



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Pretrattamenti della dolomite calcinata per la cattura della CO₂ ad
alta temperatura: calcinazione in 2-step

C. Herce, S. Stendardo, A. Calabrò

Report RdS/2011/216

PRETRATTAMENTI DELLA DOLOMITE CALCINATA PER LA CATTURA DELLA CO₂ AD ALTA
TEMPERATURA: CALCINAZIONE IN 2-STEP

C. Herce (CIRCE), S. Stendardo (ENEA), A. Calabrò (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

SOMMARIO

I sorbenti naturali per la cattura della CO₂, a base di ossido di calcio, mostrano un buon compromesso tra costo e performance. Questo lavoro presenta un pretrattamento del materiale per aumentarne la capacità sorbente (fino al 24%). In particolare si è studiata una calcinazione a due step nella quale avviene un cambio nella struttura delle particelle favorendo l'aumento della cattura CO₂.

INTRODUZIONE

La cattura della CO₂ ad alta temperatura con sorbenti solidi è uno dei metodi più promettenti per la riduzione delle emissioni di gas effetto serra in centrali termiche. In questo processo un sorbente poroso, formato principalmente da ossido di calcio, cattura l'anidride carbonica tramite chemi-adsorbimento. Una volta che il sorbente si converte completamente viene rigenerato mediante calcinazione, rilasciando la CO₂ che può essere inviata a stoccaggio. La capacità di adsorbimento dei sorbenti naturali decresce fortemente coi cicli di carbonatazione/calcinazione, dovuto principalmente alla occlusione dei pori ed alla sinterizzazione dei grani che compongono il sorbente[1]. Invece, i sorbenti artificiali presentano una maggiore capacità di cattura e migliore proprietà meccaniche, ma aumentano sensibilmente i costi di produzione [2]. In funzione della struttura del minerale, i sorbenti naturali di calcio si dividono in due categorie: calcite e dolomite. La calcite è costituita da carbonato di calcio, mentre la dolomite è un minerale composto principalmente da carbonato di calcio e magnesio. Questo lavoro è focalizzato sull'uso della dolomite calcinata come sorbente della CO₂. La reazione di carbonatazione è stata studiata ampiamente da in letteratura [3-5]. Tuttavia, la calcinazione e i suoi effetti sulla struttura del sorbente non sono completamente conosciuti. La decomposizione del carbonato di calcio in ossido di calcio luogo avviene nello strato limite tra le fasi di CaO ed il CaCO₃, e dipende fortemente dalla struttura del sorbente [6]. La dolomite è composta da CaCO₃ e MgCO₃; in particolare la presenza del magnesio insieme al carbonato di calcio definisce la struttura e il comportamento del sorbente. Durante la calcinazione, MgCO₃ si decompone velocemente e a bassa temperatura, e in seguito il CaCO₃ viene decomposto a più elevata temperatura. Pertanto, un controllo preciso delle condizioni di prima calcinazione può migliorare le prestazioni del sorbente in termini di cattura di CO₂.

Lo scopo di questo lavoro è lo studio sperimentale dell'effetto di diversi parametri sulla capacità sorbente della dolomite calcinata, con particolare interesse allo sviluppo di un pretrattamento che aumenti la capacità sorbente. I parametri studiati sono:

- Tempo di carbonatazione: 2 e 30 min – 72 h
- Tempo di calcinazione: 5 min – 6h
- Temperatura di calcinazione: 900°C – 1100°C
- Tasso di riscaldamento: 10 – 100 K/min
- Atmosfera di calcinazione: 100-0% - 50-50% N₂/CO₂
- Effetto di pretrattamenti di letteratura

Un parametro molto importante che influenza la sinterizzazione e l'occlusione dei pori è la composizione dell'atmosfera di calcinazione. È ben noto il fatto di che la CO₂ sinterizza le particelle più velocemente del N₂. Per questo motivo si è cercato di studiare l'effetto della composizione del gas sulla decomposizione dei carbonati calcinando completamente in N₂, al 50-50% N₂/CO₂ e con una calcinazione in 2-step.

2.- MATERIALI E METODI

Per realizzare tutti gli esperimenti di cattura multiciclica di CO₂ a pressione atmosferica, si è utilizzata una termobilancia (analizzatore termogravimetrico, TGA) Mettler Toledo TG/DSC. La dolomite utilizzata è stata fornita dall'azienda Bianchi, e contiene un 55.61% in peso di CaCO₃. Per

tutti i test sperimentali, le particelle di dolomite furono vagliate tra 400-600 μm . Per stimare la massa più adeguata per ogni esperimento realizzarono sono state realizzate prove con campioni di 3-8-16 mg. I campioni di 3 e 8 mg non presentano resistenza al trasporto della CO_2 attraverso il letto del campione, invece negli esperimenti di 16 mg, gli effetti della diffusione esterna non possono essere considerati trascurabili. Pertanto gli esperimenti furono realizzati con campioni di 8 mg e 3 mg (in quest'ultimo caso le particelle si dispongono su un monostrato). Il principale effetto studiato in questo lavoro è l'influenza della prima calcinazione sulla capacità sorbente della dolomite nel resto dei cicli di cattura della CO_2 . Nella maggiore parte degli esperimenti i cicli di carbonatazione sono stati realizzati a 600 °C con una frazione molare di 0.5 di CO_2 , mentre le calcinazioni successive alla prima sono state fatte a 900 °C in atmosfera 100% di N_2 . La prima calcinazione si è realizzata sotto tre atmosfere diverse, partendo da temperatura ambiente fino 900 °C (a diversi tassi di riscaldamento): a) 100% N_2 b) 50-50% N_2/CO_2 , c) semicalcinazione in 50-50% N_2/CO_2 da temperatura ambiente fino 900°C, mentre l'isoterma si realizza a 100% N_2 . Con questo pretrattamento in 2-step si cerca di controllare la semicalcinazione della dolomite (nella rampa di riscaldamento, si decompone soltanto il MgCO_3) e in seguito calcinare completamente la dolomite (a 900 °C in atmosfera di azoto si decompone il CaCO_3). Tutte le calcinazioni posteriori si realizzano a 900°C e le carbonatazioni a 600°C. La Fig.1 mostra un esempio della storia termica degli esperimenti. Il sistema di cattura tramite cicli di carbonatazione/calcinazione può essere implementato in centrali di potenza, in modi diversi. Questo metodo si può realizzare tramite letti fluidi bollenti (BFB) (per esempio in pre-combustion in cicli combinati con gassificazione di carbone (IGCC), o in reattori di reforming di metano con cattura simultanea (SE-SMR) come ZECOMIX [7]), o tramite letti fluidi circolanti (CFB) (per esempio, post-combustion in centrali termiche). Il tempo di residenza delle particelle nei BFB è maggiore che nei CFB, anche se il controllo della temperatura nei BFB risulta operativamente più facile che nei CFB. Tuttavia, CFB presentano una migliore performance in operazione continua di cicli di adsorbimento/desorbimento. Per tanto, il tempo di carbonatazione ed il tasso di riscaldamento sono fortemente dipendenti dal tipo di tecnologia usata (BFB o CFB). Per emulare il comportamento della dolomite in BFB si è scelto un tempo di carbonatazione di 30 min, mentre che per CFB è stato di 2 min. Inoltre, due tassi di riscaldamento sono stati scelti, 10 e 100 K/min, che corrispondono a BFB e CFB. Per studiare l'effetto della concentrazione di CO_2 nella corrente gassosa si sono scelte frazioni molari di 12 e 50% (che corrispondono rispettivamente a tecnologie pre e post combustione della cattura della CO_2). Tutte le 26 prove realizzate sono elencate nella Tabella 1.

