



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



Ministero delle Attività Economiche

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Caratterizzazione di un sorbente a base di calcio per la cattura
di CO₂ ad alta temperatura

Stendardo S., Andersen LK., Herce C., Calabrò A.

CARATTERIZZAZIONE DI UN SORBENTE A BASE DI CALCIO PER LA CATTURA DI CO₂ AD ALTA TEMPERATURA

Stendardo S.(ENEA), Andersen LK.(European Commission JRC-IE), Herce C. (Fundación CIRCE – Zaragoza), Calabrò A. (ENEA)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO₂

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

Caratterizzazione di un sorbente a base di calcio per la cattura di CO₂ ad alta temperatura

Stendardo S¹, Andersen LK², Herce C^{1,3}, Calabrò A¹

¹ ENEA, Italian National Agency for New Technologies, Energy, and the Sustainable Development
Via Anguillarese, 301, S. Maria di Galeria, 00123, Rome, Italy

² European Commission JRC-IE
Westerduinweg 3, 1755 LE Petten, The Netherlands

³ Chemical Engineering Department, University of L'Aquila
Monteluco di Roio 67040 L'Aquila, Italy

Abstract

In questo lavoro si propone la cattura della CO₂ ad alta temperatura tramite il *carbonate chemical looping* CCL come possibile processo per la decarbonizzazione di syngas. Come possibile accettore della CO₂ sono stati ampiamente studiati sorbenti di origine naturale come la dolomite ed il carbonato di calcio. I principali svantaggi nell'utilizzo di questo tipo di sorbenti nella tecnologia CCL è la diminuzione della capacità sorbente dopo pochi cicli di cattura e rigenerazione del materiale. In questo lavoro vengono presentati alcuni risultati sperimentali di un sorbente sintetico. Il materiale è stato sintetizzato per mezzo della tecnica dell'idrolisi del CaO per generare un sorbente caratterizzato da due diversi contenuti di CaO (fase attiva) 75 e 85 %. La parte rimanente risulta essere la fase inerte costituita da alluminato di calcio che agisce come supporto alla fase attiva. Il materiale è stato testato in un analizzatore termo-gravimetrico. La cattura della CO₂ è stata fatta avvenire a 600 °C in un'atmosfera di 25% CO₂/75% N₂ mentre il processo di rigenerazione avviene alla temperatura di 1000 °C a due diverse condizioni: condizioni 'mild' (rigenerazione in 100% di azoto ad un tasso di riscaldamento di 10 °C/min) e b) condizioni moderatamente severe (regenerazione in presenza di 86% N₂ e 14% CO₂ con tasso di riscaldamento di 100 °C/min). I risultati mostrano un significativo miglioramento nella stabilità della capacità sorbente del materiale sintetizzato se confrontato con dolomite calcinata lungo una serie di cicli di cattura. La capacità sorbente per il materiale con il 75% di CaO raggiunge un massimo di 0.24 g_{CO2}/g_{sorb} al 6° ciclo di cattura e diminuisce a 0.15 g_{CO2}/g_{sorb} al 60° ciclo. Sotto le stesse condizioni, il sorbente di origine naturale raggiunge il massimo della sua capacità sorbente 0.20 g_{CO2}/g_{sorb} durante il primo ciclo diminuendo a 0.11 g_{CO2}/g_{sorb} al 15° ciclo.

Keywords: sorbente solido, carbonate chemical looping, cattura della CO₂.

Introduzione

La produzione di idrogeno da combustibili fossili e biomassa è considerata una priorità nella politica energetica italiana sia a lungo che a medio termine. La cattura e lo stoccaggio della CO₂ è uno dei principali obiettivi nella linea di ricerca "Nuove tecnologie per la gestione e la generazione di energia". Al fine di promuovere iniziative di ricerche e sviluppo nella cattura e stoccaggio della CO₂, ENEA partecipa al CSLF (Carbon Sequestration Leadership Forum),

ed altre iniziative internazionali per lo sviluppo di tecnologie CCS (piattaforme ZEP ed EERA).

