



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studi modellistici e termodinamici per l' accoppiamento
dell'impianto Joule di idro-gassificazione di biomasse con la MCFC
da 125 kWe. Sistema di abbattimento gas acidi

K. Gallucci, L. Di Felice, P. U. Foscolo

STUDI MODELLISTICI E TERMODINAMICI PER L' ACCOPPIAMENTO DELL'IMPIANTO JOULE
DI IDRO-GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE CON LA MCFC DA 125 kWe. SISTEMA DI
ABBATTIMENTO GAS ACIDI

Katia Gallucci, Luca Di Felice, Pier Ugo Foscolo, Università dell'Aquila

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle
a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

1.- Studi termodinamici

Un problema fondamentale in relazione all'utilizzo in celle a combustibile del gas combustibile prodotto mediante gassificazione con vapor d'acqua delle biomasse è rappresentato dal loro intrinseco contenuto di zolfo. Ciò richiede lo sviluppo di opportuni sistemi di "gas-cleaning" per l'abbattimento del H₂S (COS, etc.), insieme con quello di polveri, tar, e HCl.

I sorbenti a base di calcio sono stati riconosciuti da tempo come supporto efficace per catturare H₂S ad alta temperatura; la solforazione di entrambi, calcare calcinato e calcare non calcinato, è stata studiata estensivamente [1,2]. Tuttavia, i limiti termodinamici, soprattutto in presenza di un notevole contenuto di vapore in fase gassosa, difficilmente possono consentire di raggiungere concentrazioni di H₂S dell'ordine di quelle richieste dalla MCFC. I sistemi alternativi sono tutti caratterizzati da svantaggi di diversa natura, che vanno dalla riduzione della capacità di assorbimento con la temperatura (ossido di ferro), vaporizzazione del metallo (ossido di zinco), la riduzione dell'ossido da H₂ e CO (ossido di rame). Le combinazioni di ossidi di metalli diversi e alta dispersione della fase attiva su un supporto sono le strategie perseguibili.

Lo studio termodinamico condotto ha preso in considerazione l'unità di desolforazione dell'impianto Joule, posta a valle del gassificatore e operante intorno ai 550°C. Tale unità deve rispettare i requisiti di pulizia del gas, e operare ad una temperatura non inferiore ai livelli di esercizio previsti per la cella a carbonati fusi (MCFC). In particolare, per quanto riguarda i solfuri (H₂S, COS, CS₂) il limite di tollerabilità per celle a combustibile ad alta temperatura è spesso considerato al di sotto di 0.5–1ppm [3], anche se fonti diverse di letteratura riportano valori di soglia più elevati (10 ppm).

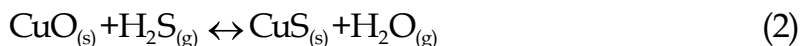
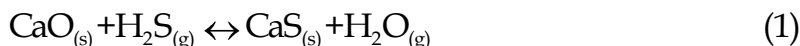
Il gas di sintesi derivante dalla biomassa contiene contaminanti rilasciati durante la conversione termica. Questi agenti inquinanti possono danneggiare le apparecchiature a valle, ad esempio, a causa di incrostazioni, o causare l'avvelenamento dei catalizzatori. I più importanti contaminanti inorganici dannosi sono i composti di zolfo, gli alcali, l'HCl, l'ammoniaca e il particolato. Al fine di evitare i problemi connessi alla presenza degli inquinanti, il gas prodotto viene spesso raffreddato non appena lascia il gassificatore, inducendo ad esempio la condensazione delle specie alcaline, filtrato e lavato, per poi subire il riscaldamento necessario per gli impieghi successivi. Questa tipologia di trattamento non è particolarmente efficiente per quanto riguarda l'utilizzo del calore sensibile inizialmente posseduto dal gas. Pertanto, allo scopo di perseguire una maggiore efficienza dell'intero impianto, è fondamentale mettere a punto un'efficace tecnologia per la pulizia dei gas caldi.

Sebbene siano stati condotti diversi studi sulla pulizia a caldo dell'H₂S [4-6], le concentrazioni di H₂S realizzabili, utilizzando sorbenti a base di Ca, sono inevitabilmente legate alle condizioni termodinamiche. Inoltre gli studi di letteratura fanno spesso riferimento alla conversione del sorbente, ossia alla sua capacità di cattura dello zolfo, più che ai livelli di concentrazione raggiungibili nel gas. Da quest'ultimo punto di vista, inoltre, i risultati riportati differiscono in un ampio range di valori (15-200 ppmv). Le composizioni del syngas in questi studi non sono in linea con quelle ottenute con il gassificatore dell'impianto Joule, a causa, ad esempio, delle diverse concentrazioni di N₂ (talvolta fino a 70 % in volume), delle diverse biomasse e condizioni operative. Infine, le concentrazioni di H₂O, che influenzano le reazioni di assorbimento dell'H₂S, possono differire notevolmente da quelle a cui opera l'impianto Joule.

La ragione della scelta dell'assorbimento H₂S mediante CaO nasce dall'economicità di questo sorbente. Il suo comportamento termodinamico è stato confrontato con quello di un sorbente decisamente più efficiente, quale il CuO. Per sorbenti a base di Cu non è stato reperito alcun dato di riferimento per condizioni analoghe a quelle dell'unità di desolforazione dell'impianto di interesse.

