



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 199**

51 Int. Cl.:
B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03818985 .8**
96 Fecha de presentación : **14.11.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1682264**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

54 Título: **Pre-tratamiento de absorbentes basados en cal usando hidratación.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.09.2011

73 Titular/es: **Her Majesty the Queen in Right of
Canada as represented by the Minister of Natural
Resources
580 Booth Street
Ottawa, Ontario K1A 0E4, CA**

72 Inventor/es: **Anthony, Edward J.;
Lu, Dennis y
Salvador, Carlos**

74 Agente: **Ruo Null, Alessandro**

ES 2 365 199 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Pre-tratamiento de absorbentes basados en cal usando hidratación

5 Campo de la invención

10 [0001] Esta invención se refiere a la reactivación de absorbentes de dióxido de carbono y óxidos de azufre usados en la combustión en lecho fluidizado de combustibles que contienen carbono y azufre. Más particularmente, la presente invención se refiere a aumentar la capacidad de captura de gas de estos absorbentes y, de esta manera, reducir el nivel de emisión de dióxido de carbono y óxidos de azufre a la atmósfera.

Antecedentes de la invención

15 [0002] El aumento en las emisiones de carbono y la mayor concentración de dióxido de carbono y óxidos de azufre en nuestra atmósfera ha forzado la consideración del control de la emisión de estos gases a partir de fuentes estacionarias, tales como combustores de combustible sólido. Una política ampliamente aceptada de "emisión cero" para dióxido de carbono y la necesidad de tecnologías de control de gases invernadero ha enfatizado la necesidad de separar el dióxido de carbono de los gases de combustión y, de esta manera, obtener una corriente purificada de dióxido de carbono.

20 [0003] Aunque la separación del dióxido de carbono de los gases de escape es una opción viable, el coste inherente es alto. Por consiguiente, está surgiendo una serie de enfoques para separar el dióxido de carbono por procedimientos más eficaces económicamente. Se están ensayando actualmente numerosos procedimientos de separación de dióxido de carbono para su utilización en centrales eléctricas basadas en combustibles fósiles.

25 [0004] Los procedimientos de absorción conocidos emplean disolventes físicos y químico, tales como selexol y rectisol, mientras que los sistemas de adsorción capturan dióxido de carbono sobre un lecho de materiales adsorbentes, tales como tamices moleculares o carbono activado. El dióxido de carbono puede separarse también de otros gases, cuando se considera fuera de las temperaturas criogénicas. Los polímeros, metales tales como paladio y tamices moleculares se están evaluando también para procedimientos de separación basados en membranas. Se ha propuesto una técnica para enlazar químicamente el dióxido de carbono que utiliza la carbonatación de cal y la calcinación reversible de la piedra caliza como un medio para capturar y separar el dióxido de carbono. La combustión en lecho fluidizado (FBC) de los combustibles carbonosos es una tecnología atractiva, en la que la retirada del dióxido de azufre puede conseguirse inyectando un absorbente basado en calcio en el combustor. Los materiales basados en cal son los absorbentes empleados más habitualmente. Sin embargo, la utilización del absorbente en el sistema FBC es bastante baja, típicamente menor del 45%. La baja utilización del absorbente da como resultado cantidades significativas de óxido de calcio sin reaccionar en las cenizas del horno. Esto supone un gasto, así como un riesgo de seguridad potencial, para desactivar el óxido de calcio restante antes de que las cenizas puedan desecharse con seguridad, por ejemplo en un vertedero de basuras.

35 [0005] La ceniza producida en un horno de FBC normalmente contiene 20-30% de óxido de calcio no reaccionado. La reactivación del absorbente por hidratación con cualquiera con agua o vapor, puede mejorar la utilización del absorbente. Durante la hidratación del absorbente parcialmente sulfatado, el agua o vapor permea por la capa de sulfato de calcio externa y reacciona con el óxido de calcio en el núcleo de las partículas de absorbente para formar hidróxido de calcio. Cuando las partículas de absorbente reactivadas se re-inyectan en el horno de FBC, el hidróxido de calcio formado de esta manera se descompone a óxido de calcio y se hace disponible para una sulfatación adicional.

40 [0006] Investigaciones recientes han indicado que las cenizas volantes tienen un comportamiento bastante diferente, en comparación con las cenizas del fondo del horno. Las cenizas volantes no mostraron reactivación mediante ningún tratamiento de hidratación. También, un tratamiento de hidratación drástico con vapor redujo realmente la capacidad de llevar dióxido de carbono de las cenizas volantes. Estos resultados sugieren que, aunque la hidratación es una medida eficaz para reactivar las cenizas del fondo del horno, su eficacia para reactivar las cenizas volantes es cuestionable.

45 [0007] Se usa típicamente piedra caliza como absorbente para la captura de dióxido de azufre y/o dióxido de carbono. Sin embargo, con múltiples ciclos de calcinación/carbonatación para reactivar el absorbente, debido a la pérdida de volumen de poros en el disolvente basado en cal, la eficacia de absorción de las partículas de absorbente disminuye rápidamente.

50 [0008] En principio, el volumen de poros creado durante las calcinaciones debería ser suficiente para permitir una recarbonatación más o menos completa del óxido de calcio. En la práctica, sin embargo, la recarbonatación ocurre preferentemente cerca del exterior de la partícula, de manera que la porosidad superficial se aproxima a cero después de múltiples ciclos, evitando que el dióxido de carbono alcance el óxido de calcio no reaccionado en el

interior de la partícula. Para alcanzar el óxido de calcio en el interior de las partículas de absorbente, el dióxido de carbono debe difundirse a través de la capa carbonatada; el resultado es que la reacción entre el dióxido de carbono y las partículas de absorbente se ralentiza gradualmente. La sinterización en cada ciclo de calcinación es probablemente otro factor para reducir la reactivación del óxido de calcio después de múltiples ciclos de carbonatación y calcinación. Los procedimientos de la técnica anterior han intentado encontrar una solución a los problemas asociados con la regeneración del absorbente basado en cal en múltiples ciclos de carbonatación/calcinación.