Gli scenari futuri prevedono per la generazione di energia elettrica un aumento del carbone e della biomassa, grazie al loro ampia disponibilità e alla sicurezza di approvvigionamento. La gassificazione del carbone e della biomassa è un processo termo-chimico per la produzione di gas sintetico che può essere integrato con la cattura della CO₂ per la generazione di energia elettrica decarbonizzata, idrogeno e/o combustibili liquidi e gassosi. Nella generazione di energia elettrica il syngas può essere convertito in idrogeno per mezzo della reazione di CO water gas shift reaction WGS seguita dalla rimozione di CO₂; in tal modo l'idrogeno così prodotto viene alimentato alla turbina. La reazione di WGS, quindi, apre buone possibilità per la cattura della CO₂ in regime di pre-combustione dove la decarbonizzazione, avvenendo a monte dell'isola di potenza, verrà attuata su un minore volume di gas. Tuttavia le convenzionali tecnologie di cattura della CO₂ lavorando a bassa temperatura (40-60 °C) penalizzano significativamente il rendimento dell'intero impianto di potenza [1,2]. Per questo motivo, il processo CCL con sorbenti solido viene studiata come una tecnologia promettente per la cattura della CO₂. Studi sia sperimentali che modellistici hanno dimostrato come questa tecnologia se confrontata con le tecnologie convenzionali (e.g. scrubbing con ammine) mostra un più basso impatto alle prestazioni del impianto di potenza.

ENEA porta avanti indagini sperimentali e modellistici, sia a scala di laboratorio che pilota, nel campo della cattura di CO₂ attraverso sorbenti solidi. Nella cornice dell'accordo di programma quadro si sta costruendo nel centro ricerche Casaccia, un impianto pilota per lo sviluppo della tecnologia di gassificazione del carbone con cattura della CO₂ in un reattore di carbonatazione. In questo reattore, concepito come un letto fluido di particelle di sorbente e catalizzatore del SMR, avviene un CCL a 600 °C.

Per poter realizzare tale CCL il sorbente ideale di CO₂ deve avere una capacità sorbente il più possibile vicino alla teorica possibile con una cinetica veloce di carbonatazione-calcinazione. Inoltre il materiale sorbente deve mantenere una buona stabilità chimica e meccanica quando sottoposto a cattura di CO₂ multi-ciclica. È difficile che un sorbente mostri tutte queste caratteristiche dato che da studi sperimentali, sorbenti a base di calcio non raggiungono mai la capacità massima teorica a causa dell'occlusione dei pori della particella sorbente. In più si è osservato che durante una serie di cicli di cattura CO₂ e rigenerazione del sorbente la capacità sorbente diminuisce causato dalla sinterizzazione dei grani della particella [3-7]. In questo lavoro vengono presentati alcuni risultati sperimentali ottenuti in TGA (analizzatore termo-gravimetrico) su un materiale sorbente sintetizzato attraverso un processo di idrolisi del CaO. Il materiale risulta essere composto da una fase attiva (CaO) dispersa su un supporto di alluminato di calcio (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) [8,9]. I risultati ottenuti con il sorbente sintetico sono stati quindi confrontati con quelli di una dolomite calcinata focalizzandosi, principalmente, sulla capacità sorbente e la stabilità dei materiali studiati.

Sintesi del sorbente solido

La sintesi del sorbente è stata ottenuta seguendo le indicazioni riportate in [8]. Sono stati impiegati, ossido di calcio polverizzato (circa 99.8 % dopo la calcinazione) e nitrato di alluminio Al(NO₃)₃·9H₂O (> 98%). Un metodo ad umido ha assicurato un mescolamento intimo tra i materiali di partenza: L'ossido di calcio è stato calcinato a 900 °C per 2 ore in presenza di aria per rimuovere l'umidità presente e decomporr eventuali presenze di CaCO₃ in CaO. Le quantità di CaO e nitrato di alluminio sono stati scelti in maniera tale da avere un rapporto in massa tra fase attiva e legante di 75:25 e 85:15. I due composti di partenza sono stati aggiunti in acqua e la soluzione così ottenuta agitata a 70 °C alla velocità di 700 rpm. La

pasta ottenuta è stata essiccata a 120 °C per 18 ore ottenendo, in tal modo una sottile lamina di materiale. Per ottenere il legante $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ il materiale essiccato è stato macinato e calcinato a 850 °C. Prima di raggiungere la temperatura di formazione dell'alluminato di calcio, il materiale è stato mantenuto a 500 °C per 180 minuti per far evaporare l'ossido nitrico e produrre, in maniera controllata, Al_2O_3 .