Pertanto, la purezza del gas ottenibile dall'assorbimento su ossidi metallici è stata preliminarmente determinata attraverso calcoli termodinamici.

Le reazioni di desolforazione prese in considerazione sono le seguenti:



e i valori delle costanti di equilibrio sono riportati in Figura 1 nell'intervallo di temperatura da 500 a 900°C. Si intende precisare che nei calcoli della (1) si è fatto ricorso alla legge di Kopp, in mancanza di dati termodinamici dei calori specifici alla temperatura di riferimento per il CaS.

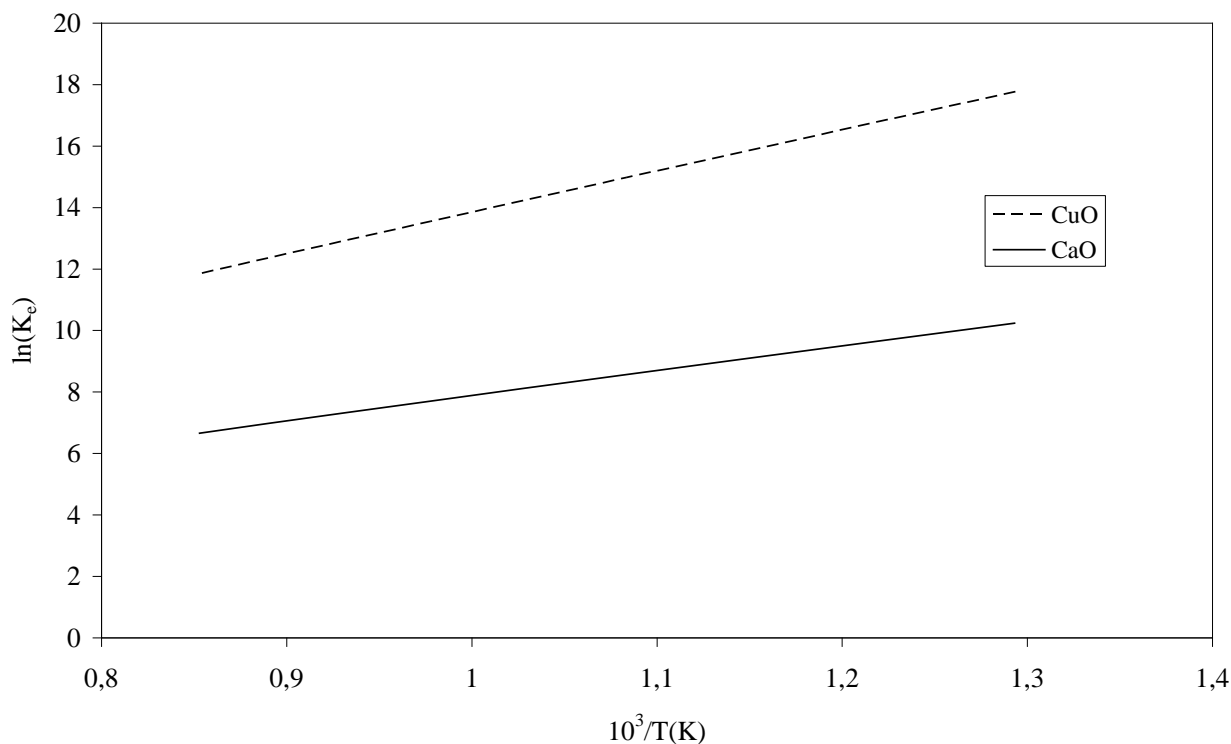


Figura 1: Costante di equilibrio per le reazioni (1) e (2) al variare della temperatura

Le concentrazioni di H₂S in uscita dall'unità di desolforazione sono state determinate attraverso un calcolo termodinamico, in cui, considerando ininfluenza la pressione di esercizio (la reazione avviene senza variazione del numero di moli in gioco), si è presa in considerazione la variazione della temperatura e del contenuto di H₂O nel gas di sintesi.

Possono essere considerati come ulteriori variabili del calcolo le composizioni delle biomasse e in particolare il loro contenuto in zolfo. Sebbene non sia nota la quantità di H₂S rilasciata nel processo, supponendo di avere quattro diverse tipologie di biomasse, si possono ipotizzare valori per il contenuto di H₂S nella corrente in uscita dal gassificatore, secondo quanto riportato in Tabella 1.

I calcoli termodinamici dimostrano che sorbenti a base di Ca non sono adatti ad alte temperature, e in taluni casi il contenuto di H₂S raggiungibile resterebbe uguale alle concentrazioni rilasciate (Figura 1). Alla temperatura di 550°C, sebbene il CaO consentirebbe di restare sempre al di sotto dei 50 ppm, non si raggiungerebbero i valori di tollerabilità di 0,5-1 ppm desiderati.

Tabella 1: Ipotesi dell'H₂S rilasciato nel gas in uscita

Biomassa	ppmv H ₂ S
legno di tipo A	100
legno di tipo B	300
miscanto C	600
paglia D	1000

Al contrario si dimostra decisamente più efficace il CuO che sotto ogni condizione considerata sembrerebbe raggiungere contenuti di H₂S dell'ordine di 1 ppm o decimi di ppm (Figura 3).