[0009] Huege, en el documento US 5.792.440, desvela el tratamiento de los gases de escape que salen de un horno de cal para producir un precipitado de carbonato de calcio de alta pureza. Una fuente de óxido de calcio se hidrata para formar hidróxido de calcio, que se pone en contacto con dióxido de carbono para formar un precipitado de carbonato de calcio de alta pureza.

[0010] Rechmeier, en el documento US 4.185.080, desvela la combustión de combustibles que contienen azufre en presencia de carbonato de calcio o carbonato de calcio y magnesio, para formar sulfato de calcio o sulfato de calcio y magnesio. El óxido de calcio u óxido de calcio y magnesio se retira de las cenizas de combustión y se apaga con agua para formar los hidróxidos correspondientes, que se reciclan a la zona de combustión.

[0011] Shearer, en el documento US 4.312.280, desvela el aumento de la capacidad de sulfatación de los carbonatos de metal alcalinotérreo en forma de partículas para lavar el dióxido de carbono de los gases de escape producidos durante la combustión en lecho fluidizado de carbón. Los carbonatos alcalinotérreos parcialmente sulfatados recuperados se hidratan en un lecho fluidizado para agrietar el recubrimiento de sulfato, para facilitar la conversión del óxido alcalinotérreo al hidróxido. La deshidratación posterior del sulfato-hidróxido a una partícula de sulfato-óxido produce partículas que tienen un tamaño de poro mayor, aumento de la porosidad, disminución del tamaño de grano y una capacidad de sulfatación adicional.

[0012] Malden, en el documento US 4.900.533, desvela la producción de un óxido de metal alcalinotérreo calcinando carbonato de metal alcalinotérreo bruto. El óxido se apaga en agua para formar una suspensión del hidróxido de metal alcalinotérreo correspondiente, enfriando la suspensión y carbonatando el hidróxido en suspensión en agua con dióxido de carbono sustancialmente puro, en presencia de un reactivo blanqueante de ditionita para formar un precipitado de carbonato de metal alcalinotérreo. El precipitado se separa del medio acuoso por filtración.

[0013] Kuivalaine, en el documento US 6.290.921, desvela un método y aparato para unir los contaminantes en el gas de escape, que comprende introducir al menos uno de óxido de calcio, piedra caliza y dolomita en un horno de combustión para unir los contaminantes en el gas de escape en el horno. El agua se mezcla en una cantidad de hasta el 50% en peso de la ceniza recuperada, para hidratar al menos una parte del óxido de calcio en la ceniza para formar hidróxido de calcio. Rheims, en el documento US 6.537.425, desvela la adición de una suspensión de pasta de un medio que contiene óxido de calcio o hidróxido de calcio durante el procedimiento químico de carga con las fibras de carbonato de calcio contenidas en la suspensión de pasta, en el que la suspensión de pasta tratada se carga con dióxido de carbono puro que, durante el progreso de la reacción, convierte al menos una parte significativa del óxido de calcio en carbonato de calcio. Los artículos de H. Gupta y L. S. Fan en Ind. Eng. Chem. Res., 41(16) pág. 4035 - 4042; C. Salvador et al. en Chem. Eng. Journal 96 (1-3), pág. 187 - 195 y en la solicitud de patente WO 03/080223 desvelan también métodos de captura de CO₂ usando absorbentes de CaO.

[0014] Aunque los procedimientos que usan absorbentes basados en cal para atrapar tanto dióxido de carbono como dióxido de azufre son moderadamente exitosos, tienen diversas desventajas. En primer lugar, debido a la baja eficacia de absorción del dióxido de carbono y/o dióxido de azufre, se requiere la adición de absorbentes recientes, dando como resultado un aumento del coste operativo. En segundo lugar, la cantidad de absorbente es mucho mayor que lo que requiere la química inherente, de manera que las cenizas recuperadas del combustor normalmente contienen cantidades significativas de óxido de calcio. En tercer lugar, debido al contenido de óxido de calcio, los residuos de ceniza recuperados no pueden simplemente evacuarse a un vertedero de basuras sin un procesamiento adicional para destruir el óxido de calcio.

[0015] Aunque se sabe que la captura de dióxido de azufre por la piedra caliza puede mejorarse significativamente por tratamiento de la piedra caliza con cloruro sódico, se sabe también que la adición de sal puede afectar negativamente al sistema, conduciendo a la corrosión del sistema y la producción de subproductos tóxicos. Además, el coste del pretratamiento de la sal afecta negativamente al bajo precio de la piedra caliza bruta.

[0016] En vista de lo anterior, existe una demanda de un medio para regenerar absorbentes basados en cal por procedimientos de calcinación/carbonatación múltiple. Además, existe una demanda de un método de pretratamiento del absorbente basado en cal para aumentar su capacidad de captura de dióxido de carbono y dióxido de azufre.

Sumario de la invención

5 **[0017]** La presente invención pretende proporcionar un método de, y un aparato para, reactivar o regenerar los absorbentes usados en los procedimientos de combustión de combustible, para la separación y captura de dióxido de carbono o dióxido de azufre. La presente invención pretende proporcionar, en particular, un método para reactivar o regenerar absorbentes basados en cal y para mejorar la capacidad absorbente de dióxido de carbono o dióxido de azufre de los absorbentes basados en cal.

10 **[0018]** El método de la presente invención pretende aumentar la capacidad de captura de dióxido de carbono de los absorbentes basados en cal, aplicando dióxido de carbono concentrado o al 100% directamente a un absorbente basado en cal, que lo haga capaz de absorber dióxido de carbono o dióxido de azufre adicional después de múltiples ciclos de calcinación/carbonatación.

15 **[0019]** Adicionalmente, esta invención pretende mejorar la capacidad de absorción de óxido de calcio y mantener la capacidad de absorción de dióxido de carbono al mismo nivel, hidratando el absorbente después de cada procedimiento de calcinación.