Dopo aver portato a temperatura ambiente, il materiale viene macinato in un mortaio, con la possibilità di poter aggiungere acqua) e scaldato a 850 °C per 90 minuti facendo così reagire Al_2O_3 con CaO formando $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Questa reazione solido-solido richiederebbe alcune ore per poter essere portata a termine. La velocità di questa reazione può essere migliorata con una seconda macinatura che consente di aumentare la superficie specifica e portare a contatto materiale non reagito. La sua velocità può essere migliorata. Una volta conclusa la calcinazione finale, il materiale di sintesi viene raffreddato a temperatura ambiente macinato e vagliato. Le particelle utilizzate in questo studio hanno il diametro compreso tra 180 to 500 μm .

Caratterizzazione del materiale sorbente

È stata analizzata la reattività e la capacità sorbente del materiale lungo una serie di cicli di cattura e rigenerazione in un analizzatore termo-gravimetrico GC-10 Mettler-Toledo. Questa macchina può misurare variazione di massa di campioni solidi posizionati all'interno di una fornace controllandone la temperatura e l'atmosfera presente. La procedura sperimentale seguita per studiare un CCL consiste di tre passi (vedi Fig. 1):

1) Fase di calcinazione. In questa fase il campione viene portato a 1000 °C con una velocità di riscaldamento di 100 °C/min (massimo valore sopportabile dall'apparato sperimentale). Una miscela gassosa composta di 84% v/v azoto e 16% anidride carbonica fluisce all'interno della camera di reazione. Durante questa, dopo un picco mostrato dalla massa di campione (dovuta alla presenza di CO_2), il carbonato di calcio si decompone in CaO . Il campione viene lasciato per 15 minuti a 1000 °C;

2) Fase di raffreddamento e carbonatazione. Conclusa la fase di calcinazione, la temperatura viene diminuita fino a raggiungere il valore di 600 °C adeguato per la reazione di carbonatazione. L'atmosfera continua ad essere composta per l'84% v/v di azoto e per il 16% anidride carbonica. Come si può vedere in Fig 1, appena la temperatura scende al di sotto di 700-750 °C la CO_2 inizia a reagire con il CaO per formare CaCO_3 ;

3) Carbonatazione isoterma. Una volta completata la fase di raffreddamento, la temperatura rimane costante ed il valore di 600 °C rimane, se non diversamente specificato, per 20 minuti.

Queste tre fasi sono mostrate nelle curve TG in Fig. 1. Come si può vedere, durante il periodo iniziale di riscaldamento il sorbente aumenta la propria massa a causa della presenza di CO_2 nell'atmosfera (16% CO_2 , 84% N_2). Per entrambi i sorbenti è stato osservato alla temperatura di 850 – 900 °C una rapida diminuzione della massa dovuta alla calcinazione dove il CaCO_3 si converte in CaO e la CO_2 è rilasciata in atmosfera.

La Fig 1 mostra anche una differenza nella cinetica di cattura tra la dolomite e il materiale sintetico $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$: La dolomite calcinata raggiunge un plateau molto velocemente mentre l'aumento in peso del $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ è molto più lento e non raggiunge alcun plateau.