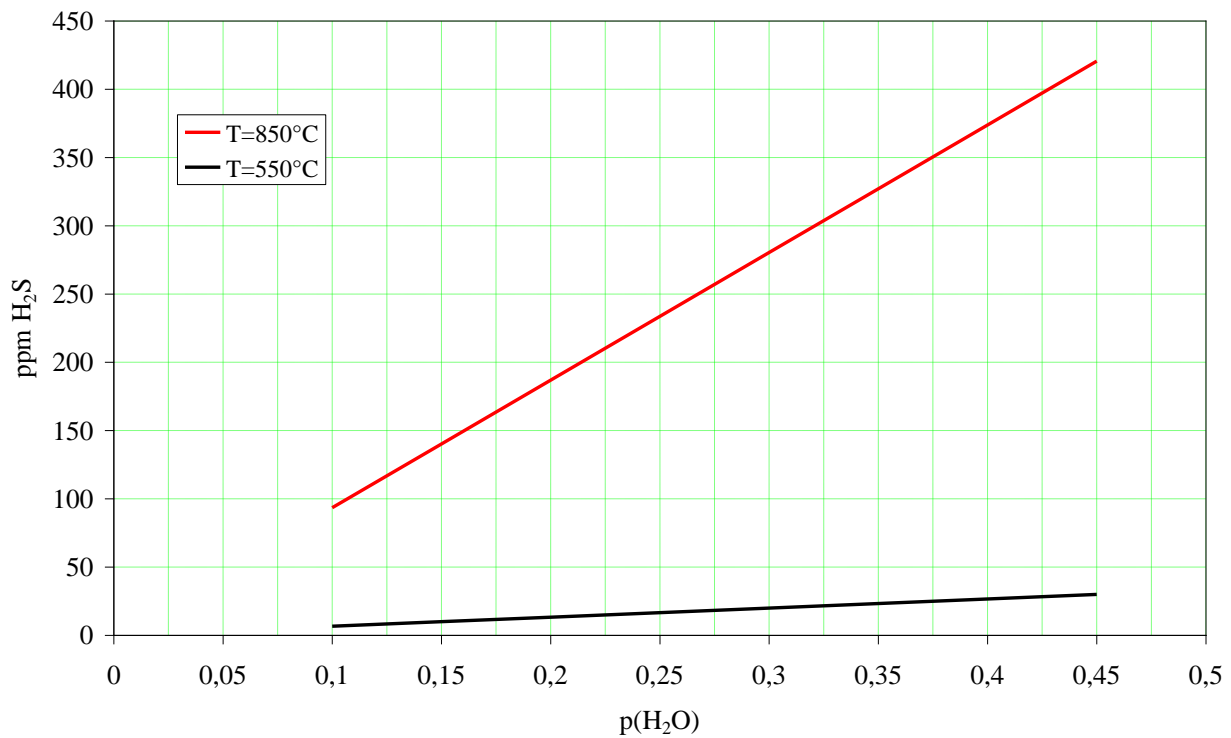


Figura 2: Concentrazione di H₂S ottenibile per assorbimento su CaO a due diversi livelli di temperatura T=850°C e T=550°C

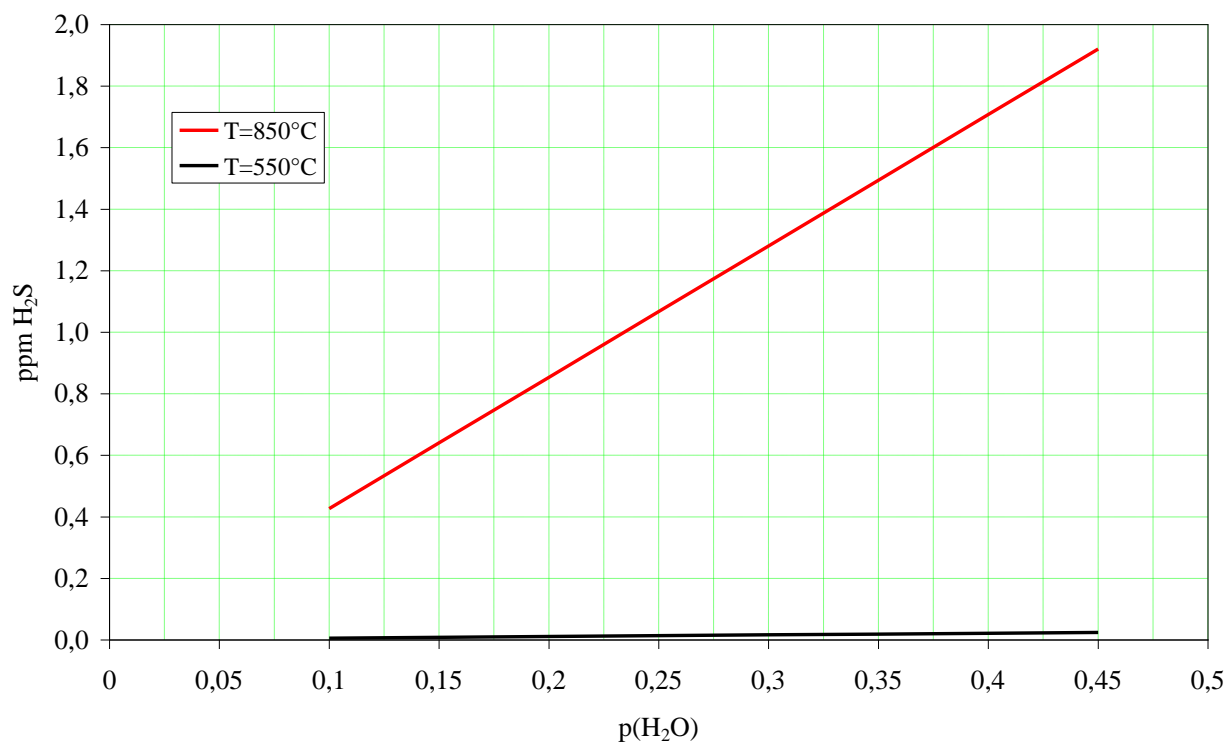
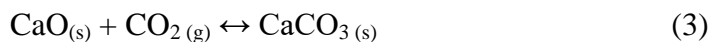