Run	Carbonation		1st Calcination			Nth Calcination		N cycles
	CO_2 concentration (%)	Carbonation Time (min)	Atmophere composition	Isothermal 900°C time	Heating Rate (°C/min)	Atmophere composition	Heating Rate (°C/min)	
1	50%	30	100% N_2	5	10	100% N_2	10	15
2	50%	30	50/50% $\text{CO}_2\text{-N}_2$	5	10	100% N_2	10	15
3	50%	30	50/50% $\text{CO}_2\text{-N}_2$ + 100% N_2	5	10	100% N_2	10	15
4	50%	30	50/50% $\text{CO}_2\text{-N}_2$ + 100% N_2	5	100	100% N_2	100	50
5	50%	30	50/50% $\text{CO}_2\text{-N}_2$ + 100% N_2	5	100	100% N_2	10	15
6	50%	30	50/50% $\text{CO}_2\text{-N}_2$ + 100% N_2	5	10	100% N_2	100	15
7	12%	30	50/50% $\text{CO}_2\text{-N}_2$ + 100% N_2	5	100	100% N_2	100	50
8	50%	2	100% N_2	5	100	100% N_2	100	150
9	50%	2	50/50% $\text{CO}_2\text{-N}_2$	5	100	50/50% $\text{CO}_2\text{-N}_2$	100	150
10	50%	2	50/50% $\text{CO}_2\text{-N}_2$	5	100	100% N_2	100	150

			+ 100% N2					
11	50%	2	50/50% CO2-N2 + 100% N2	5	100	50/50% CO2-N2	100	150
12	50%	1st 2 h- Nth 30 min	100% N2	5	100	100% N2	100	50
13	50%	1st 2 h- Nth 30 min	50/50% CO2-N2 + 100% N2	5	100	100% N2	100	50
14	50%	1st 72 h- Nth 30 min	100% N2	5	100	100% N2	100	50
15	50%	1st 72 h- Nth 30 min	50/50% CO2-N2 + 100% N2	5	100	100% N2	100	50
16	50%	30	50/50% CO2-N2 + 100% N2	30	100	100% N2	100	50
17	50%	30	50/50% CO2-N2 + 100% N2	60	100	100% N2	100	50
18	50%	30	50/50% CO2-N2 + 100% N2	90	100	100% N2	100	50
19	50%	30	50/50% CO2-N2 + 100% N2	5	100	100% N2 (X5th cycle 50/50% CO2-N2)	100	45
20	50%	30	100% N2	360	100	100% N2	100	30
21	50%	30	50/50% CO2-N2 + 100% N2	360	100	100% N2	100	30
22	50%	30	100% N2	360 (1000°C)	100	100% N2	100	30
23	50%	30	50/50% CO2-N2 + 100% N2	360 (1000°C)	100	100% N2	100	30
24	50%	30	100% N2	360 (1100°C)	100	100% N2	100	30
25	50%	30	50/50% CO2-N2 + 100% N2	360 (1100°C)	100	100% N2	100	30
26	50%	30	50/50% CO2-N2 + 100% N2	5	100	50/50% CO2-N2 + 100% N2	100	30

Tabella 1 – Riassunto delle prove realizzate

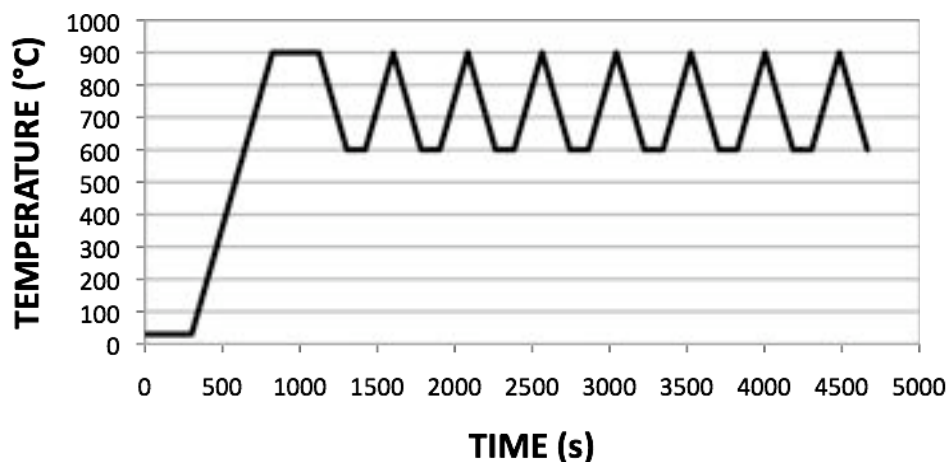
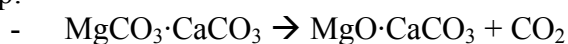


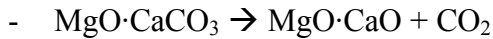
Fig.1 – Temperatura programmata negli esperimenti di cattura della CO2.

3.- RISULTATI E DISCUSSIONE

La calcinazione del MgCO₃ avviene a temperature più basse e più velocemente se confrontata con la calcinazione della CaCO₃ [8], per tanto, la calcinazione della dolomite avviene nei seguenti due step:



Il prodotto di reazione è conosciuto come dolomite semicalcinata. Durante il processo di semicalcinazione la porosità della particella aumenta fortemente.



Una volta finita la semicalcinazione si produce la calcinazione completa della particella, raggiungendo un massimo di porosità e superficie specifica.