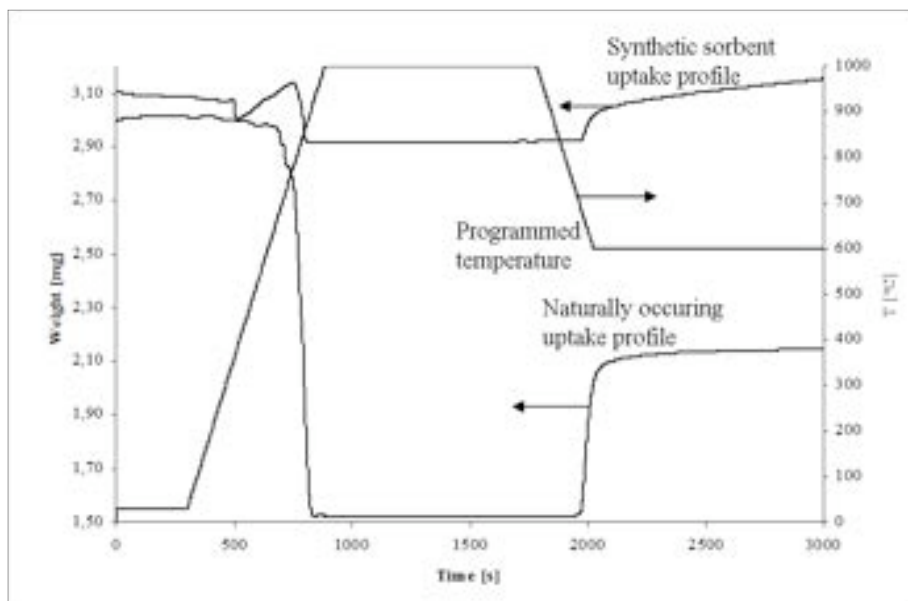
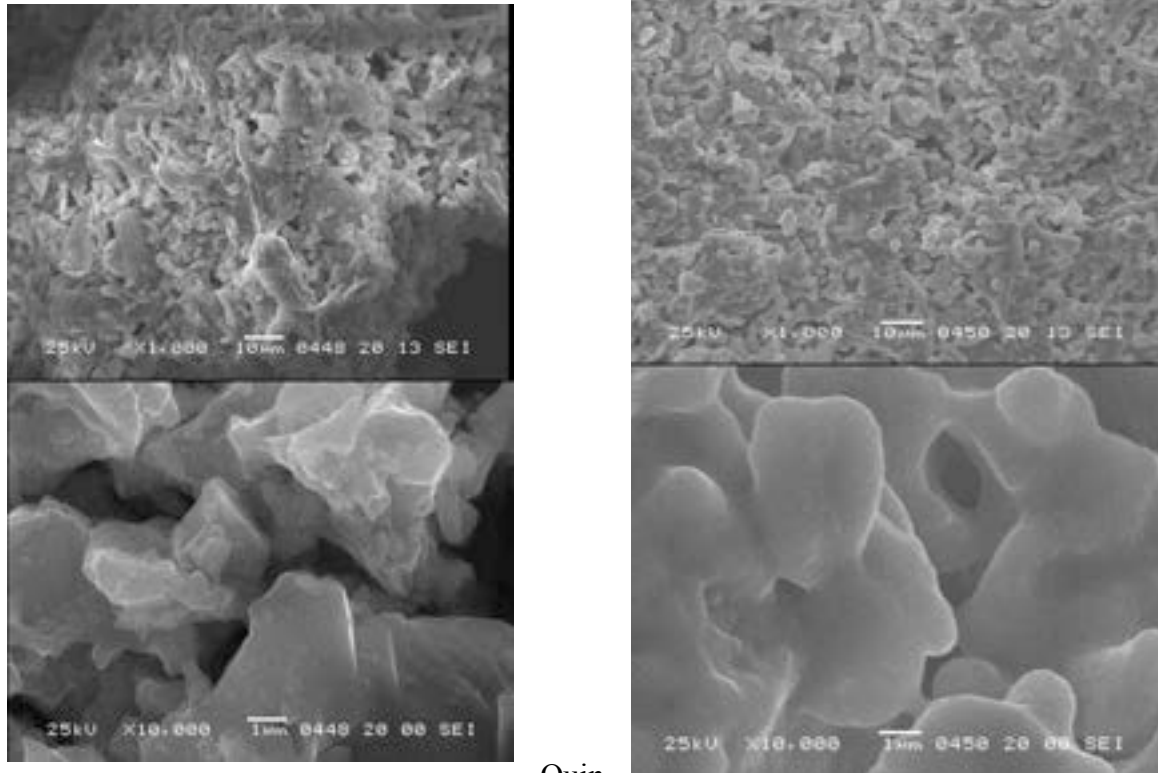


Figure 1: Curve TG per il sorbente CaO/Ca-aluminato e la dolomite naturale durante il primo ciclo di carbonatazione-calcinazione

La struttura porosa del sorbente gioca un ruolo significativo nella capacità sorbente e nella cinetica di cattura. È importante osservare come varia la struttura del materiale sintetico al variare dei numeri di cicli. È stata osservata la morfologia del $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ attraverso un microscopio a scansione elettronica (SEM) accoppiato con una spettroscopia a raggi X per la valutazione della composizione elementare del sorbente solido. La Fig. 2 mostra la microstruttura del materiale sintetico 75/25 w/w. La superficie del sorbente vergine mostra una struttura compatta e granulare. I grani delle particelle mostrano inoltre esibiscono una struttura irregolare facilitandola diffusione della CO_2 .