20 **[0020]** La presente invención pretende proporcionar un método para aumentar la capacidad de carbonatación de un absorbente de metal alcalinotérreo para reaccionar con dióxido de carbono, en el que el óxido de metal alcalinotérreo se produce durante la calcinación del carbonato alcalinotérreo durante la oxidación en lecho fluidizado los combustibles de combustión, para reaccionar con el dióxido de carbono, que comprende:

- 25 (a) introducir un material calcinable en un lecho fluidizado;
 (b) calcinar el material calcinable para formar un óxido de metal alcalinotérreo y dióxido de carbono;
 (c) pretratar partículas del óxido de metal alcalinotérreo en un reactor de hidratación para formar partículas de hidróxido de metal alcalinotérreo;
 (d) carbonatar el hidróxido de metal alcalinotérreo para producir carbonato de metal alcalinotérreo y agua;
 30 (e) calcinar el carbonato de metal alcalinotérreo para regenerar el óxido de metal alcalinotérreo y producir dióxido de carbono;
 (f) carbonatar el óxido de metal alcalinotérreo en un carbonatador, a una temperatura de al menos 700°C, de manera que el óxido de metal alcalinotérreo captura el dióxido de carbono para producir un carbonato de metal alcalinotérreo;
 (g) re-introducir el carbonato de metal alcalinotérreo carbonatado en el lecho fluidizado; y
 35 (h) calcinar el carbonato de metal alcalinotérreo carbonatado para regenerar el óxido de metal alcalinotérreo;
 (i) y repetir las etapas (c) a (g) utilizando el producto de la etapa (h).

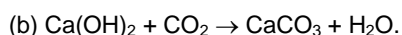
40 **[0021]** En la reacción de carbonatación, el producto de reacción de óxido de calcio y dióxido de carbono es carbonato de calcio (Ecuación 1 a continuación). Debido a que el volumen molar cristalino del carbonato es mayor que el del óxido, el carbonato de calcio conduce a la obturación de los poros del absorbente, que finalmente hace a la superficie interior del absorbente ineficaz. Para superar esto, la técnica anterior enseña la adición de absorbente reciente.

45 **[0022]** El choque con dióxido de carbono puro, como se contempla por la presente invención, obvia la necesidad de añadir absorbente reciente, puesto que tiene el efecto de regenerar el absorbente de dióxido de calcio. Adicionalmente, pre-tratar el absorbente basado en cal usando un procedimiento de hidratación, mejora adicionalmente la capacidad de absorción del óxido de calcio, promoviendo la reacción de carbonatación. Típicamente, el óxido de calcio se hidrata a hidróxido de calcio, que después se carbonata a carbonato de calcio y agua.

50 **[0023]** De esta manera, la presente invención puede resumirse mediante las siguientes reacciones:



(3) Procedimiento de Hidratación:



Breve descripción de los dibujos**[0024]**

5 La **FIGURA 1** es una representación esquemática del uso de un absorbente basado en cal para retirar dióxido de carbono en un entorno de combustión en lecho fluidizado.

La **FIGURA 2** es una ilustración esquemática de la reactivación del absorbente en un lecho fluidizado en las condiciones de dióxido de carbono concentrado e hidratación.

10 La **FIGURA 3** es un diagrama esquemático simplificado del analizador termogravimétrico (TGA).

La **FIGURA 4** es un registro de los datos de peso temperatura-tiempo recogidos por el TGA para piedra caliza Cadomin.

15 La **FIGURA 5** es una comparación de la capacidad de dióxido de carbono de piedra caliza Cadomin, Havelock y Kelly Rock durante 13 ciclos en el TGA.

20 La **FIGURA 6** es una comparación de los efectos del ciclo de calcinación/carbonatación en el entorno la FBC para piedras calizas Havelock y Cadomin.

La **FIGURA 7** es una comparación de las fotografías superficiales para muestras calcinadas, que se carbonataron originalmente al 15%, 100% y 15%, ciclos 11, 12 y 14.

25 Descripción detallada de la invención

[0025] Un procedimiento de lavado de gas caliente de dióxido de carbono de acuerdo con esta invención, que produce una corriente de dióxido de carbono puro, se esquematiza en la **Figura 1** y se denota como **2**. Este esquema implica el uso de un combustor/carbonatador de lecho fluidizado, presurizado (PFBC/C) **4**, en el que el combustible se quema en presencia de un absorbente que, dependiendo de las condiciones operativas, puede retirar hasta el 80% o más del dióxido de carbono y eficazmente todo el dióxido de azufre, y un calcinador **6** en el que el absorbente se regenera quemando proporciones minoritarias del combustible en oxígeno. El dióxido de carbono puro emitido se usa para algún fin o se secuestra.

35 **[0026]** Dicho procedimiento requiere que el absorbente se recicle muchas veces, y la desactivación del absorbente será un problema principal. Las grandes cantidades de cal necesarias para dicho esquema significan que la reactivación del absorbente para la captura de dióxido de carbono será mucho más económicamente atractiva que en el caso de la reactivación de cal para la captura de dióxido de azufre, cuando se compara con otros esquemas para el secuestro de dióxido de carbono.

40 **[0027]** El concepto de la presente invención se esquematiza en la **Figura 2** y se denota como **6**. Este esquema implica el uso de un combustor/carbonatador de lecho fluidizado, presurizado (PFBC/C) **14**. Puede usarse también un combustor de lecho fluidizado circulante (CFBC/C). En este esquema, el absorbente reciente, tal como piedra caliza, se alimenta al primer calcinador **8** y el óxido de calcio se produce de acuerdo con la ecuación. El óxido de calcio se hidrata en un reactor de hidratación **12** para producir hidróxido de calcio, que se carbonata a carbonato de calcio (ecuaciones 3(a) y (b) en la página 8). El carbonato de calcio se alimenta a un segundo calcinador **10** donde se regenera el óxido de calcio (CaO). El óxido de calcio regenerado se alimenta al CFBC/C (o PFBC/C), donde se carbonata en presencia de dióxido de carbono concentrado (ecuación 1). El óxido de calcio en esta reacción captura el dióxido de carbono para producir carbonato de calcio carbonatado, que se alimenta al primer calcinador para continuar el ciclo. Después de varios ciclos, la piedra caliza agotada del PFBC/C se canaliza al reactor de hidratación **12**, después de lo cual se repite el bucle de calcinación/carbonatación, que comprende la calcinación en el segundo calcinador **10** y la carbonatación en el CFBC/C **14**.