Il sorbente rimanendo a temperatura elevata osserva fenomeni di sinterizzazione che aumentano col tempo, dovuti principalmente all'effetto dell'annealing termico. Questo processo stabilizza la struttura della particella e cambia la distribuzione dei pori, senza influenzare la porosità della particella [9]. Inoltre, la superficie specifica decresce fortemente raggiungendo un valore terminale asintotico. Per poter controllare gli effetti della sinterizzazione si è sviluppato un ulteriore pretrattamento in cui si calcina in atmosfera di CO_2 per inibire la decomposizione del CaCO_3 fino alla temperatura di 900°C , quando si interrompe l'afflusso della CO_2 . Da questo momento in poi l'atmosfera è completamente formata da N_2 e la calcinazione del carbonato di calcio può avvenire, come mostrato in Fig 2 (destra).

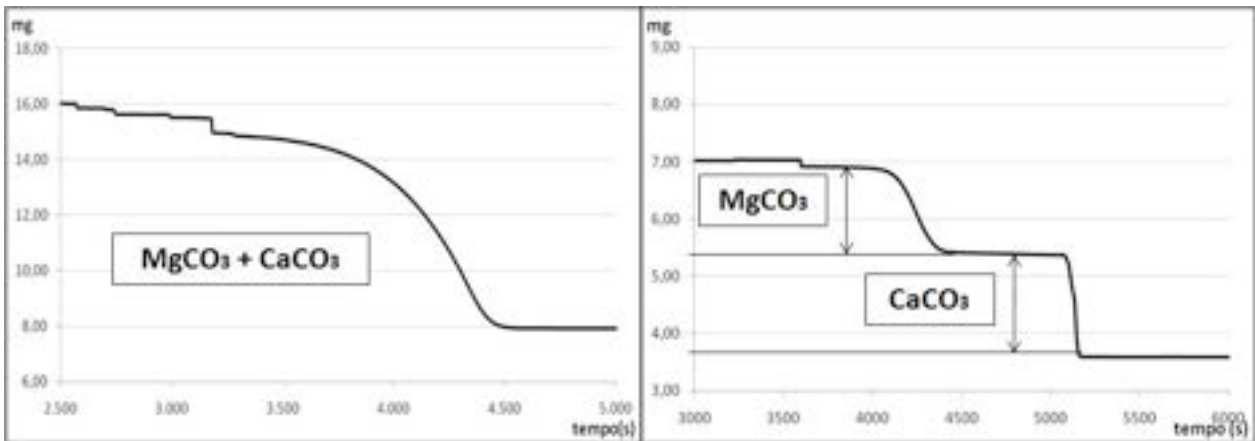


Fig.2 – Esempio della calcinazione in 1-step (sin.) e 2-step (destra).

3.1 – EFFETTO DELL'ATMOSFERA DI PRIMA CALCINAZIONE

La porosità è principalmente influenzata dal tasso di calcinazione e dal tasso di sinterizzazione (funzione della temperatura e della composizione del gas) [10]. Per poter studiare l'effetto della atmosfera di calcinazione sulla capacità sorbente si sono realizzate tre tipi di calcinazioni: a) 100% N_2 b) 50-50% N_2/CO_2 , c) semicalcinazione in 50-50% N_2/CO_2 da temperatura ambiente fino 900°C , realizzata con isoterma al 100% di N_2 . La Fig. 3 mostra l'assorbimento di CO_2 sotto queste diverse condizioni.

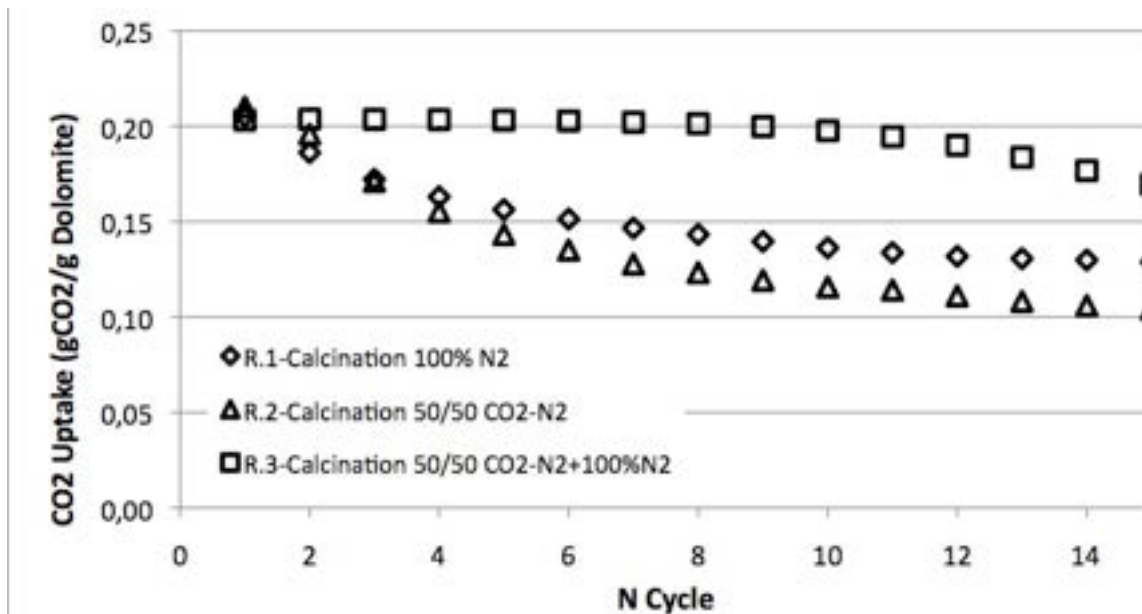


Fig.3 – Capacità sorbente con tasso di riscaldamento 10°C/min per diversi metodi di calcinazione

La sinterizzazione riduce il rendimento della cattura all'aumentare del numero di cicli, riducendo il volume dei pori utili (diametro < 220-350 nm) [11]. La composizione del gas condiziona fortemente la sinterizzazione, (la CO₂ ha un effetto sinterizzante maggiore dell'azoto). Questo effetto è mostrato chiaramente nella figura 3 in cui, partendo dalla stessa capacità sorbente nel primo ciclo, dopo 15 cicli questo parametro decresce di più nel caso della prima calcinazione in CO₂ (da 0.21 gCO₂/g dolomite a 0.10 gCO₂/g nel caso di presenza della CO₂ durante la calcinazione). Inoltre si osserva come il pretrattamento in due fasi presenta una migliore capacità sorbente (30% e 44% rispetto a N₂ e CO₂) mantenendo la performance costante per i primi 10 cicli (0.20 gCO₂/g), e decrescendo leggermente nei successivi.