Figure 2: Micrografia SEM del sorbente (75/25 w/w) dopo la sintesi

Figure 3: Micrografia SEM del sorbente (75/25 w/w) dopo 60 cicli di carbonatazione.



Quin

di il sorbente può essere considerato come un agglomerato di grani di alcuni micron (vedi Fig 2 ingrandimento $\times 10000$) anche se ulteriori indagini sono previste per valutare sperimentalmente la dimensione media dei grani e la superficie specifica.

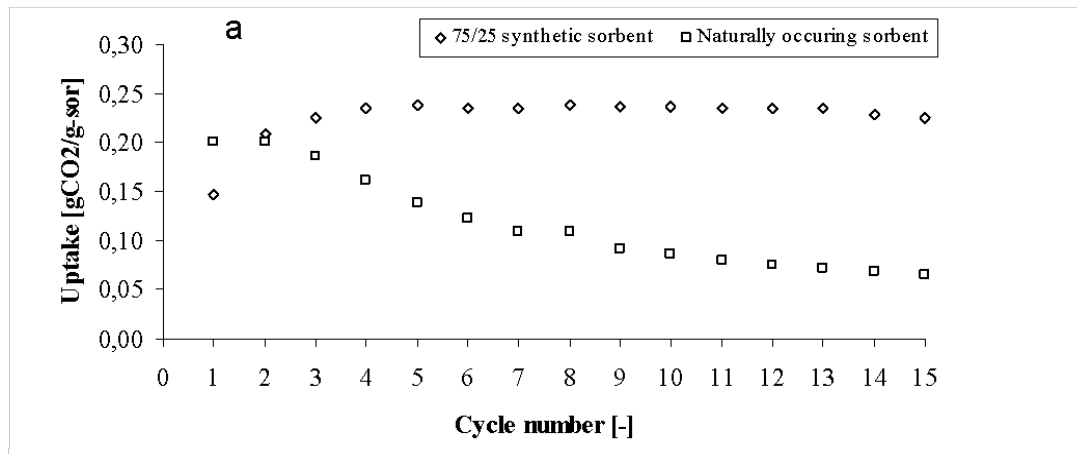
La Fig. 3 mostra il sorbente dopo 60 cicli di carbonatazione. Il confronto con la Fig. 2 suggerisce come a causa dei ripetuti cicli i grani aumentano la propria dimensione sinterizzando e formando delle strutture a 'collo' mentre la superficie del grano diventa sempre più regolare inibendo, in tal modo la diffusione della CO_2 in tutto il volume della particella. Questo cambiamento strutturale potrebbe portare a all'occlusione dei pori e alla formazione di volumi isolati in tutta la particella. Questi due fenomeni sono la causa probabile della riduzione di capacità sorbente. Inoltre l'analisi EDS mostra un valore di alluminio presente nel materiale in accordo con le proporzioni usate per la sua sintesi: Ad esempio per il sorbente con 25 % di legante ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) il valore misurato di 6.2 % of alluminio corrisponde al 23 % di $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ supponendo che tutto l'alluminio abbia reagito con l'ossido di calcio per la formazione del legante.

Assorbimento della CO_2 e stabilità del sorbente

La fig. 4 confronta il materiale sintetico e quello naturale (dolomite Bianchi 55.6% CaCO_3 and 44.2% MgCO_3) in termine di capacità sorbente definita come il rapporto tra la massa di CO_2 reagita con il sorbente e la massa inizialmente posizionata all'interno della TGA. Come si può notare la dolomite mostra una rapida diminuzione nella capacità sorbente con l'aumentare dei cicli di cattura mentre il $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ mostra una buona stabilità durante l'intero processo. Come mostra la Fig 4(b), la capacità sorbente misurata per il materiale al 75% di CaO raggiunge un massimo a $0.24 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{sorb}}$ durante il 6° ciclo (atmosfera di calcinazione 100% N_2 , intervallo di carbonatazione 80 minuti). La capacità sorbente teorica di un tale materiale è $44 \times 0.75 / 56 \sim 0.6 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{sorb}}$. Il valore più basso misurato in questo esperimento è dovuto probabilmente all'inevitabile formazione di uno strato di CaCO_3 che avvolge i grani della particella inibendo, in tal modo, il contatto tra il CaO non reagito e la

