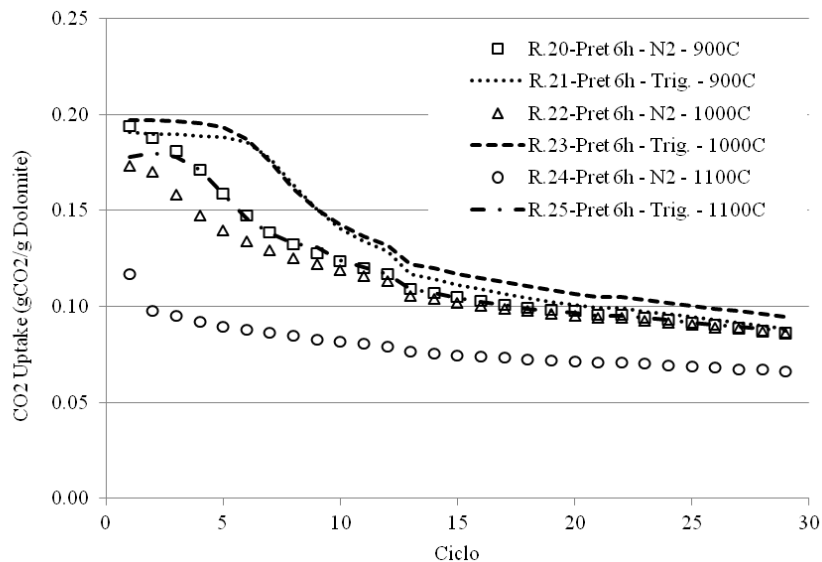


Figura 10 Prestazione del materiale sottoposto a calcinazione triggered con diversi valori di tempi di calcinazione e temperatura

Questo fenomeno potrebbe essere spiegato dall'aumento della tortuosità dei grani durante il test sperimentale con conseguente diminuzione delle resistenze diffusionali in tutto il volume dei grani. Nel caso 3, il materiale sottoposto a calcinazione triggered, la superficie specifica mostra un comportamento molto simile a quello del materiale sottoposto a single-step in N₂ (run R.1), ma la capacità di cattura della CO₂ rimane costante con i cicli. Si deduce, così, che nel materiale pretrattato mediante la calcinazione triggered probabilmente potrebbe verificarsi una riduzione della tortuosità dei pori rispetto al materiale rigenerato sotto condizioni mild (R.1). L' aumento della superficie scompare con i cicli quando la velocità di riscaldamento viene aumentata da 10°C/min (percorsi R.1 e R.3) fino a 100°C/min.

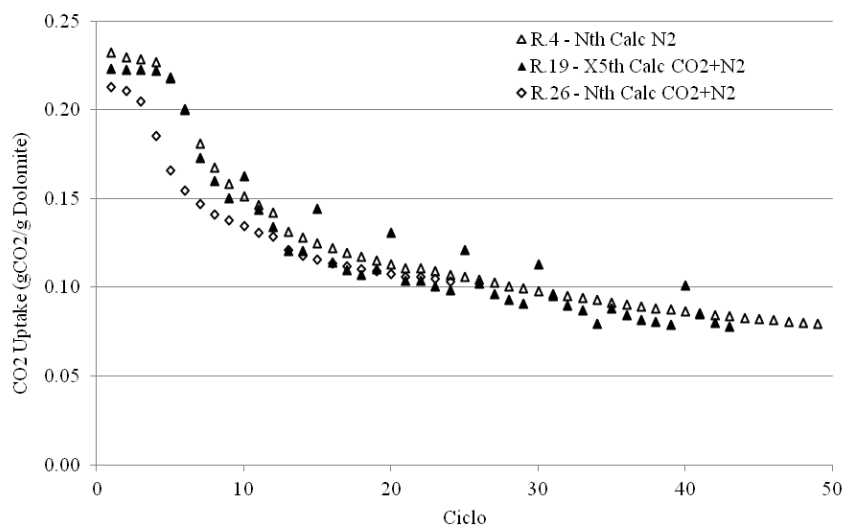


Figura 11 Prestazione del materiale sottoposto a calcinazione triggered periodica

Pertanto, è possibile supporre che le velocità di riscaldamento più basse aumentano la stabilità interna dei grani. I sorbenti solidi pretrattati con calcinazione triggered, infatti, mostrano una prestazione costante per un certo numero iniziale di cicli rispetto allo stesso materiale sottoposto di velocità di riscaldamento superiori.