3.2 – EFFETTO DEL TASSO DI RISCALDAMENTO

Gli esperimenti mostrati nella figura 3 sono stati realizzati ad un tasso di riscaldamento di 10°C/min. In questa sezione viene analizzato l'effetto del tasso di riscaldamento sulla capacità sorbente della dolomite calcinata. La figura 4 mostra questi esperimenti. Si osserva come al diminuire del tasso di riscaldamento le prestazioni del sorbente in termini di cattura della CO₂ migliorano. Comunque si osserva come in qualunque caso, i campioni pretrattati mostrano una capacità sorbente maggiore no rispetto a quelli non trattati e mantengono costante per 5 cicli la loro massima capacità.

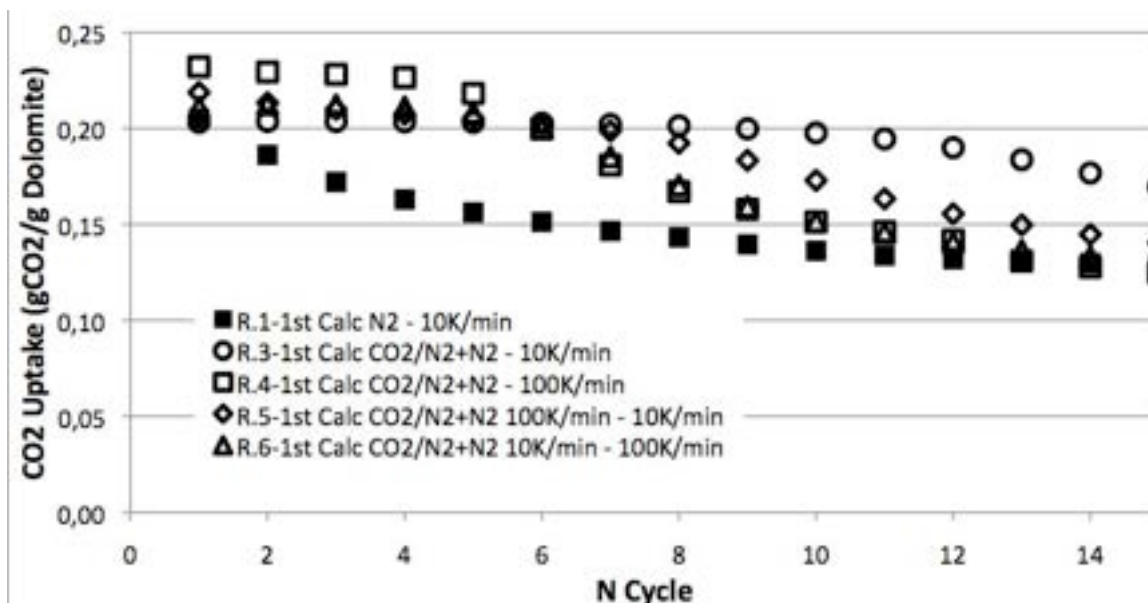


Fig.4 – Capacità sorbente a diversi tassi di riscaldamento

3.3 – EFFETTO DELLA COMPOSIZIONE DEL GAS IN CARBONATAZIONE

La maggiore parte delle prove sono state realizzate con una composizione del gas di carbonatazione del 50% di CO₂, simulando la cattura in pre-combustione del syngas. Per conoscere la validità del pretrattamento della dolomite anche in post-combustione si è realizzata una prova al 12% di CO₂ ottenendo la stessa capacità sorbente. Quindi, possiamo supporre che le particelle reagiscono completamente in tutti due casi, come mostra la fig 5. Questo risultato è coerente con i dati trovati in letteratura [12].

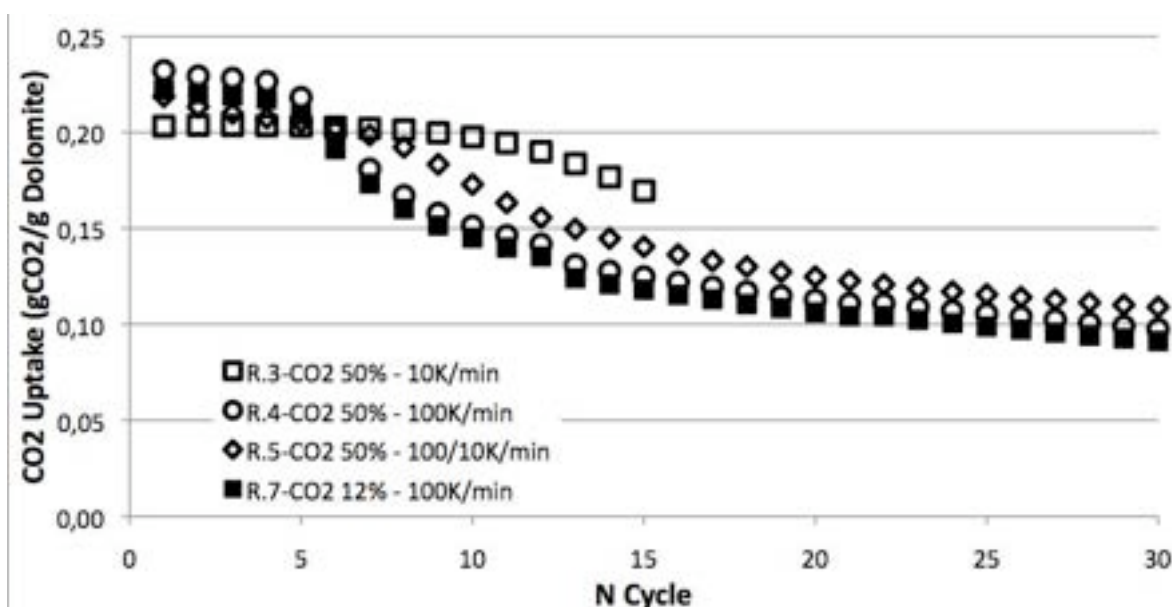


Fig.5– Capacità sorbente a diversi tassi di riscaldamento e concentrazioni di CO₂ in fase di calcinazione

3.4 – EFFETTO DEL TEMPO DI CARBONATAZIONE

La sinterizzazione è fortemente dipendente del tempo [13]. Pertanto, le particelle di dolomite sottoposte a un lungo tempo di reazione ad alta temperatura presentano una maggiore riduzione della superficie specifica e della reattività. La Fig. 6 mostra la dolomite pretrattata sottoposta a diversi tempi di carbonatazione a 600 °C (2 e 30 min, post e pre-combustion rispettivamente). Si osserva come la capacità sorbente è maggiore all'inizio per lunghi tempi di carbonatazione, ma

all'aumentare del numero di cicli la capacità sorbente è maggiore per particelle esposte a brevi tempi di carbonatazione. . Questo effetto fa supporre che il pretrattamento ha una durata limitata nella struttura del sorbente, intorno a 30 cicli, questo superato il quale la sinterizzazione dipende soltanto del tempo di carbonatazione. Inoltre, si può considerare che l'effetto della sinterizzazione a temperature basse (600 °C), e per tempi massimi di 30 min piccolo può considerarsi trascurabile.