Figura 3: Concentrazione di H₂S ottenibile per assorbimento su CuO a due diversi livelli di temperatura T=850°C e T=550°C

Va infine considerato che la concentrazione di CO₂ nel syngas dell'impianto Joule potrebbe essere dell'ordine del 25 % in volume, con la possibilità di ulteriore consumo del CaO secondo la reazione di carbonatazione [7], favorita al crescere della pressione:



Alcuni dati sperimentali ottenuti durante il progetto Joule con il reattore di desolfurazione ad ossido di calcio progettato e fornito da Ansaldo Ricerche srl, mostrano il permanere di una quantità residua di H₂S dell'ordine di 40 ppm (Tabella 2), in sostanziale accordo con i limiti termodinamici (Figura 2).

Tabella 2: Performance della sezione di de-acidificazione dell'impianto Joule

T _{in} [°C]	508
T _{out} [°C]	476
CaO [kg/h]	0.57
Ca/(Cl+S) [molar]	4.3
H ₂ S _{in} [ppmv]	250
HCl _{in} [ppmv]	105
H ₂ S _{out} [ppmv]	40
HCl _{out} [ppmv]	36
SR [%]	84
CIR [%]	66

Il processo di carbonatazione porta ad una diminuzione della capacità del sorbente, mentre la performance di sostanze sorbenti a base di CuO è dovuta ad un diverso meccanismo di assorbimento. Tuttavia, il CuO è ridotto a Cu dalla concentrazione di H₂ del syngas e, al fine di ottimizzare la purezza del gas, andrebbe investigato l'effetto della concentrazione di H₂ e la temperatura di processo.

I risultati dei calcoli di equilibrio mostrano che CuO potrebbe essere un sorbente adatto per la rimozione di H₂S, mentre l'azione di desolforazione del CaO viene limitata a causa dell'alta concentrazione di H₂O e della concentrazione di CO₂ nel syngas.

I lavori sperimentali condotti in condizioni reali per la rimozione di H₂S o con gas di carbone simulato hanno portato alla conclusione che la composizione del gas non ha una grande influenza sulle prestazioni di desolforazione, ad eccezione di un livello minimo residuo di H₂S. L'equilibrio termodinamico è peggiore nel caso siano presenti CO, CO₂, H₂O [8]. Con il CeO₂, la presenza di H₂O non ha un impatto negativo [9], e questo sembra essere vero anche con sorbenti CuO-Al₂O₃ [10]. Pertanto, secondo la letteratura, sembra che l'ossido di rame sia una scelta eccellente se è integrato in una struttura che diminuisce la sua riducibilità in Cu o se l'ossido di rame è disperso in un supporto come CeO₂.

Altri elementi nocivi come alcali e metalli pesanti sono la causa di incrostazioni e corrosione da condensa. Gli allumino-silicati hanno dimostrato la capacità di ridurre la concentrazione di alcali al livello di ppb, alle condizioni della gassificazione [11]. Inoltre, gli alluminosilicati ricchi di allumina rimuovono cloro [11] e metalli pesanti come zinco [12].

2.- Prove sperimentali

Il syngas prodotto dal processo di gassificazione delle biomasse deve essere purificato dai contaminanti, come l'H₂S, che possono causare fenomeni di corrosione e disattivare il catalizzatore richiesto per convertire i tar, impedendo di recuperarne il contenuto energetico in forma di H₂ e CO. Per questo motivo, la ricerca scientifica in questo settore deve essere indirizzata allo studio di nuove tecnologie di pulizia del gas "a caldo". Partendo da un reattore in scala di laboratorio, ma utilizzando condizioni quanto più simili a quelle di un gassificatore reale (il gassificatore di Guessing, Austria, rappresenta in questo senso il riferimento maggiormente invocato in letteratura e di interesse in questo studio, dato l'analogo disegno del gassificatore presente nell'impianto Joule del centro di ricerca Trisaia), la tematica della rimozione di H₂S è stata affrontata anche da un punto di vista sperimentale.

Partendo dai presupposti termodinamici della prima parte di questa relazione, sono state effettuate alcune prove sperimentali per la rimozione di acido solfidrico (H₂S) da un gas di sintesi. È stata determinata sperimentalmente l'efficienza di assorbimento di alcuni materiali, in un reattore a letto fisso in scala di laboratorio. I test dimostrano come alcuni sorbenti a base di bario riducano in modo efficiente i livelli di acido solfidrico a temperature maggiori di 760°C.

In Tabella 3 viene mostrata la composizione del syngas e le condizioni operative del gassificatore di Guessing. Per quanto riguarda i livelli di H₂S richiesti per l'utilizzo di tale gas, si è scelto come riferimento le condizioni richieste da una SOFC, che consistono in appena 1 ppmv di H₂S.