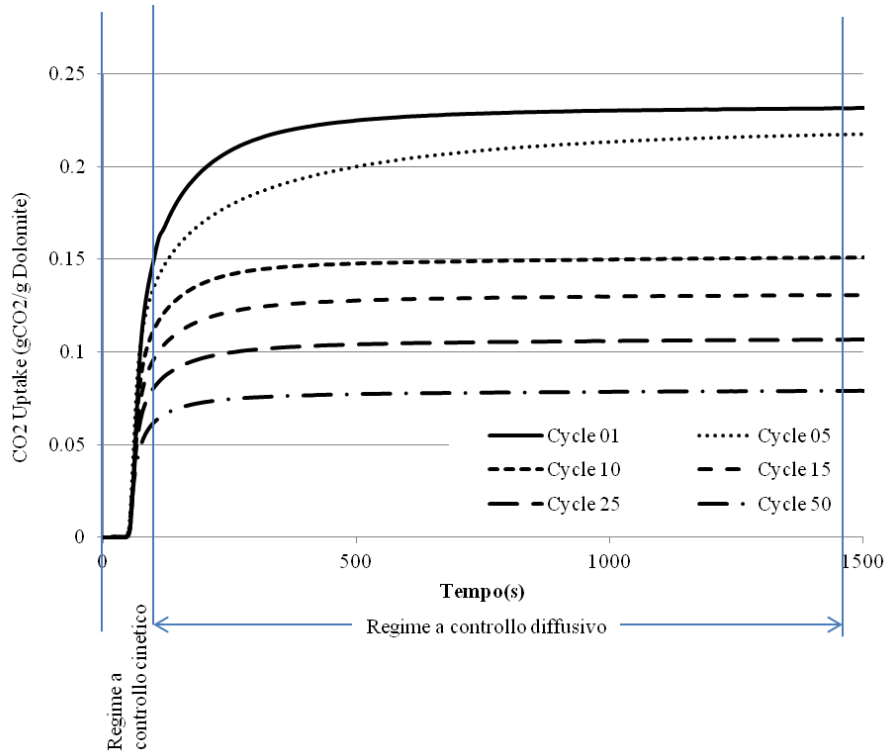


Figura 12 Curve TGA a diverso numero di cicli: periodo controllato dalla cinetica e periodo controllato dalla diffusione

Nella maggior parte dei casi si osserva che, nelle stesse condizioni, il decadimento della superficie specifica *S* con i cicli è più rapido nei materiali sottoposti a single-step in N₂ rispetto al materiale pretrattato con calcinazione triggered. Come è stato visto precedentemente, è stato registrato un decadimento delle prestazioni del materiale nei casi di calcinazione triggered periodica lungo i test sperimentali, (Riga 26) e ogni 5 cicli (Riga 19).