55 **[0028]** Por consiguiente, la necesidad de añadir absorbente reciente se reduce, puesto que el absorbente se regenera continuamente a lo largo del procedimiento de hidratación y el ciclo de calcinación/carbonatación posterior. Adicionalmente, la carbonatación en presencia de dióxido de carbono concentrado en el CFBC/C **14** aumenta la capacidad del absorbente de capturar dióxido de carbono. El único absorbente reciente necesario será la cantidad requerida para equilibrar la pérdida de absorbente en las cenizas extraídas del combustor. El absorbente se pierde también por la reacción secundaria que implica la captura de dióxido de azufre mediante el óxido de calcio.

60 **[0029]** El siguiente ejemplo se incluye con el fin de ilustración únicamente y no pretende limitar el alcance de la invención.

Trabajo experimental

[0030] Se realizaron experimentos para verificar el efecto del ciclo de calcinación/carbonatación sobre la capacidad de soporte de dióxido de calcio para dióxido de carbono. Los experimentos se realizaron en tres tipos de piedra caliza Canadiense (Havelock, Cadomin y Kelly Rock), para determinar su capacidad de retirar dióxido de carbono en múltiples ciclos de carbonatación/calcinación. Se usaron dos sistemas: un combustor de lecho fluidizado en circulación (CFBC), que funciona en el modo FBC de burbujeo, y un analizador termogravimétrico (TGA).

Aparato y metodología TGA

[0031] En la **Figura 3** se muestra un esquema simplificado del TGA. El TGA consiste en una balanza electrónica (Cahm 1100), un horno eléctrico vertical, un reactor tubular, un sistema de gas portador y un sistema de adquisición de datos informatizado. El reactor tubular está hecho de una aleación Inconel™ 600, y tiene un diámetro interno de 24 mm y una altura de 900 mm. El reactor tubular puede desatornillarse del TGA dejando al descubierto un portamuestras de platino (de 10 mm de diámetro y 1,5 mm de profundidad). Un horno eléctrico rodea el reactor tubular y es la fuente de calor primaria. El sistema de flujo de gas portador consiste en un controlador de flujo másico digital (Matheson Gas Products). Las pérdidas o ganancias de masa se miden mediante la balanza y se registran por el sistema de adquisición de datos. Los cambios en la composición del gas se miden y registran también.

[0032] Los tipos de piedra caliza ensayados incluían Havelock, Cadomin y Kelly Rock. En la Tabla 1 se da un resumen de los parámetros experimentales. Se pusieron muestras de 15-30 mg en el reactor, donde se calcinaron a 850 °C y a presión atmosférica en nitrógeno, y después se carbonataron a 700 °C y 1 atm en una mezcla gaseosa de 15% CO₂ / 85% N₂. Se usó un termopar para medir la temperatura justo por debajo del portamuestras. La temperatura y la masa de la muestra se registraron a intervalos de 5 segundos hasta que terminó el experimento.

Tabla 1. Parámetros Experimentales de TGA

Tipo de Piedra Caliza	1. Cadomin	2. Havelock
Sam le Mass	22-23 mg	22-23 mg
Temperatura de Calcinación	850 °C	850 °C
Temperatura de Carbonatación	700 °C	700 °C
Concentración de CO ₂ en N ₂	15%	15%
Concentración de CO ₂ (Estudio de Reactivación)	100% (ciclos 7 y 10)	100% (ciclo 9)
Concentración de Na ₂ CO ₃ por Mol de CaCO ₃ (Estudio de Reactivación)	0,5% (todos los ciclos)	0,5% (todos los ciclos)
Concentración de NaCl por Mol de CaCO ₃ (Estudio de Reactivación)	0,5% (todos los ciclos)	0,5% (todos los ciclos)
Tamaño de Partícula (D _p)	650 μm < D _p < 1675 μm	650 μm < D _p < 1675 μm

[0033] La **Figura 4** representa un registro de procedimiento en bruto típico de los datos de peso-temperatura-tiempo recogidos por el TGA para piedra caliza Cadomin, que comprende 11 ciclos de calcinación/carbonatación. La **Figura 5** ilustra una comparación de la capacidad de dióxido de carbono de las piedras calizas Cadomin, Havelock y Kelly Rock durante 13 ciclos en el TGA. La línea continua en la figura representa un modelo empírico basado en TGA y datos de lecho fijo de otros investigadores, como propone Abanades, J. C., en Chemical Engineering Journal, 90, 303-306 (2002) (Véase la Figura 3). Puede observarse que los resultados del TGA de este estudio coinciden con la curva del modelo empírico durante los cinco primeros ciclos. Sin embargo, los resultados del TGA muestran una mayor capacidad con un aumento del número de ciclos, lo que conduce a una diferencia significativa después de diez ciclos. En general, los tres tipos de piedra caliza siguen la misma tendencia, empezando con una capacidad de CO₂ justo por debajo de 80%, que decae hasta una capacidad final entre los tipos de piedra caliza específicos, particularmente durante los primeros ciclos; sin embargo, estas diferencias son insignificantes. Este comportamiento está en contraste con los resultados obtenidos a partir de la FBC, donde la piedra caliza Havelock mostraba una capacidad consistentemente mayor para CO₂ que la piedra caliza Cadomin.

Aparato y metodología FBC

[0034] Los componentes principales del CFBC a escala piloto, usado en la presente memoria en modo burbujeo, consiste en una región de lecho denso, sección de elevación, ciclo y filtro de mangas. La región denominada de lecho denso es de 1 m de altura, con un diámetro interno de 0,1 m. Esta sección de la cámara de combustión está rodeada por 4 calentadores eléctricos (18 kW en total), que pueden proporcionar calor complementario durante la operación. Los calentadores pueden mantener la región de lecho denso a temperaturas de hasta 900 °C.