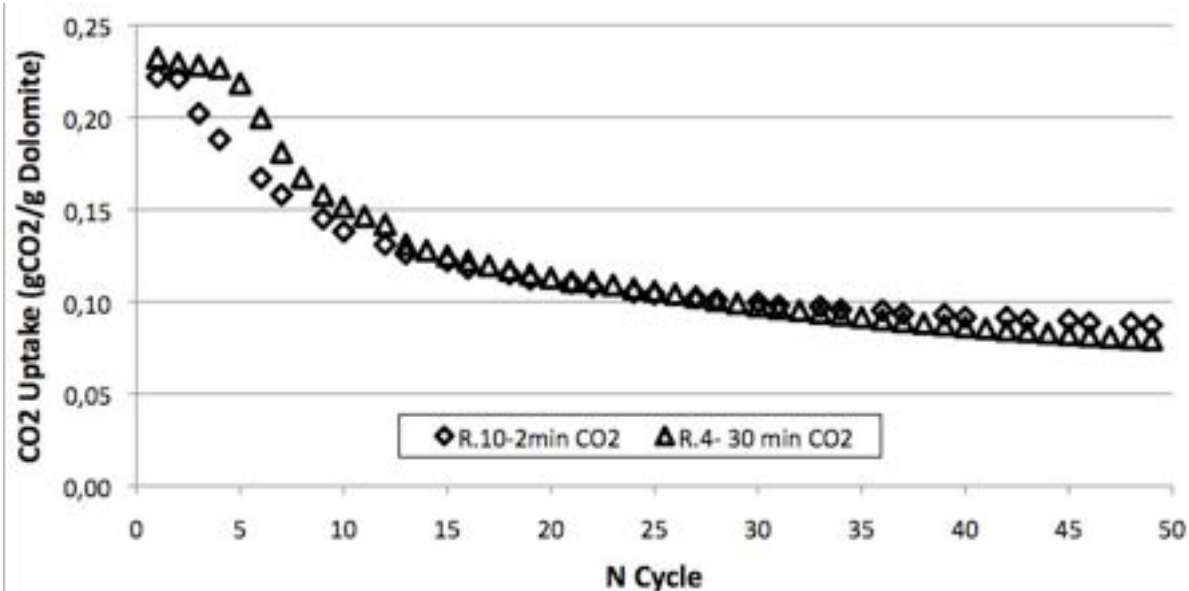


Fig.6 – Capacità sorbente a diversi tempi di carbonatazione

La dolomite pretrattata è stata sottoposta a cicli di calcinazione sotto atmosfera di 100%N₂ e 50/50 N₂-CO₂, e confrontata con dolomite non pretrattata e calcinata sotto la stessa atmosfera, per 150 cicli, con lo scopo di ottenere la minima capacità sorbente residua [14]. La fig. 7 mostra come la capacità sorbente del materiale calcinato in N₂ è maggiore di quello calcinato in presenza di CO₂. Le prove in N₂ arrivano ad un valore asintotico dopo 120 cicli, mentre che quelle sotto CO₂ mostrano una caduta di prestazioni fino a 150 cicli. Si è osservato, anche, come la dolomite pretrattata ha una maggiore capacità sorbente che quella non pretrattata, un incremento di 12.3 % nel caso di 100%N₂ e 24.5% nel caso di 50/50 N₂-CO₂.

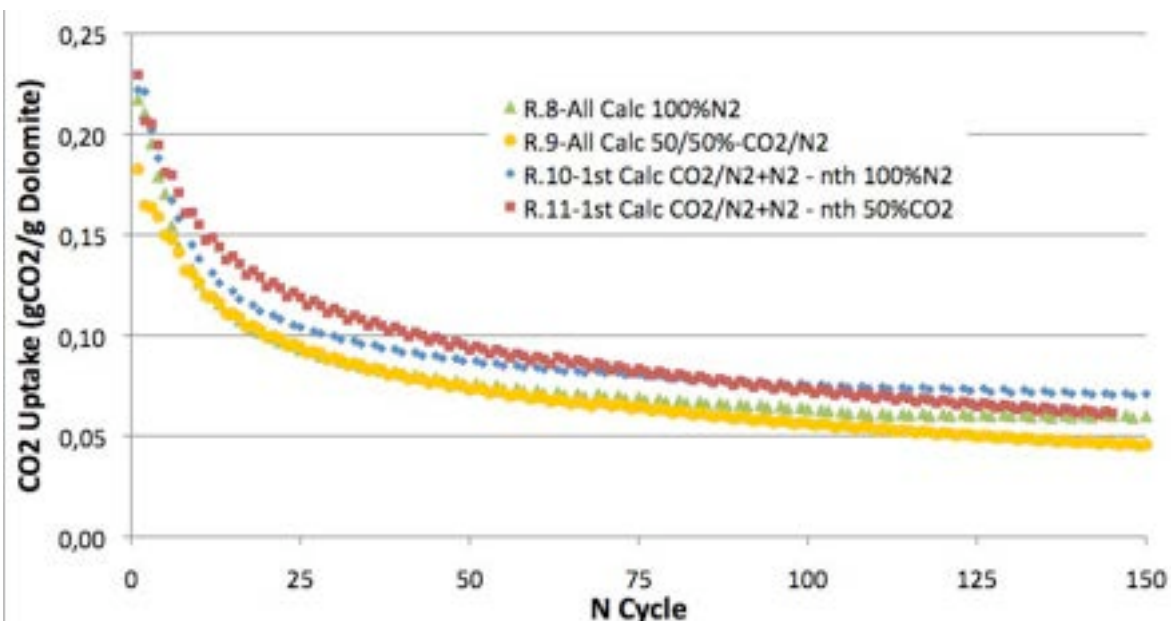


Fig.7 – Capacità sorbente a diversi metodi di calcinazione per carbonatazioni di 2 minuti per 150 cicli

3.5 – EFFETTO DEL TEMPO DI CALCINAZIONE

In lavori precedenti [19] si era osservato come decade la capacità sorbente e la superficie specifica della dolomite in funzione del tempo di prima calcinazione sotto azoto. Si sono realizzate le stesse prove, ma con dolomite pretrattate in 2-step, con la isoterma in azoto per 5-30-60 e 90 minuti senza osservare nessun effetto sulla capacità sorbente, come mostra la Fig.8. Pertanto, si può concludere che il pretrattamento produce una struttura stabile che non sinterizza col tempo di esposizione, formando macro-grandi.