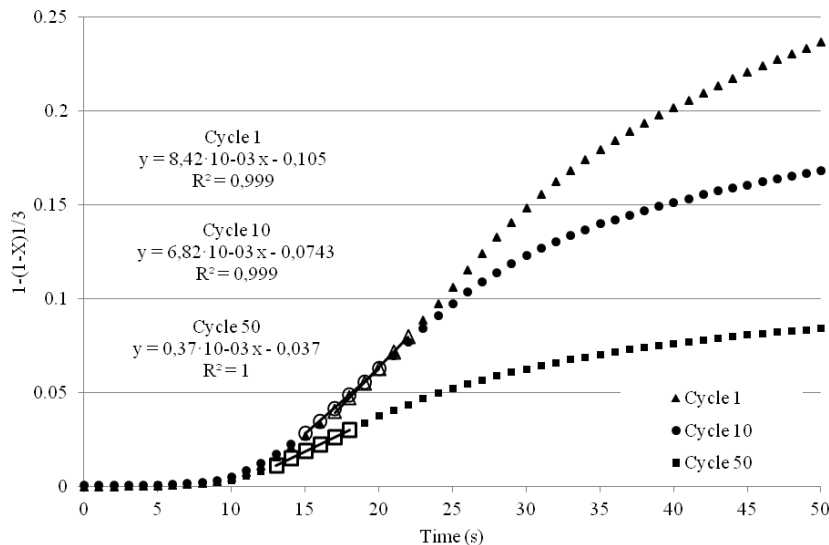


Figura 13 valutazione del flessio per il 1°, 10° e 50° ciclo per il Run 4

Tra tutte le condizioni sperimentali studiate, il materiale inizialmente sottoposto a triggered calcination ha dimostrato le migliori prestazioni. Ciò è dovuto al fatto che il decadimento della superficie specifica con i cicli è più marcata se la calcinazione triggered è applicata su dolomite calcinata anziché sul sorbente tal quale. Se la calcinazione triggered viene utilizzato sequenzialmente ogni 5 cicli (come mostrato in Tabella 4), si osserva un aumento del rendimento di cattura di CO₂ nel ciclo di rigenerazione. Tuttavia, nei cicli successivi c'è una diminuzione della superficie specifica e delle prestazioni del materiale.

4 Conclusioni

In questo lavoro è stata presentato l'effetto di diversi pretrattamenti termici sulla capacità di assorbimento di CO₂ della dolomite in diverse condizioni. È stato osservato che la prima calcinazione influenza fortemente il comportamento delle prestazioni di del sorbente naturale analizzato. La dolomite pretrattata mediante calcinazione triggered presenta una capacità di cattura migliore rispetto allo stesso materiale pretrattato in single step in atmosfera di N₂ o di CO₂, probabilmente a causa dei cambiamenti strutturali nel reticolo del materiale sorbente. Campioni da calcinazione triggered mostrano una porosità stabile durante i primi cicli in prove sperimentali condotte in TGA, mostrando prestazioni migliori rispetto ad altri campioni pretrattati a stadio single-step in cui la capacità di cattura di CO₂ e la porosità diminuiscono con i cicli. E' stato, inoltre, studiato l'effetto di diverse variabili (quali la concentrazione di CO₂ durante la carbonatazione, la velocità di riscaldamento, il tempo di calcinazione e di carbonatazione). Inoltre, alcuni pretrattamenti sono stati combinati con la calcinazione triggered, producendo una riduzione di assorbimento di CO₂, a causa di cambiamenti della struttura interna. Il miglior risultato, è stato ottenuto dal campione sottoposto a calcinazione triggered con successive calcinazioni brevi condotte in condizioni severe e tempi di carbonatazione moderati (30 min), senza altri ulteriore trattamenti termici (Riga 3: condizioni di precombustione). Si propone in tal modo questo metodo semplice pretrattamento che permette un aumento delle prestazioni del materiale anche in condizioni di post combustione (Run 7.a).

5 Riferimenti bibliografici

- [1] T.A. Napp, A. Gambhir, T.P. Hills, N. Florin, P.S. Fennell, A review of the technologies, economics and policy instruments for decarbonising energy-intensive manufacturing industries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (2014) 616-640.
- [2] L.M. Romeo, D. Catalina, P. Lisbona, Y. Lara, A. Martínez, Reduction of greenhouse gas emissions by integration of cement plants, power plants, and CO₂ capture systems, *Greenhouse Gases: Science and Technology* 1 (2011) 72-82.
- [3] J. Blamey, E.J. Anthony, J. Wang, P.S. Fennell, The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture, *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 260-279.
- [4] H. Gupta, L.S. Fan, Carbonation-calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 4035-4042.
- [5] B.R. Stanmore, P. Gilot, Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration, *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1707-1743.
- [6] J.C. Abanades, The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃, *Chemical Engineering Journal* 90 (2002) 303-306.
- [7] S. Stendardo, P.U. Foscolo, Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas–solid reaction within the grains of a particulate sorbent, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 2343-2352.
- [8] 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.
- [9] A. Coppola, F. Scala, P. Salatino, F. Montagnaro, Fluidized bed calcium looping cycles for CO₂ capture under oxy-firing calcination conditions: Part 2. Assessment of dolomite vs. limestone, *Chemical Engineering Journal* 231 (2013) 544-549.