Components	Amount [vol-%]
H ₂	36
CO	25
H ₂ O	17
CO ₂	11
Hydrocarbons	7
N ₂	4
Conditions of Güssing gasifier:	
Pressure	1 bar
Temperature	800-900 °C

Tabella 3: Composizione del gas prodotto e condizioni operative utilizzate nell'impianto di Guessing [13]

L'acido solfidrico (H₂S) è la specie contenente zolfo più rilevante in un processo di gassificazione delle biomasse [14]. Il meccanismo di assorbimento di H₂S, che avviene a temperature ben note [15,16], è schematizzato nelle reazioni (1a) e (1b):



Nei processi di abbattimento tradizionali (a temperature inferiori a quella di gassificazione) le concentrazioni di H₂S raggiungibili nel syngas variano da circa 1 ppmv per il sistema Cu/CuO, a 15 ppmv per CaO [17]. Tuttavia, in studi di laboratorio presenti in letteratura si sono spesso utilizzati gas di sintesi diluiti con azoto o elio [18-29]; inoltre il contenuto di vapore acqueo influenza gli equilibri termodinamici delle reazioni di cattura dell'H₂S [30,31]. Questi parametri devono essere

presi in considerazione se si vuole effettuare uno studio sull'assorbimento di H₂S in condizioni reali, per prevedere il grado di purezza raggiungibile in condizioni simili a quelle del gassificatore di Guessing.

I materiali scelti per l'assorbimento di H₂S, le cui caratteristiche chimico-fisiche sono schematizzate in Tabella 4, sono i seguenti: sorbenti a base di ossido di calcio (*sorbacal*, *slag lime*, *n.o. zeolite Ca*), e sorbenti a base di rame (*Cu-olivine*).

	<i>n.o. zeolite Ca</i>	<i>slag lime</i>	<i>sorbacal</i>	<i>Cu-olivine</i>	<i>CaBa</i>
Al ₂ O ₃	13.22	22.1	0.15	-	-
SiO ₂	54.21	8.57	0.54	41.92	-
Fe ₂ O ₃	3.00	7.72	0.17	-	-
K ₂ O	1.69	0.10	0.03	-	-
Na ₂ O	1.48	0.09	0.04	-	-
CaO	6.44	44.35	98.07	-	76.71
MgO	1.26	7.63	0.75	50.58	-
CuO	-	-	-	8.89	-
BaO	-	-	-	-	23.29
as	14	1.2	2.6	<0.1	<0.1

Tabella 4: Analisi elementale (% in peso) e area superficiale (as) in m²/g dei sorbenti per H₂S

Tenuto conto dei problemi legati al sisma del 6 aprile che hanno limitato la funzionalità del nostro laboratorio, questa parte sperimentale è stata svolta nell'ambito della Tesi di Laurea della studentessa Angela Tamburro, del Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica dell'Università dell'Aquila (relatore Prof. P.U. Foscolo), con la collaborazione dell'istituto *Forschungszentrum Jülich*. Si presenta qui una sintesi dei risultati ottenuti nella suddetta Tesi di Laurea, dove detti risultati sono descritti in modo ampio.

Gli esperimenti di assorbimento sono stati condotti in un letto impaccato a pressione atmosferica. L'apparato sperimentale consiste di un tubo cilindrico di α -allumina (diametro: 25 mm) riscaldato elettricamente attraverso cinque diverse zone di riscaldamento (Figura 4).

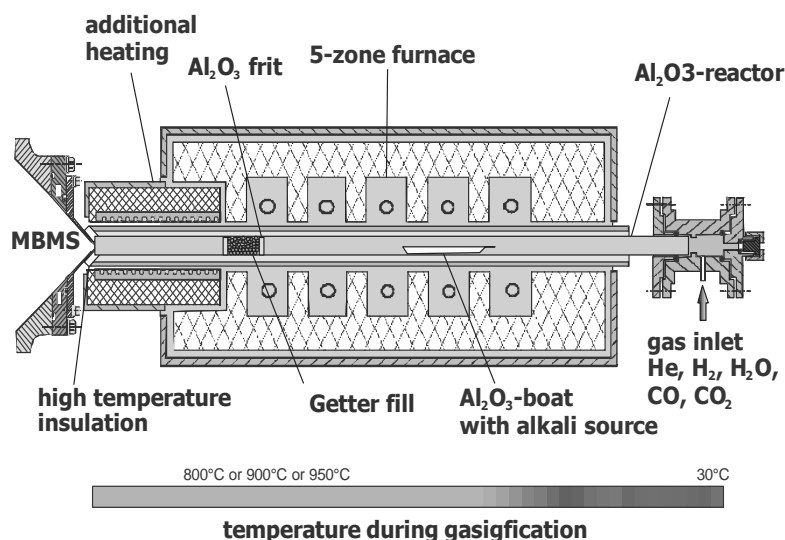


Figura 4: Apparato sperimentale per i test di assorbimento di H₂S

Essendo l'assorbimento di H₂S influenzato dai diversi componenti del syngas, è stata utilizzata la composizione del gassificatore di Guessing (Tabella 3).