CO₂. Inoltre, dato che il volume molare del carbonato di calcio è più grande di quello dell'ossido di calcio, i grani continueranno a crescere in dimensioni durante la cattura della CO₂ mentre la porosità potrebbe diminuire col tempo come mostrato in Fig 2 e 3. In Fig 4(b) è mostrata, pure, la capacità sorbente per il materiale all'85% di CaO. È interessante notare che all'inizio il sorbente con maggiore carica di fase attiva mostra prestazioni migliori che decadono con l'aumentare dei cicli; probabilmente questo fenomeno è legato alla sinterizzazioni dei grani di CaO che risultano dispersi in una ridotta quantità di fase legante (15%). È stato mostrato che quando il tempo di carbonatazione aumenta, la capacità sorbente mostra un significativo aumento passando da 0.13 g_{CO2}/g_{sorb} a 0.24 g_{CO2}/g_{sorb} nei primi 10 cicli. Tuttavia le prestazioni del materiale quando sottoposto a lunga carbonatazione per ogni ciclo di separazione tendono a ridursi e raggiungere il valore trovato per il materiale quando sottoposto a cicli più brevi (20 minuti): Al 40° ciclo l'assorbimento per la lunga carbonatazione è 0.15 g_{CO2}/g_{sorb}.

È chiaro, comunque, che se la capacità sorbente del materiale è bel al di sotto di quella teorica questo porterebbe ad alcuni problematiche. L'uso dei i sorbenti che non raggiungono la massima di assorbimento della CO₂ mostrano alcuni svantaggi. Innanzitutto, a parità di anidride carbonica da rimuovere, verrà richiesta una maggiore quantità di materiale. In seguito, per la rigenerazione del sorbente verrà richiesta una certa energia termica non solo per rigenerare la fase attiva ma anche per poter portare in temperatura la fase inerte. Quindi, sebbene i sorbenti sintetici mostrino un'eccellente grado di stabilità lungo i cicli di carbonatazione-calcinazione, ulteriori indagini sperimentali sono necessari per poter migliorare la capacità sorbente di CO₂.



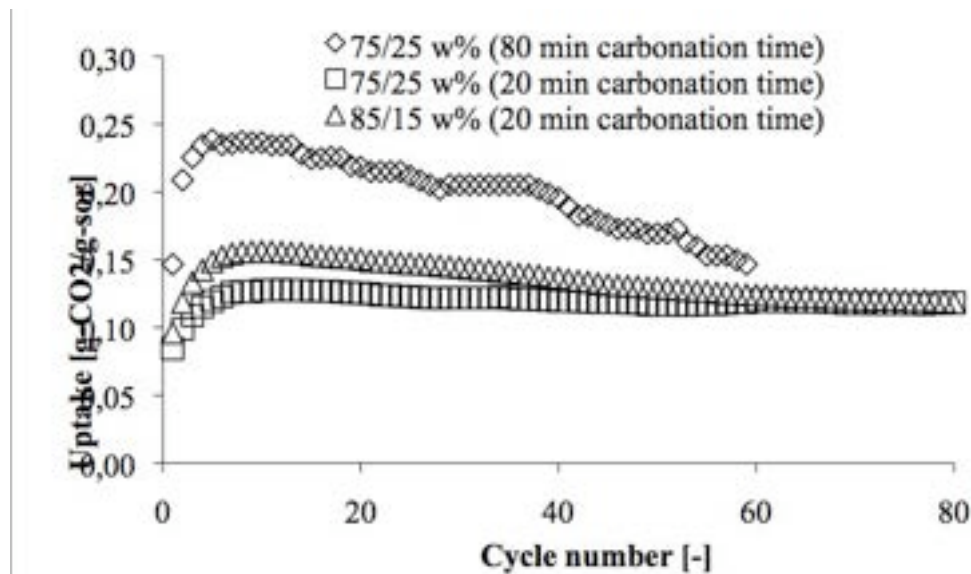


Figure 3: (a) Comparison between uptake for the naturally occurring sorbent and the synthetic sorbent 75/25. Temperature calcination: 1000 °C carbonation temperature 600 °C. Carbonation time 80 minutes. (b) Comparison between the 80min carbonation time and 20 min carbonation time and different CaO load.