- [10] A. Coppola, F. Scala, G. Itskos, P. Grammelis, H. Pawlak-Kruczek, S.K. Antiohos, P. Salatino, F. Montagnaro, Performance of natural sorbents during calcium looping cycles: A comparison between fluidized bed and thermo-gravimetric tests, *Energy and Fuels* 27 (2013) 6048-6054.
- [11] G.S. Grasa, J.C. Abanades, CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 8846-8851.
- [12] B. Arias, M.E. Diego, J.C. Abanades, M. Lorenzo, L. Diaz, D. Martínez, J. Alvarez, A. Sánchez-Biezma, Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7MWth calcium looping pilot, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 18 (2013) 237-245.
- [13] R. Pacciani, C.R. Müller, J.F. Davidson, J.S. Dennis, A.N. Hayhurst, Synthetic Ca-based solid sorbents suitable for capturing CO₂ in a fluidized bed, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 86 (2008) 356-366.
- [14] C.S. Martavaltzi, A.A. Lemonidou, Parametric study of the CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ synthesis with respect to high CO₂ sorption capacity and stability on multicycle operation, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 9537-9543.
- [15] 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, *Applied Energy* 87 (2010) 1453-1458.
- [16] A. Zhenissova, F. Micheli, L. Rossi, S. Stendardo, P.U. Foscolo, K. Gallucci, Experimental evaluation of Mg- and Ca-based synthetic sorbents for CO₂ capture, *Chemical Engineering Research and Design* 92 (2014) 727-740.
- [17] M.B.I. Chowdhury, M.R. Quddus, H.I. deLasa, CO₂ capture with a novel solid fluidizable sorbent: Thermodynamics and Temperature Programmed Carbonation–Decarbonation, *Chemical Engineering Journal* 232 (2013) 139-148.
- [18] O.-a. Jaiboon, B. Chalermsoinsuwan, L. Mekasut, P. Piumsomboon, Effect of flow patterns/regimes on CO₂ capture using K₂CO₃ solid sorbent in fluidized bed/circulating fluidized bed, *Chemical Engineering Journal* 219 (2013) 262-272.
- [19] V. Manovic, E.J. Anthony, Thermal Activation of CaO-Based Sorbent and Self-Reactivation during CO₂ Capture Looping Cycles, *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 4170-4174.
- [20] A.I. Lysikov, A.N. Salanov, A.G. Okunev, Change of CO₂ Carrying Capacity of CaO in Isothermal Recarbonation–Decomposition Cycles, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 4633-4638.
- [21] V. Manovic, E.J. Anthony, Lime-Based Sorbents for High-Temperature CO₂ Capture—A Review of Sorbent Modification Methods, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 7 (2010) 3129-3140.
- [22] A. Silaban, D.P. Harrison, High temperature capture of carbon dioxide: characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO₂(g), *Chemical Engineering Communications* 137 (1995) 177-190.
- [23] V. Manovic, E.J. Anthony, Steam Reactivation of Spent CaO-Based Sorbent for Multiple CO₂ Capture Cycles, *Environmental Science & Technology* 41 (2007) 1420-1425.
- [24] J. Blamey, N.P.M. Paterson, D.R. Dugwell, P. Stevenson, P.S. Fennell, Reactivation of a CaO-based sorbent for CO₂ capture from stationary sources, *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011) 2673-2681.
- [25] B. Arias, G.S. Grasa, M. Alonso, J.C. Abanades, Post-combustion calcium looping process with a highly stable sorbent activity by recarbonation, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 7353-7359.
- [26] B. Arias, G.S. Grasa, J.C. Abanades, Effect of sorbent hydration on the average activity of CaO in a Ca-looping system, *Chemical Engineering Journal* 163 (2010) 324-330.
- [27] J.S. Dennis, R. Pacciani, The rate and extent of uptake of CO₂ by a synthetic, CaO-containing sorbent, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 2147-2157.
- [28] N.H. Florin, J. Blamey, P.S. Fennell, Synthetic CaO-based sorbent for CO₂ capture from large-point sources, *Energy and Fuels* 24 (2010) 4598-4604.
- [29] R.H. Borgwardt, Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 493-500.
- [30] D. Beruto, L. Barco, A.W. Searcy, CO₂-catalyzed surface area and porosity changes in high-surface area CaO aggregates, *J. Am. Cer. Soc.* 67 (1984) 512–515.