[0035] Inmediatamente por encima de la región de lecho denso, al inicio del elevador, hay dos puertos de entrada de alimento sólido y un puerto de retorno. El puerto de alimento sólido se usa para cargar inicialmente la región de lecho denso con sólidos y suministrar combustible al CFBC durante un experimento de combustión. El elevador es de 5 m de longitud y está revestido con refractarios; está conectado al ciclón, que a su vez está conectado al filtro de mangas, al conducto de escape y al conducto de retorno. El aire se suministra al CFBC en la base de la región de lecho denso, a través de una caja de viento. El aire pasa a través de la caja de viento y hacia arriba a través de una placa de distribución que soporta los sólidos en la región de lecho denso y mantiene una distribución uniforme del aire sobre la sección transversal interna del CFBC. A medida que el aire se desplaza hacia arriba, a lo largo de la región de lecho denso, fluidiza los sólidos del lecho y llevará algunos sólidos a lo largo del elevador y hasta el ciclón. Una vez en el ciclón, los sólidos se separan y se devuelven a la región de lecho denso a través del conducto de retorno, mientras que el flujo de gas principal y los sólidos finos se descargan a la atmósfera directamente, o se hacen pasar a través del filtro de mangas antes de descargarlos a la atmósfera. El filtro de mangas captura las partículas finas, retirándolas de la corriente de gas.

[0036] El CFBC está equipado con un sistema de adquisición de datos, que registra la temperatura del sistema, la pérdida de presión y la composición del gas. Las temperaturas en la región de lecho denso se miden en 4 puntos diferentes mediante termopares de tipo K (0,12, 0,24, 0,36 y 0,48 m desde la placa de distribución). Los termopares y tomas de presión están situados también a lo largo del elevador, el ciclón y el conducto de retorno. El muestreo de gas se realiza en la salida del ciclón, donde los detectores registran el nivel de O₂, CO₂, CO, SO₂ y NO_x. Las muestras sólidas pueden recogerse en la base del conducto de retorno, o inmediatamente por encima de la placa de distribución en la región de lecho denso.

[0037] En la Tabla 2 se muestra un resumen de las condiciones experimentales. Los experimentos de FBC usaron aproximadamente 5 kg de piedra caliza por experimento. Antes del inicio de cualquier experimento, la piedra caliza se tamizó para asegurar que el tamaño de partícula era entre 650 y 1675 μm. El CFBC se hizo funcionar como un lecho fluidizado burbujeante, con una velocidad de fluidización de 1 m/s, en lugar de un lecho fluidizado circulante durante estos ensayos, para mantener el control sobre el número de ciclos experimentados por las partículas. En el modo de lecho fluidizado circulante, las partículas calcinadas dejarán la región de lecho denso y entrarán en el elevador, donde se carbonatan debido a las temperaturas relativamente más bajas y concentraciones de dióxido de carbono altas, y después se reciclarán de vuelta al lecho denso y se recalcan.

Tabla 2. Parámetros Experimentales de FBC

Tipo de Piedra Caliza	Cadomin	Havelock
Masa Inicial del Lecho	5 kg	5k
Velocidad de Fluidización	1 m/s	1 m/s
Temperatura de Calcinación	850 °C	850 °C
Temperatura de Carbonatación	700 °C	700 °C
Concentración de CO ₂	15%	15%
Concentración de CO ₂ (Estudio de Reactivación)	100% (ciclo 8)	100% (ciclos 12 y 13)
Concentración de Na ₂ CO ₃ por Mol de CaCO ₃ (Estudio de Reactivación)	NA	4% (todos los ciclos)
Concentración de NaCl por Mol de CaCO ₃ (Estudio de Reactivación)	NA	0,5% (todos los ciclos)
Tamaño de Partícula (D _p)	650 μm < D _p < 1675 μm	650 μm < D _p < 1675 μm

[0038] La piedra caliza se calcinó a 850 °C en aire. Una vez que la piedra caliza se había calcinado totalmente, la temperatura en el lecho se bajó a 700 °C y la cal se expuso a una mezcla de aire y dióxido de carbono (la

concentración de dióxido de carbono se verificó por medición directa en la entrada de la región de lecho denso). La concentración de dióxido de carbono típica era del 15% para todos los ensayos, excepto los ensayos de reactivación de dióxido de carbono, en los que el óxido de calcio se expuso a dióxido de carbono al 100% (véase la descripción más adelante). El final de la carbonatación marcaba el final de un ciclo. La temperatura del lecho se aumentó entonces de vuelta a 850 °C, como preparación para un nuevo ciclo de calcinación/carbonatación. Las muestras se recogieron periódicamente durante las etapas de calcinación y carbonatación, y se ensayaron para asegurar que estaba ocurriendo una calcinación/carbonatación completa.

[0039] Los efectos de los ciclos de calcinación/carbonatación en la FBC para las piedras calizas Havelock y Cadomin se resumen en la **Figura 6**. (Para comparación, se presentan también los datos de otros trabajadores). En esta figura, la línea continua representa la curva del modelo empírico, a partir del trabajo de Abanades, J. C., en *Chemical Engineering Journal*, 90, 303-306 (2002). Debe observarse, sin embargo, que puesto que la curva empírica está basada en datos que derivan principalmente de TGA y experimentos en lecho fijo, puede argumentarse que los resultados pueden no ser directamente aplicables al comportamiento de la FBC. No obstante, parece haber un buen acuerdo entre los resultados de Havelock y la curva empírica. Esto está en contraste con los datos de Cadomin, que muestra una capacidad consistentemente menor para CO₂. Adicionalmente, a diferencia de los resultados de Havelock, los datos de Cadomin no parecen nivelados, lo que sugiere que el tipo de piedra caliza puede ser un factor en contradicción aparente con el trabajo de Abanades, J. C., (2002), que argumenta que el tipo de piedra caliza no es un factor a la hora de determinar el rendimiento de carbonatación. Sin embargo, se necesita más información sobre los diferentes tipos de piedra caliza para determinar cómo se comportan las piedras calizas naturales en dichos ciclos, antes de realizar dichas generalizaciones.