Una portata di gas di 4 l/min (s.t.p.) è stata inviata ad un letto di assorbente contenente circa 25 g di materiale, per una lunghezza di circa 50 mm. Le dimensioni della particelle del letto sono state scelte nel range 2-4 mm. La temperatura è stata fatta variare tra 700 e 900°C. Per determinare la composizione del gas uscente dal letto assorbente, è stato utilizzato uno spettrometro di massa a fascio molecolare (*molecular beam mass spectrometer, MBMS*).

Per l'analisi dei gas a temperature fino a 1500°C, la tecnica MBMS rappresenta un metodo di misura molto adatto. Attraverso una piccola apertura (0.3 mm di diametro) i gas ad alta temperatura subiscono un'espansione in condizioni di non-equilibrio, a causa della caduta di pressione, con conseguente formazione di un fascio molecolare (il *molecular beam*): questo permette alle specie reattive di rimanere in fase gas a temperature al di sotto del loro punto di condensazione per periodi molto lunghi rispetto alle velocità di reazione in gioco. Il funzionamento del sistema di analisi MBMS è stato precedentemente descritto in letteratura [32].

I risultati dei test di assorbimento sono mostrati in Figura 5.

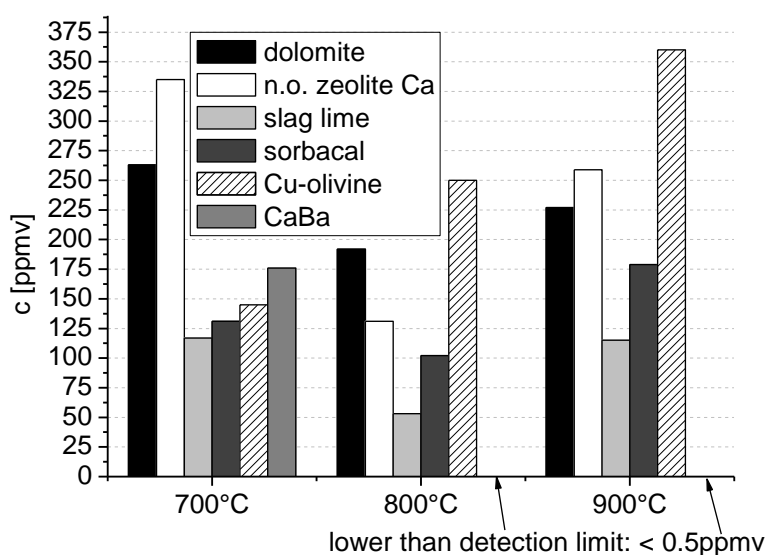


Figura 5: Concentrazione di H₂S in uscita dal letto sorbente

È chiaro che i materiali sorbenti a base di calcio e di rame, utilizzati nei processi tradizionali di desolfurazione, non sono raccomandati per ridurre la concentrazione di H₂S al di sotto di 1 ppmv tra 700 e 900°C, cioè alle condizioni della gassificazione. La riduzione di H₂S ottenuta con i sorbenti a base di calcio è risultata migliore di quella raggiunta dai sorbenti a base di rame nel range di temperatura 800-900°C. Inoltre, i risultati mostrano che la composizione del sorbente influenza notevolmente le performance di assorbimento. Il campione *slag lime*, dove l'ossido di calcio è affiancato da diversi altri ossidi, raggiunge la migliore riduzione in concentrazione di H₂S (meno di 50 ppmv) rispetto a differenti sorbenti costituiti da solo ossido di calcio.

Tuttavia, per raggiungere i requisiti di 1 ppmv richiesti dall'uso di una SOFC in uscita al gassificatore, è stato sviluppato un nuovo sorbente a base di ossido di bario, stabilizzato attraverso l'uso di ossidi di calcio. Infatti, il diagramma di fase del sistema CaO-BaO mostra una certa solubilità dei due composti a temperature al di sotto di 1200°C (Figura 6). Il nuovo sorbente *CaBa* è

stato quindi preparato attraverso una miscela 10% BaCO₃ e 90% CaCO₃, su base molare, e calcinato a 1600°C in aria, per 10 h.

Con riferimento alla Figura 5, il sorbente *CaBa* raggiunge concentrazioni di H₂S al di sotto di 0.5 ppmv nell'intervallo di temperatura 800-900°C. L'effetto stabilizzante è stato confermato da un'analisi di diffrazione ai raggi X (XRD). La Figura 7 mostra la comparsa di una fase BaS che è instabile nelle condizioni utilizzate per i test: ciò rende possibile pensare a una successiva rigenerazione del sorbente.