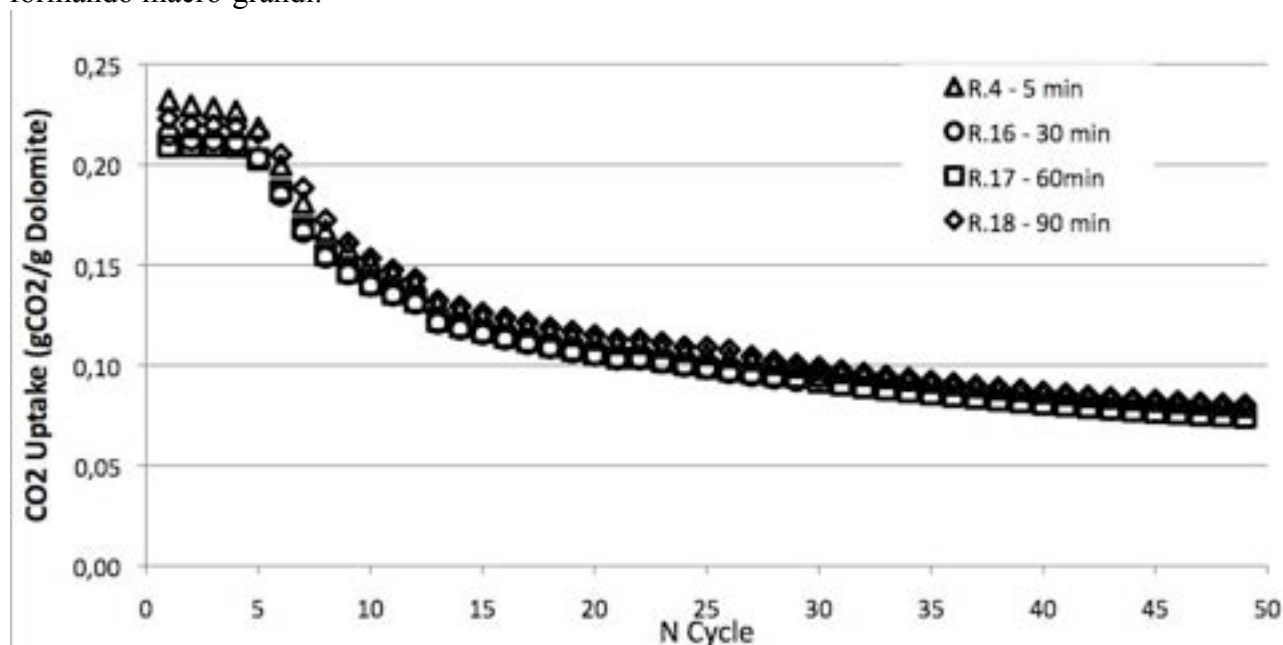


Fig.8- – Capacità sorbente a diversi tempi di calcinazione a temperatura di 900°C

3.6 – EFFETTO DELLA RIGENERAZIONE TRAMITE CALCINAZIONE IN 2-STEP

Si è mostrato come la calcinazione in 2-step forma una struttura stabile della particella, ma che con i cicli si perde arrivando ad un comportamento simile a quello del sorbente calcinato in N₂. tanto. Quindi si è studiato se la calcinazione in 2-step può essere utilizzata come metodo di rigenerazione del sorbente utilizzato. In particolare, il materiale è stato rigenerato ogni 5 cicli (4 calcinazioni in N₂ + 1 calcinazione in 2-step, Run.19). La Fig.9 mostra come la calcinazione in 2-step in ogni ciclo non aumenta la capacità sorbente e che la rigenerazione ogni 5 cicli permette di migliorare leggermente i rendimenti nel ciclo di rigenerazione, ma aumentando la pendenza del calo di capacità sorbente nei cicli successivi, con una performance simile a i casi senza rigenerazione. Si può, quindi concludere che la calcinazione a due step non ha effetto alcuno sulla rigenerazione del materiale mentre influenza le prestazioni della dolomite come metodo di pre-trattamento.