Ensayos de reactivación de dióxido de carbono

[0040] Los ensayos de reactivación de dióxido de carbono implicaban exponer la piedra caliza calcinada a dióxido de carbono puro durante uno o dos ciclos en o cerca del final de un ensayo, donde un ensayo experimental consistía en entre 8 y 14 ciclos. Una vez que se consideró completa la carbonatación, la piedra caliza se calcinó como se ha descrito anteriormente, y los experimentos de reactivación de dióxido de carbono se realizaron en piedras calizas tanto Cadomin como Havelock.

[0041] Se realizan dos experimentos de reactivación adicionales en la piedra caliza Havelock, exclusivamente. Estos experimentos implicaban dopar la piedra caliza con un 4% de carbonato sódico (Na₂CO₃) por mol de carbonato cálcico (CaCO₃) y un 0,5% de cloruro sódico (NaCl) por mol de carbonato cálcico (CaCO₃), respectivamente. La piedra caliza se empapó en una solución del aditivo (Na₂CO₃ o NaCl) y agua durante un periodo de 24 horas. El agua se evaporó lentamente en un horno a 100 °C y presión atmosférica. Se realizó un ensayo de tres ciclos para cada aditivo. La concentración de carbonato sódico y cloruro sódico elegido está basada parcialmente en el trabajo de Razbin et al. en *The Fluidized Bed Combustion of a High Sulphur Maritime Coal*, ERL Division Report, 85-44, diciembre 1984.

Estudio morfológico

[0042] Para los experimentos de reactivación de dióxido de carbono en FBC, ciclos 11, 12 y 14 del ensayo Havelock, se recogieron muestras para un examen microscópico detallado. Las muestras de cal carbonatada recogidas al final de cada ciclo se dividieron en dos, la mitad de las cuales se calcinó en un horno a 900 °C. Se realizaron mediciones del área superficial de Brunauer-Emmet-Teller (BET) para las muestras carbonatadas y calcinadas, además de un estudio con microscopio electrónico de barrido (SEM). Los resultados se compararon con una muestra de la piedra caliza inicial (material del lecho inicial), que se examinó también análogamente. En la Tabla 3 se da un resumen de las muestras y su historial de calcinación/carbonatación.

Tabla 3. **Estudio Morfológico-Resumen de las Propiedades de la Muestra (Havelock es la piedra caliza inicial)**

Concentración de CO ₂ en Aire	Ciclo	Descripción
NA	0	Material del lecho inicial
15%	11	Muestra carbonatada recogida al final del ciclo
100%	12	
15% ^o	14	
15%	11	Calcinado en horno a 900 °C.
100%	12	
15%	14	

[0043] Se usó un SEM Hitachi™ Modelo 570 para examinar estas muestras. Se realizaron dos tipos de observación - observaciones superficiales, donde las partículas se pegan a una superficie, y observaciones de la sección transversal, donde las partículas se embeben en resina, la muestra se corta y la superficie se pule. Se obtuvieron fotografías a aumentos de x40, x200, x1000 y x5000 para ambos conjuntos de observaciones. Le medición del área superficial BET de las partículas se realizó usando un Micrometrics™ ASAP 2000, que proporciona también información sobre el volumen de poro y el tamaño de poro medio.

[0044] Los resultados de los experimentos sugerían que carbonatar el óxido de calcio en un entorno de dióxido de carbono puro no parece ser capaz de reactivar el absorbente, basándose en los resultados de TGA. Los ensayos realizados en la piedra caliza Havelock en el TGA no mostraron un aumento apreciable en la capacidad del dióxido de carbono. Los datos de FBC, sin embargo, mostraron un aumento notable en la capacidad global de dióxido de carbono, cuando la piedra caliza Havelock o Cadomin se carbonataba con dióxido de carbono puro. Se observó adicionalmente que cuando se realizó la carbonatación con dióxido de carbono al 100% durante dos ciclos sucesivos, la piedra caliza Havelock mantenía una mayor capacidad de soporte de dióxido de carbono cuando se carbonataba a continuación con un 15% de dióxido de carbono en aire. La carbonatación en un entorno de dióxido de carbono puro para un solo ciclo, sin embargo, no aumentaba la capacidad de soporte de dióxido de carbono cuando se carbonataba a continuación con un 15% de dióxido de carbono en aire. En lugar de ello, las capacidades de muestra continuaban disminuyendo como antes.

[0045] Dada la naturaleza exotérmica de la reacción de carbonatación y la masa total de la cal en la FBC, se cree que carbonatar en dióxido de carbono puro expone a las partículas a temperaturas locales mucho mayores que lo que sería el caso en el TGA, sinterizando posiblemente las partículas y alterando su estructura de poros de una manera que aumenta su capacidad de dióxido de carbono. Se observó que la temperatura del lecho de FBC experimentaba aumentos de 700 °C a aproximadamente 900 °C, cuando se carbonataba con dióxido de carbono puro, lo que ayudaría a soportar la hipótesis de que las mayores temperaturas transitorias experimentadas por las partículas en la FBC parecen afectar al comportamiento posterior.

[0046] Sin embargo, las fotografías SEM no muestran diferencias significativas entre las muestras carbonatadas con dióxido de carbono puro o con un 15% de dióxido de carbono y aire. Una comparación de las fotografías superficiales para muestras calcinadas, que se carbonataron originalmente al 15%, 100% y 15%, ciclos 11, 12 y 14 respectivamente, se presentan en la **Figura 7**, siendo cierto lo mismo para las imágenes de las secciones transversales de la partícula. La **Figura 7** muestra Imágenes SEM - Imágenes Superficiales de Muestras Calcinadas, donde a) es el ciclo 11, b) es el ciclo 12, c) es el ciclo 14; y las Imágenes de Sección Transversal de las Muestras Carbonatadas, donde d) es el ciclo 11, e) es el ciclo 12, f) es el ciclo 14. (Los ciclos 11 y 14 se carbonataron inicialmente con un 15% de CO₂ en aire. El Ciclo 12 se carbonató inicialmente con un 100% de CO₂. Hay un aumento evidente en el tamaño de poro con un aumento del número de ciclos, aunque nada que distinga una muestra de carbonatación al 100% de las muestras de carbonatación al 15%.