I sorbenti di origine naturale (e.g. calcite, dolomite) mostrano un miglioramento nella capacità sorbente quando sottoposto a lunga carbonatazione e/o calcinazione (13-14) e questo è stato confermato anche per i sorbenti sintetici come mostrato in Fig. 5

Pretrattare il sorbente sintetico prima di avviarlo ai cicli di cattura della CO₂ con ciclo relativamente lungo di carbonatazione porta ad un certo miglioramento nella capacità sorbente dello stesso. Come si vede in Fig 5 dopo aver sottoposto il campione ad un'atmosfera composta da 16/84 % v/v CO₂/N₂ per 80 minuti, questo mostra un certo grado di miglioramento in termini di grammi di CO₂ separata per grammo di sorbente.

Quando vengono avviati cicli di separazione della CO₂ (indicato con l'ascissa 2 in Fig. 5) si assiste ad un incremento percentuale delle prestazioni dei materiali fino a circa il 40 %. Questo miglioramento decresce all'aumentare dei cicli di carbonatazione–calcinazione in quanto il materiale tal quale mostra un aumento delle performance nei primi 10 cicli. E' interessante notare come il material pre-trattato continua a mostrare un aumento percentuale del 10 % almeno fino al 50° ciclo. Questo fenomeno potrebbe essere spiegato con la maggiore conversione di CaO in CaCO₃ che durante la successiva calcinazione verrà decomposto nuovamente in CaO con un aumento di superficie specifica e porosità del materiale. Ulteriori indagini sperimentali sono necessari per avere conferma di questa ipotesi.

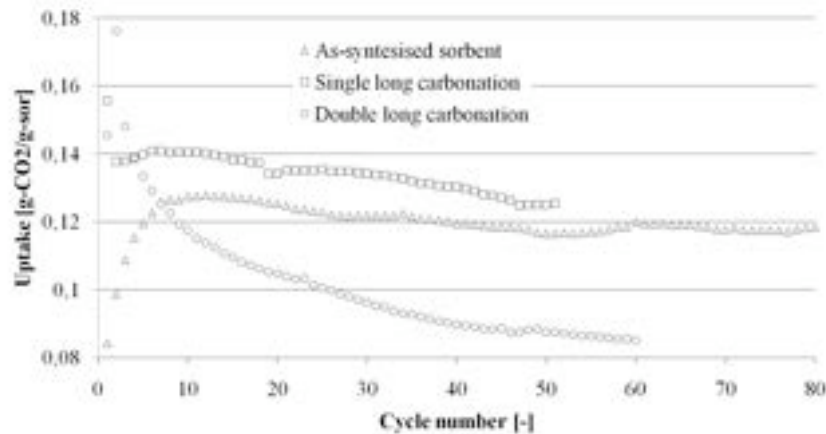


Figura 4 Confronto tra la capacità sorbente di un materiale 75/25 w/w Ca/binder tal quale, pretrattato con un singolo periodo di carbonatazione e con un doppio periodo di carbonatazione

Questo risultato ha suggerito un pre-trattamento con un ulteriore ciclo di carbonatazione. La capacità sorbente di questo materiale indicato come “*double long carbonation*” in Fig 5 ha mostrato invece un decadimento nelle prestazioni dovuto probabilmente a “*densification*” dello strato di carbonato di calcio che si viene a formare attorno ad ogni grano di ossido di calcio. Il materiale pretrattato con un ulteriore ciclo di carbonatazione mostra una capacità sorbente della CO₂ ben al di sotto del materiale sintetico tal quale dopo il 10° ciclo di carbonatazione–calcinazione. Cicli di pretrattamento sono stati effettuati anche sul sorbente 85/15 w/w e riportati in Fig 6. Come si vede viene sempre osservato un netto miglioramento del materiale trattato con un singolo ciclo, mentre quando sottoposto ad un doppio ciclo di trattamento il miglioramento della capacità sorbente risulta confrontabile con il materiale trattato una volta sola.