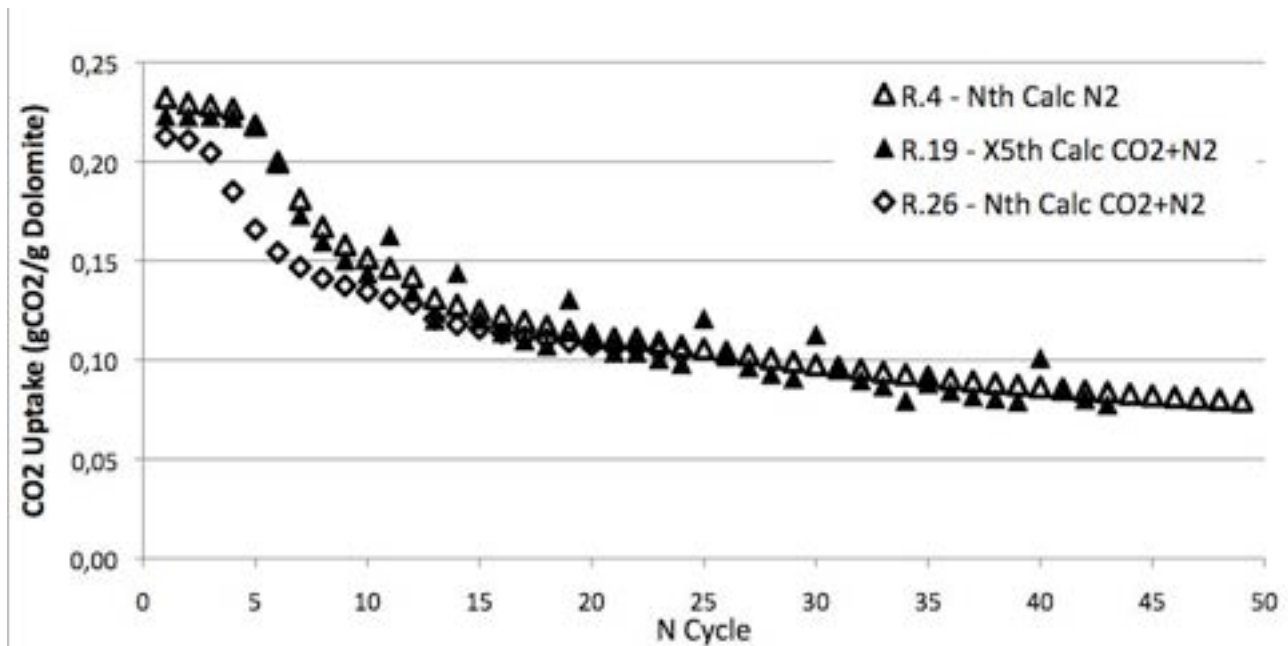


Fig.9 – Capacità sorbente usando la calcinazione in 2-step prima come pre-trattamento o come metodo di rigenerazione del materiale sorbente.

3.7 – EFFETTO DEL PRETTAMENTO SULLA LUNGA CARBONATAZIONE

Chen et al. [17] hanno mostrato come i processi di lunga carbonatazione, per tempi da 2 a 72 ore a 600°C possono essere utilizzati come particolari metodi per rigenerare dolomiti esauste. Si è studiato l'effetto che presenta questo trattamento rigenerativo applicato sulla dolomite calcinata una sola volta. Si è osservato come la dolomite calcinata in azoto non viene influenzata da questo procedimento, mentre la dolomite calcinata in 2-step riduce la sua capacità sorbente fortemente col tempo di prima carbonatazione (Fig.10). Quindi, confermando quanto detto nella sezione 3.4, la sinterizzazione dovuta al tempo di carbonatazione influenza fortemente la dolomite calcinata in 2-step, mentre l'effetto è trascurabile per la dolomite calcinata in azoto.

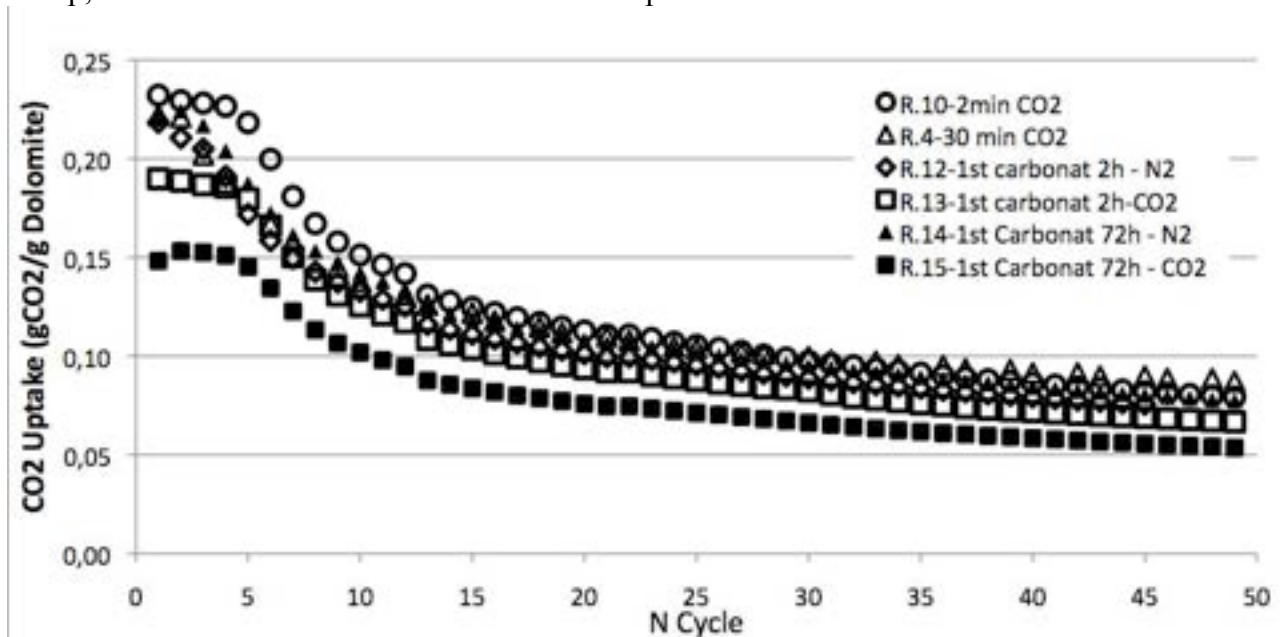


Fig.10- – Capacità sorbente per diversi tempi di prima carbonatazione e sotto diverse calcinazioni

3.8 – EFFETTO DI PRETTAMENTO PER LUNGA CALCINAZIONE

Manovic e Anthony [18] hanno osservato che calcinando calcite a diverse temperature per 6 ore, la capacità del sorbente aumentava con la temperatura (fino 1100 °C). Questo fenomeno è dovuto,

principalmente alla stabilizzazione della struttura delle particelle. Si è studiato l'effetto di questo pretrattamento nella dolomite, calcinata in 1-step in azoto ed in 2-step, secondo quanto mostrato in figura 11. Nella dolomite calcinata in azoto si osserva come con l'aumento della temperatura, la sinterizzazione aumenta e si riduce la performance del sorbente, come previsto dalla teoria generale della sinterizzazione [13]. Invece, nel caso della dolomite calcinata in 2-step si osserva una leggera caduta di performance a 1100°C, ma la stessa prestazione a 900 e 1000°C. Questo risultato conferma l'ipotesi che la struttura formata per la calcinazione a 2-step è formata da pori grandi il cui volume non diminuisce (come quello dei pori piccoli) dalla sinterizzazione ad alta temperatura [9].