- [31] J. Ewing, L. Beruto, A.W. Searcy, The nature of CaO produced by calcite powder decomposition in vacuum and in CO₂, *J. Am. Cer. Soc.* 62 (1975) 580–584.
- [32] J.S. Dennis, A.N. Hayhurst, the effect of CO₂ on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidised beds, *Chemical Engineering Science* 42 (1987) 2361-2372.
- [33] F. García-Labiano, A. Abad, L.F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez, Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations, *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 2381-2393.
- [34] S. Stendardo, L. Di Felice, K. Gallucci, P. Foscolo, CO₂ capture with calcined dolomite: the effect of sorbent particle size, *Biomass Conv. Bioref.* 1 (2011) 149-161.
- [35] M. Alonso, M. Lorenzo, B. González, J.C. Abanades, Precalcination of CaCO₃ as a Method to Stabilize CaO Performance for CO₂ Capture from Combustion Gases, *Energy & Fuels* 25 (2011) 5521-5527.
- [36] P. Lisbona, A. Martínez, Y. Lara, L.M. Romeo, Integration of Carbonate CO₂ Capture Cycle and Coal-Fired Power Plants. A Comparative Study for Different Sorbents, *Energy & Fuels* 24 (2009) 728-736.
- [37] P. Sun, C.J. Lim, J.R. Grace, Cyclic CO₂ capture by limestone-derived sorbent during prolonged calcination/carbonation cycling, *AIChE Journal* 54 (2008) 1668-1677.
- [38] P. Sun, J.R. Grace, C.J. Lim, E.J. Anthony, The effect of CaO sintering on cyclic CO₂ capture in energy systems, *AIChE Journal* 53 (2007) 2432-2442.
- [39] A. Silaban, M. Narcida, D.P. Harrison, Characteristics of the reversible reaction between CO₂(g) and calcined dolomite, *Chemical Engineering Communications* 146 (1996) 149-162.
- [40] L.A. Stanciu, V.Y. Kodash, J.R. Groza, Effects of Heating Rate on Densification and Grain Growth during Field-Assisted Sintering of -Al₂O₃ and MoSi₂ Powders, *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (2001) 2633-2638.
- [41] C.-F. Yan, J.R. Grace, C.J. Lim, Effects of rapid calcination on properties of calcium-based sorbents, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1678-1686.
- [42] R. Barker, The reversibility of the reaction CaCO₃ ⇌ CaO+CO₂, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 23 (1973) 733-742.
- [43] J.M. Valverde, P.E. Sanchez-Jimenez, L.A. Perez-Maqueda, Calcium-looping for post-combustion CO₂ capture. On the adverse effect of sorbent regeneration under CO₂, *Applied Energy* 126 (2014) 161-171.
- [44] S. Stendardo, L.K. Andersen, C. Herce, Self-activation and effect of regeneration conditions in CO₂-carbonate looping with CaO–Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sorbent, *Chemical Engineering Journal* 220 (2013) 383-394.
- [45] A.B. Fuertes, D. Alvarez, F. Rubiera, J.J. Pis, G. MarbÁN, J.M. Palacos, Surface area and pore size changes during sintering of calcium oxide particles, *Chemical Engineering Communications* 109 (1991) 73-88.
- [46] V. Manovic, E.J. Anthony, Parametric Study on the CO₂ Capture Capacity of CaO-Based Sorbents in Looping Cycles, *Energy & Fuels* 22 (2008) 1851-1857.
- [47] R.M. German, *Sintering Theory and Practice*, John Wiley and Sons, New York, 1996.
- [48] G. Grasa, J.C. Abanades, E.J. Anthony, Effect of Partial Carbonation on the Cyclic CaO Carbonation Reaction, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 9090-9096.
- [49] D. Mess, A.F. Sarofim, J.P. Longwell, Product Layer Diffusion during the Reaction of Calcium Oxide with Carbon Dioxide, *Energy & Fuels* 13 (1999) 999-1005.
- [50] S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter, Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction, *AIChE Journal* 29 (1983) 79-86.
- [51] T.F. Anderson, Self-diffusion of carbon and oxygen in calcite by isotope exchange with carbon dioxide, *Journal of Geophysical Research* 74 (1969) 3918-3932.
- [52] J. Szekely, J.W. Evans, H.Y. Sohn, *Gas Solid Reactions*, Academic Press, London, 1976.
- [53] P. Sun, J.R. Grace, C.J. Lim, E.J. Anthony, Determination of intrinsic rate constants of the CaO–CO₂ reaction, *Chemical Engineering Science* 63 (2008) 47-56.
- [54] A. Abad, H₂S removal from gasification derived syngas in pressurized moving fixed bed (in Spanish), Instituto de Carboquímica – CSIC, 2003.
- [55] S.D. Angeli, C.S. Martavaltzi, A.A. Lemonidou, Development of a novel-synthesized Ca-based CO₂ sorbent for multicycle operation: Parametric study of sorption, *Fuel* 127 (2014) 62-69.