[0047] Las mediciones de área superficial BET, volumen de poros y tamaño de poro medio, presentadas en la Tabla 4, indican que la carbonatación con dióxido de carbono puro influye en la estructura de la partícula. El área superficial BET, volumen de poro y tamaño de poro medio para dos muestras al 15%, antes y después de la carbonatación en dióxido de carbono puro, son aproximadamente iguales, a pesar del hecho de que están separadas por tres ciclos. La muestra de carbonatación al 100% muestra consistentemente valores menores para todas las cantidades medidas, soportando la hipótesis de que una mayor temperatura en la FBC puede alterar la estructura de la partícula de piedra caliza.

Tabla 4. Área Superficial para Piedra Caliza Havelock

Ciclo	Volumen de Poro, cm ³ /g	Tamaño de Poro Medio, A	BET, m ² /g	Descripción
11	0,0045	200,8	1,24 ± 0,009	Muestra carbonatada recogida al final de un ciclo
12	0,0015	116,9	0,60 ± 0,001	
14	0,0052	219,3	1,17 ± 0,009	
11	0,0121	319,7	2,89 ± 0,044	Calcinado en horno a 900 °C.
12	0,00306	387,6	1,07 ± 0,106	
14	0,0918	286,9	2,48 ± 0,063	

[0048] La carbonatación de óxido de calcio en dióxido de carbono puro mostraba diferencias entre los resultados de TGA y FBC. El rendimiento de TGA no estaba afectado por la carbonatación en dióxido de carbono puro, independientemente de la piedra caliza, mientras que dos ensayos de FBC mostraban claramente un aumento en la

capacidad del dióxido de carbono para las piedras calizas tanto Havelock como Cadomin. Estos resultados sugieren que comparar los experimentos de TGA y FBC puede que no sea necesariamente sencillo, e indica que es necesario tomar precauciones cuando se usan los resultados de TGA en lugar de los datos de FBC. Los datos presentados en la presente memoria sugieren que carbonatar en dióxido de carbono puro es capaz de reactivar el óxido calcio para la captura de dióxido de carbono.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para aumentar la capacidad de carbonatación de un absorbente, que comprende un metal alcalinotérreo para reaccionar con el dióxido de carbono, en el que el óxido de metal alcalinotérreo se produce durante la calcinación del carbonato alcalinotérreo en la oxidación en lecho fluidizado de combustibles de combustión, para reacción con dióxido de carbono, **caracterizado por el hecho de que** el método comprende:
- 10 (a) introducir un material calcinable en un lecho fluidizado;
 (b) calcinar el material calcinable para formar un óxido de metal alcalinotérreo y dióxido de carbono;
 (c) pretratar partículas del óxido de metal alcalinotérreo en un reactor de hidratación, para formar partículas de hidróxido de metal alcalinotérreo;
 (d) carbonatar el hidróxido de metal alcalinotérreo para producir carbonato de metal alcalinotérreo y agua;
 (e) calcinar el carbonato de metal alcalinotérreo para regenerar el óxido de metal alcalinotérreo y producir dióxido de carbono;
- 15 (f) carbonatar el óxido de metal alcalinotérreo en un carbonatador a una temperatura de al menos 700 °C, de manera que el óxido de metal alcalinotérreo captura el dióxido de carbono para producir un carbonato de metal alcalinotérreo;
 (g) re-introducir el carbonato de metal alcalinotérreo carbonatado en el lecho fluidizado; y
 (h) calcinar el carbonato de metal alcalinotérreo carbonatado para regenerar el óxido de metal alcalinotérreo;
- 20 (i) y repetir las etapas (c) a (g) utilizando el producto de la etapa (h).
2. El método como se ha definido en la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** la etapa (c) se realiza usando agua líquida o vapor a una temperatura de al menos 50 °C.
- 25 3. El método como se ha definido en la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** la etapa (e) se realiza a una temperatura en el intervalo de 700 °C a 1200 °C.
4. El método como se ha definido en la reivindicación 2, **caracterizado por el hecho de que** la etapa (c) se realiza a presión atmosférica.
- 30 5. El método como se ha definido en la reivindicación 2, **caracterizado por el hecho de que** la etapa (c) se realiza a una presión mayor que la presión atmosférica.
6. El método como se ha definido en la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** el carbonato de metal alcalinotérreo es piedra caliza.
- 35 7. El método como se ha definido en la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** el óxido metal alcalinotérreo es cal.
- 40 8. El método como se ha definido en la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** el lecho fluidizado para la combustión se selecciona entre un combustor de lecho fluidizado presurizado (PFBC/C) y un combustor de lecho fluidizado circulante (CFBC/C).
- 45 9. El método como se ha definido en la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** el dióxido de carbono producido en las etapas (b) y (e) es dióxido de carbono puro.
10. El método como se ha definido en la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** el absorbente agotado y el dióxido de carbono no capturado se retiran en la etapa (f).
- 50 11. El método como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por el hecho de que** la etapa (b) se realiza en un primer calcinador, la etapa (e) se realiza en un segundo calcinador y la etapa (h) se realiza en el primer calcinador.