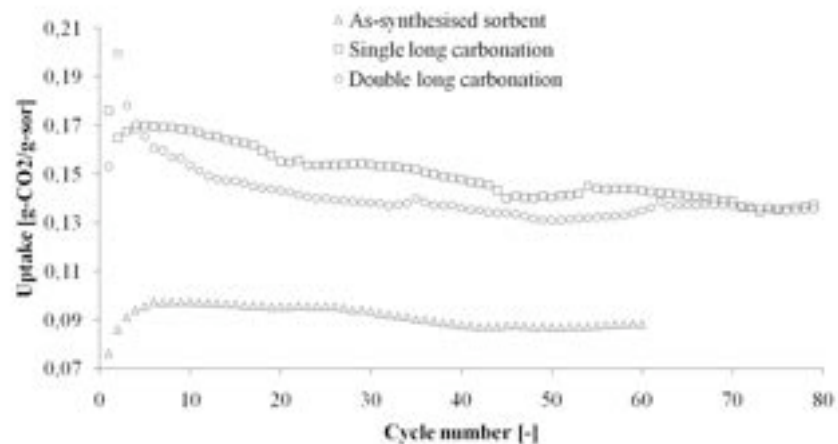


Figura 6 Confronto tra la capacità sorbente di un materiale 85/25 w/w Ca/binder tal quale, pretrattato con un singolo periodo di carbonatazione e con un doppio periodo di carbonatazione

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano il Dr Brocco e Dr Masci per aver fornito le micrografie al SEM.

Conclusione

I cicli di di cattura e rigenerazione sul sorbente CaO- $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ mostrano come la stabilità chimica risulta alquanto migliorata se confrontata con i sorbenti naturali (ad esempio dolomite calcinata). Questo è dovuto alla presenza dell'alluminato di calcio $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ presente nella struttura cristallina del sorbente. Per alcuni dei sorbenti testati l'assorbimento della CO_2 risulta costante anche dopo 80 cicli. Le micrografie al SEM rivelano una struttura composta da grani che crescono in dimensione durante i cicli con la formazione di 'colli' che collegano diversi grani. Questo fenomeno potrebbe portare all'occlusione dei pori e la formazione di volumi isolati in tutta la particella di sorbente influenzando quindi il processo di assorbimento dell'anidride carbonica. Alcuni esperimenti hanno mostrato che esponendo il campione di particelle ad un carbonatazione prolungata (80 minuti) si assiste ad un aumento nell'assorbimento di CO_2 nei successivi cicli di cattura.

Bibliografia

1. Abanades JC, Anthony EJ, Wang J, Oakey JE (2005) Fluidized bed combustion systems integrating CO_2 capture with CaO. *Environ. Sci. Technol.* 39:2861–2866
2. U.K. Advanced Power Generation Technology Forum (APGTF). *Cleaner Fossil Fuel Power Generation in the 21st Century*; April 2009; <http://www.apgtf-uk.com/>.
3. Gallucci K, Stendardo S, Foscolo PU (2008) CO_2 capture by means of dolomite in hydrogen production from syn gas. *International Journal of Hydrogen Energy* 33:3049-3055.
4. Bhatia SK, Perlmutter DD (1983) Effect of the product layer on the kinetics of the CO_2 -lime reaction. *American Institute of Chemical Engineering Journal* 29:79-86
5. Lee DK, Baek IH, Yoon WL (2004). Modelling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in situ CO_2 removal utilizing the CaO carbonation for H_2 production. *Chemical Engineering Science* 59 pp 931–42
6. Stanmore BR, Gilot P (2005) Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO_2 sequestration. *Fuel Processing Technology* 82 pp 1707–1743
7. Abanades JC (2002) The maximum capture of CO_2 using a carbonation/calcination cycle of CaO/ CaCO_3 . *Chem. Eng. J.* 90:303–306
8. Li ZS, Cai NS, Huang YY, Han HJ (2005) Synthesis, Experimental Studies and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Sorbent. *Energy Fuels* 19:1447–1452
9. Martavaltzi CS, Lemonidou AA (2008) Parametric study of the CaO- $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ synthesis with respect to high CO_2 sorption capacity and stability on multicycle operation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47:9537
10. Abanades JC, Alvarez, D (2003) Conversion limits in the reaction of CO_2 with lime. *Energy Fuels* 17:308-315
11. Blamey J, Anthony EJ, Wang J, Fennell PS (2010) The calcium looping cycle for large-scale CO_2 capture. *Progress in Energy and Combustion Science* 36:260–279
12. Stanmore BR, Gilot P (2005) Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO_2 sequestration. *Fuel Processing Technology* 86:1707–1743
13. Sun P, Lim CJ, Grace JR (2008) Cyclic CO_2 capture by limestone-derived sorbent during prolonged calcination/carbonation cycling. *J AiChE* 54:1668:1677
14. Chen Z, Song HS, Portillo N, Lim CJ, Grace JR, Anthony EJ (2009) Long-term calcination/carbonation cycling and thermal pretreatment for CO_2 capture by limestone and dolomite. *Energy & Fuels* 23:1437–44