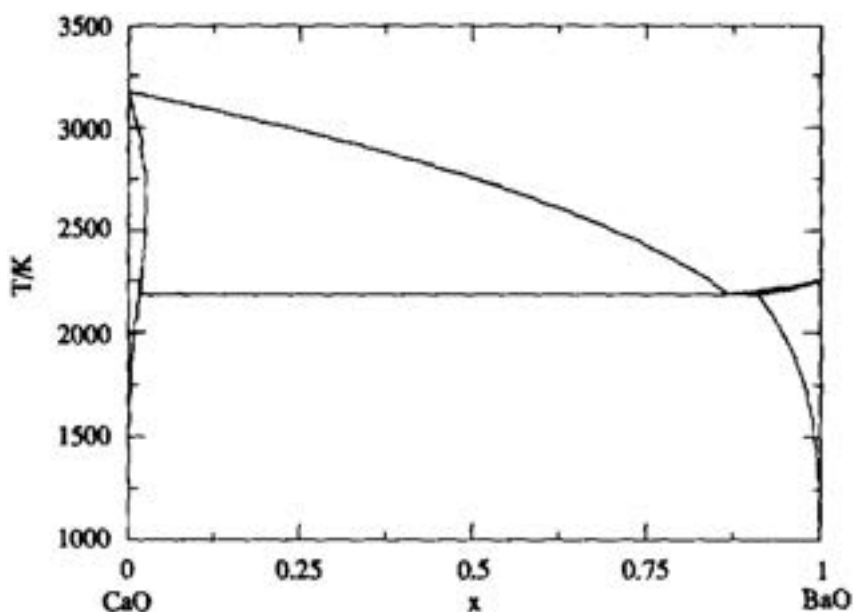


Figura 6: Diagramma di fase del sistema CaO-BaO [33]

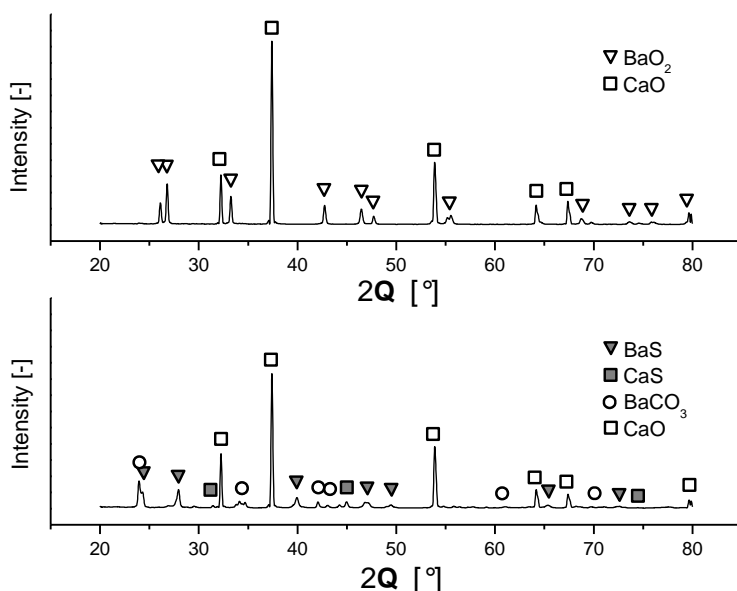


Figura 7: Analisi XRD del materiale assorbente *CaBa* prima e dopo il test di assorbimento di H₂S

Questi dati dimostrano che la rimozione di acido solfidrico non è cineticamente limitata in condizioni in cui il valore di *gas hourly space velocity* (GHSV) risulta di circa 9800 h⁻¹.

Conclusioni

Per verificare la fattibilità della pulizia “a caldo” di un gas in condizioni simili a quelle di un gassificatore reale (l’impianto di Guessing, Austria) sono stati effettuati test di assorbimento usando diversi materiali assorbenti.

Il campione *slag lime*, il più convenzionale e utilizzato tra i materiali assorbenti per l’H₂S, ne riduce la concentrazione fino a 50 ppmv a 800°C.

In questo lavoro sperimentale, svolto principalmente nei laboratori del *Forschungszentrum Jülich* attraverso una tesi in cotutela, è stato sviluppato un nuovo ed efficiente materiale sorbente a base di ossido di bario stabilizzato da ossido di calcio. Sono state raggiunte concentrazioni di H₂S inferiori a 1 ppmv a temperature maggiori di 760°C, senza limitazioni di tipo cinetico nelle condizioni adottate (*GHSV*: 9800 h⁻¹), raggiungendo quindi l’obiettivo di compatibilità con i materiali catalitici di una MCFC o SOFC posta a valle del gassificatore.