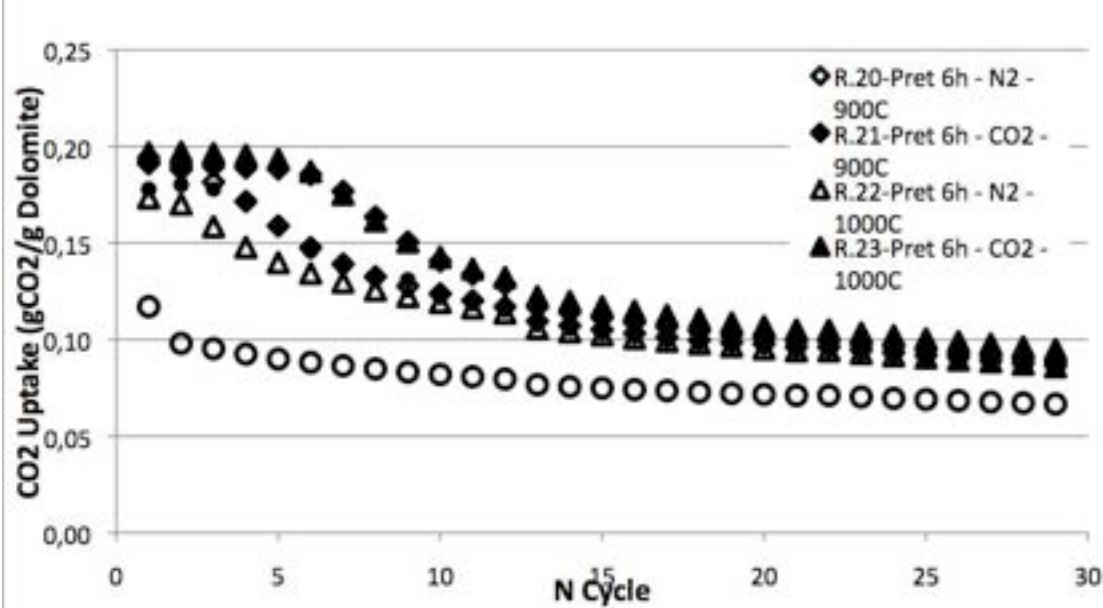


Fig.11- – Capacità sorbente a diverse temperature per dolomite calcinata in 2-step (nero) e sotto azoto (bianco)

3.9 – CINETICA INTRINSECA DELLA CATTURA DI CO₂

La reazione di cattura della CO₂ composta viene caratterizzata principalmente da due meccanismi [5]. Inizialmente c'è una rapida conversione in cui domina la cinetica della reazione ed in seguito la cattura è limitata dalla resistenza alla diffusione all'interno della particella, fig 12. Nella seconda fase la formazione di uno strato di carbonato di calcio nei grani inibisce ulteriori contatti tra il solido non reagito ed il gas contenuto nei pori.

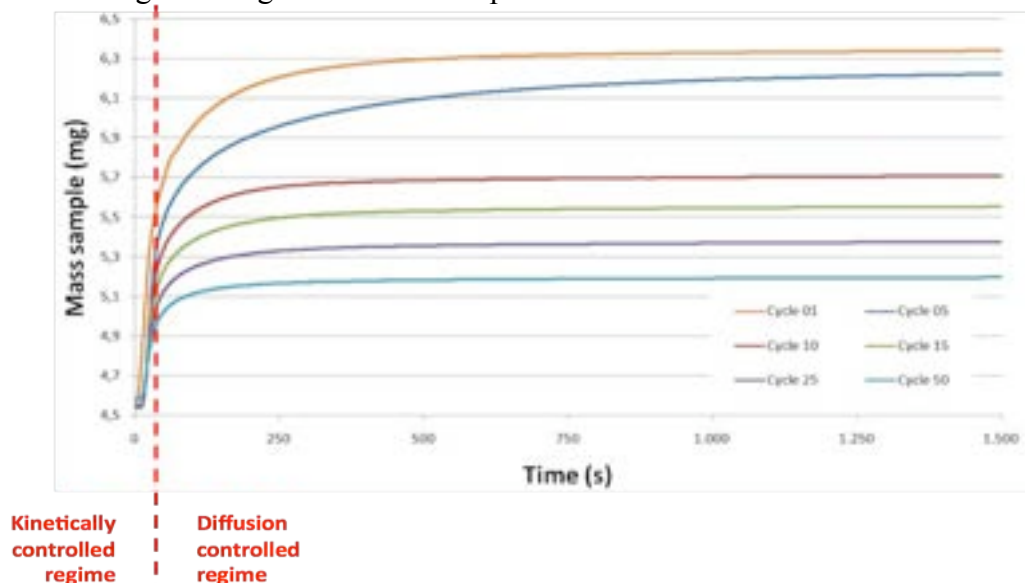


Fig.12- Esempio di cinetica della carbonatazione con la fase di controllo di reazione e diffusionale

Sono stati sviluppati diversi modelli a grani per caratterizzare la reazione gas-solido [5]. Dopo un breve periodo di nucleazione, l'inizio della reazione di carbonatazione è controllato dalla cinetica, ed il tasso di reazione raggiunge il suo valore massimo. Il valore della costante cinetica è proporzionale alla pendenza della curva [15]:

of CO₂ on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidised beds. *Chem. Eng. Sci.*, 42, 2361–2372

Fuertes AB, Alvarez D, Rubiera F, Pis JJ, Marban G. 1991. Surface area and pore size changes during sintering of calcium oxide particles. *Chemical Engineering Communications*, 109, 73–88.

Abad A. 2003. Eliminación de H₂S de gases de gasificación en reactores de lecho móvil a presión. PhD Dissertation, Instituto de Carboquímica – CSIC (In Spanish).

Sun P, Grace JR, Lim CJ, Anthony EJ. 2007. On the effect of CaO sintering on cyclic CO₂ capture in energy systems, *AIChE Journal*, 53, 2432-2442.

Stanmore BR, Gilot P. 2005. Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration, *Fuel Processing Technology*, 82,1707–1743

German RM. 1996. *Sintering Theory and Practice*, John Wiley and Sons, New York

Sun P, Lim CJ, Grace JR. 2008. Cyclic CO₂ capture by limestone-derived sorbent during prolonged calcination/carbonation cycling, *AIChE Journal*, 54, 1668-1677

Szekely J, Evans JW, Sohn HY. 1976. *Gas Solid Reactions*. Academic Press, London.

Sun P, Grace JR, Lim CJ, Anthony EJ. 2008. Determination of the intrinsic rate constants of the CaO-CO₂ reaction, *Chem. Eng. Sci.*,63, 47-56

Chen Z, Song HS, Portillo M, Lim CJ, Grace JR, Anthony EJ. 2009. Long-Term Calcination/Carbonation Cycling and Thermal Pretreatment Limestones Dolomites, *Energy & Fuels*, 23, 1437-1444.

Manovic V, Anthony EJ. 2008. Thermal Activation of CaO-Based Sorbent and Self-Reactivation during CO₂ Capture Looping Cycles, *Environ. Sci. Technol.* , 42, 4170–4174

Scaccia S, Calabrò A, Mecozzi R. 2010. Studio del processo di desolforazione e decarbonatazione del gas di sintesi in sorbenti solidi a base di Ca. Report ENEA RDS/2010/X.