- [56] P. Guo, Dependency of Tortuosity and Permeability of Porous Media on Directional Distribution of Pore Voids, *Transp Porous Med* 95 (2012) 285-303.
- [57] M. Matyka, A. Khalili, Z. Koza, Tortuosity-porosity relation in porous media flow, *Physical Review E* 78 (2008) 026306.
- [58] A. Koponen, M. Kataja, J. Timonen, Permeability and effective porosity of porous media, *Physical Review E* 56 (1997) 3319-3325.
- [59] F. Rubiera, A.B. Fuertes, J.J. Pis, V. Artos, G. Marbà, Changes in textural properties of limestone and dolomite during calcination, *Thermochimica Acta* 179 (1991) 125-134.
- [60] S. Scaccia, A. Calabrò, R. Mecozzi, R. Scipioni, Studio del processo di desolforazione e decarbonatazione del gas di sintesi in sorbenti solidi a base di Ca, Report ENEA, RDS/2010/42, 2010.
- [61] J.M. Valverde, A model on the CaO multicyclic conversion in the Ca-looping process, *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 1195-1206.
- [62] V. Manovic, E.J. Anthony, G. Grasa, J.C. Abanades, CO₂ Looping Cycle Performance of a High-Purity Limestone after Thermal Activation/Doping, *Energy & Fuels* 22 (2008) 3258-3264.
- [63] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 42-55.
- [64] W. Liu, H. An, C. Qin, J. Yin, G. Wang, B. Feng, M. Xu, Performance Enhancement of Calcium Oxide Sorbents for Cyclic CO₂ Capture—A Review, *Energy & Fuels* 26 (2012) 2751-2767.
- [65] J. Adánez, A. Cuadrat, A. Abad, P. Gayán, L.F. de Diego, F. García-Labiano, Ilmenite Activation during Consecutive Redox Cycles in Chemical-Looping Combustion, *Energy & Fuels* 24 (2010) 1402-1413.