Riferimenti bibliografici

- [1] De Diego L.F., A. Abad, F. Garzia-Labiano, J. Adanez, P. Gayan, Simultaneous calcination and sulphidation of calcium-based sorbents, *Industrial and Engineering and Chemistry Research*, 42 (2004) 3261–3269.
- [2] Hu Y., M. Watanabe, C. Aida, M. Horio, Capture of H₂S by limestone under calcination conditions in a high-pressure fluidized-bed reactor, *Chemical Engineering Science*, 61 (2006) 1854-1863
- [3] Ciccoli R., Cigolotti V., Lo Presti R., Massi E., McPhail S.J., Monteleone G., Moreno A., Naticchioni V., Paoletti C., Simonetti E. and Zaza F. Molten carbonate fuel cells fed with biogas: Combating H₂S, *Waste Management*, Volume 30, Issue 6, June 2010, Pages 1018-1024 Available online 7 March 2010.
- [4] Watanabe Y.M., Aida Y.C., Horio Y.M., Hu Y.Y. Capture of H₂S by limestone under calcination conditions in a high-pressure fluidized-bed reactor. *Chemical engineering science* 2006;61:1854-63.
- [5] Sun P., Grace J.R., Lim C.J., Anthony E.J. Co-capture of H₂S and CO₂ in a Pressurized-Gasifier-Based Process. *Energy & Fuels* 2007;21:836-44.
- [6] Abad A., Adanez J., Garcia-Labiano F., de Diego L..F, Gayan P. Hot Coal-Gas Desulfurization with Calcium-Based Sorbents in a Pressurized Moving-Bed Reactor. *Energy & Fuels* 2004;18:1543-54.
- [7] Stanmore B.R., Gilot P. Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1707– 1743
- [8] Elseviers W.F., H. Verelst, Transition metal oxides for hot gas desulphurisation, *Fuel*, 78 (1999) 601-612.
- [9] Zeng Y., S. Kaytakoglu, D.P. Harrison, Reduced cerium oxide as an efficient and durable high temperature desulfurization sorbent, *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 4893.
- [10] Patrick V., G.R. Gavalas, M. Flytzani-Stephanopoulos, K. Jothimurugesen, High-temperature sulfidation-regeneration of CuO-Al₂O₃ sorbents, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 28 (1989) 231.
- [11] Wolf K.J., M. Müller, K. Hilpert, L. Singheiser, Alkali sorption in second-generation pressurized fluidized-bed combustion, *Energy Fuels*, 18 (2004) 1841-1850.
- [12] Diaz-Somoano M., M.R. Martinez-Tarazona, Retention of zinc compounds in solid sorbents during hot gas cleaning processes, *Energy Fuels*, 19 (2005) 442-446.
- [13] Zuberbühler U, Specht M, Bandi A, editors. *Gasification of Biomass - An Overview on Available Technologies*. Proceedings of the 1st European Summer School on Renewable Motor Fuels; 2005 August 29 - 31; Birkenfeld.
- [14] Jazbec M, Sendt K, Haynes BS. Kinetic and thermodynamic analysis of the fate of sulphur compounds in gasification products. *Fuel* 2004;83:2133-8.
- [15] Westmoreland PR, Harrison DP. Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-Btu gases. *Environ. Sci. Technol.* 1976;10:659-61.

- [16] Yumura EM, Furimsky EE. SOLID ADSORBENTS FOR REMOVAL OF HYDROGEN-SULFIDE FROM HOT GAS. *Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie* 1986;39:163-72.
- [17] Kottinen J, Mojatahedi W. Gasifier gas desulphurisation at high temperature and pressure. *Kemia-Kemi* 1993;20:52-6.
- [18] Gasper-Galvin LL, Atimtay AT, Gupta RP. Zeolite-supported metal oxide sorbents for hot-gas desulfurization. *Industrial & engineering chemistry research* 1998;37:4157-66.
- [19] de Diego LF, Garcia-Labiano F, Adánez J, Palacios J. Factors Affecting the H₂S Reaction with Noncalcined Limestones and Half-Calcined Dolomites. *Energy Fuels* 1999;13:146-53.
- [20] Garcia-Labiano JF, de Diego JL, Fierro JV, Adanez JJ. Utilization of calcium acetate and calcium magnesium acetate for H₂S removal in coal gas cleaning at high temperatures. *Energy & fuels* 1999;13:440-8.
- [21] Katalambula H, Bawagan A, Takeda S. Mineral attachment to calcium-based sorbent particles during in situ desulfurization in coal gasification processes. *Fuel Processing Technology* 2001;73:75-93.
- [22] Constant TK, Doraiswamy TL, Wheelock TT, Akiti TT. Development of an advanced calcium-based sorbent for desulfurizing hot coal gas. *Advances in environmental research* 2001;5:31-8.
- [23] Katalambula H, Escallon MM, Takeda S. Influence of Ca-based sorbent particle size on the occurrence of solid-solid reactions during in-situ desulfurization of the coal-derived gas. *Energy & Fuels* 2001;15:317-23.
- [24] Hartman M, Trnka O, Svoboda K, Vesely V. Thermal dissociation and H₂S reactivity of Czech limestones. *Chemical Papers-Chemicke Zvesti* 2003;57:309-16.
- [25] Sotirchos SV, Smith AR. Performance of porous CaO obtained from the decomposition of calcium-enriched bio-oil as sorbent for SO₂ and H₂S removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004;43:1340-8.
- [26] Álvarez-Rodríguez R, Clemente-Jul C. Hot gas desulphurisation with dolomite sorbent in coal gasification. *Fuel* 2008;87:3513-21.
- [27] Hartman M, Svoboda K, Trnka O, Cermak J. Reaction between hydrogen sulfide and limestone calcines. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2002;41:2392-8.
- [28] Arvanitidis C, Zachariadis D, Vamvuka D. Flue gas desulfurization at high temperatures: A review. *Environmental engineering science* 2004;21:525-47.
- [29] Shigeyuki U, Kobayashi T, Kojima T. Desulfurization behavior of Ca-based absorbents under periodically changing condition between reducing and oxidizing atmosphere. *Energy conversion and management* 2001;42:2029.
- [30] Towler LG, Lynn LS, Fenouil LL. Removal Of H₂S From Coal-Gas Using Limestone - Kinetic Considerations. *Industrial & engineering chemistry research* 1994;33:265-72.
- [31] Lynn LS, Fenouil LL. Kinetic and structural studies of calcium-based sorbents for high-temperature coal-gas desulfurization. *Fuel science & technology international* 1996;14:537-57.
- [32] Kantrowitz A, Grey J. A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical. *Review of Scientific Instruments* 1951;22:328-32.
- [33] van der Kemp WJM, Blok JG, van der Linde PR, Oonk HAJ, Schuijff A, Verdonk ML. Binary alkaline earth oxide mixtures: Estimation of the excess thermodynamic properties and calculation of the phase diagrams. *Calphad* 1994;18:255-67.