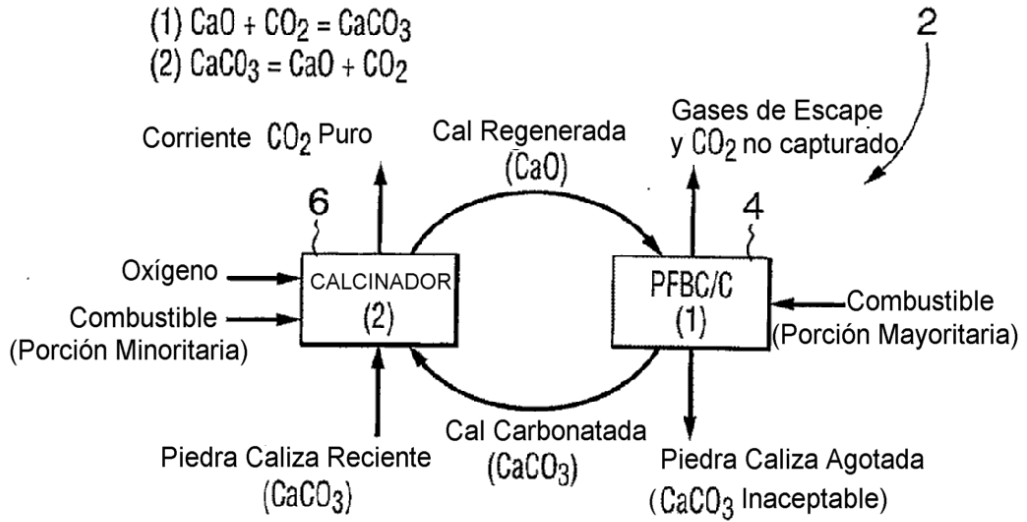


FIG. 1

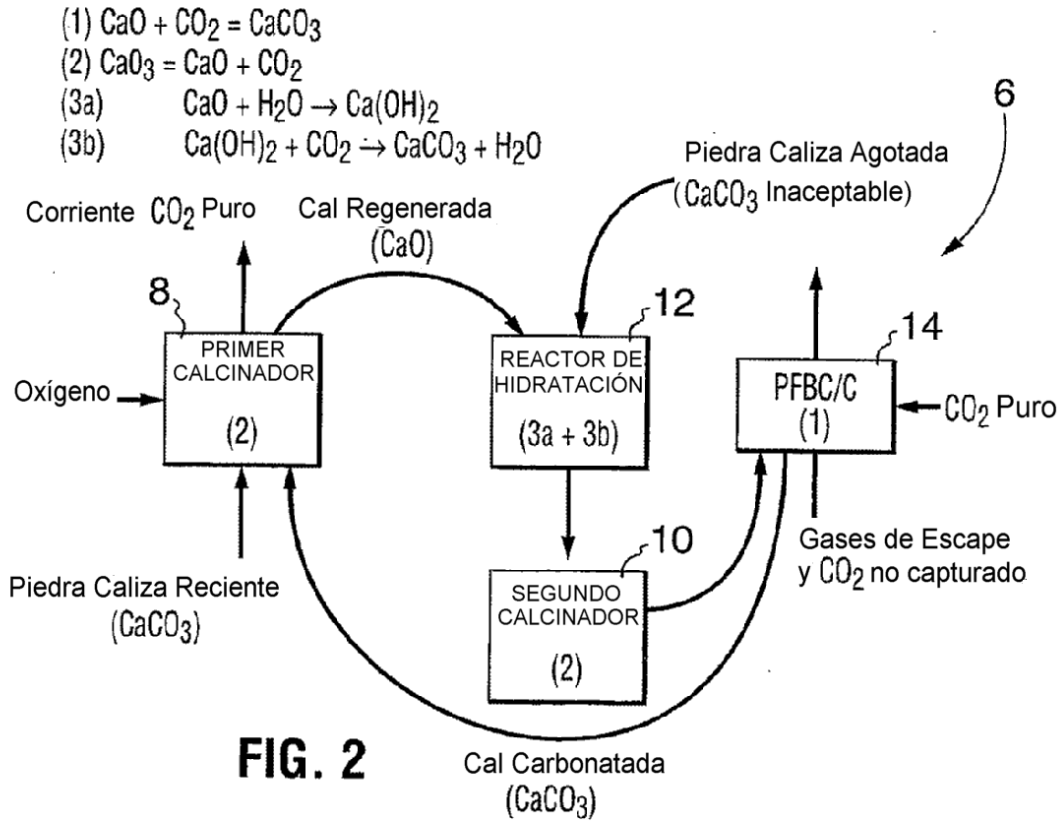


FIG. 2

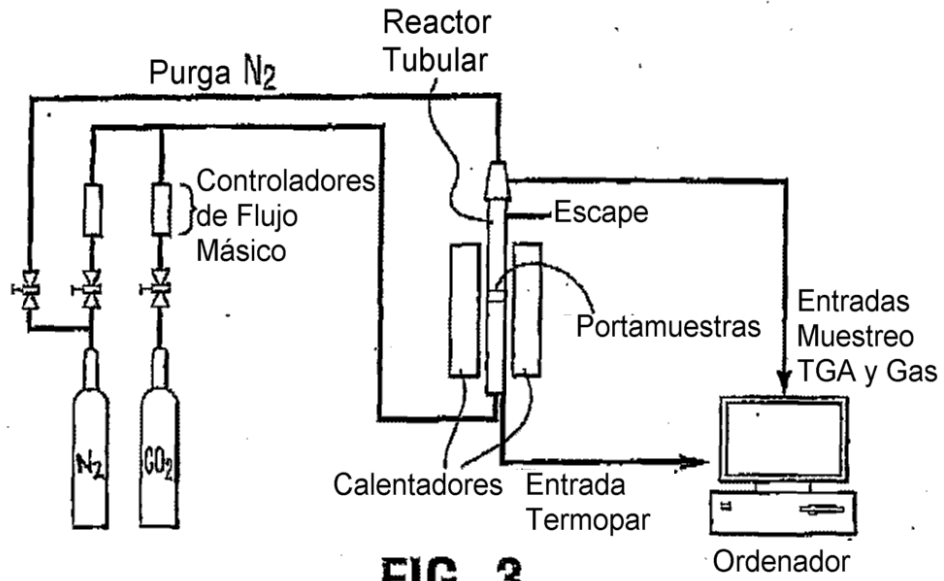


FIG. 3

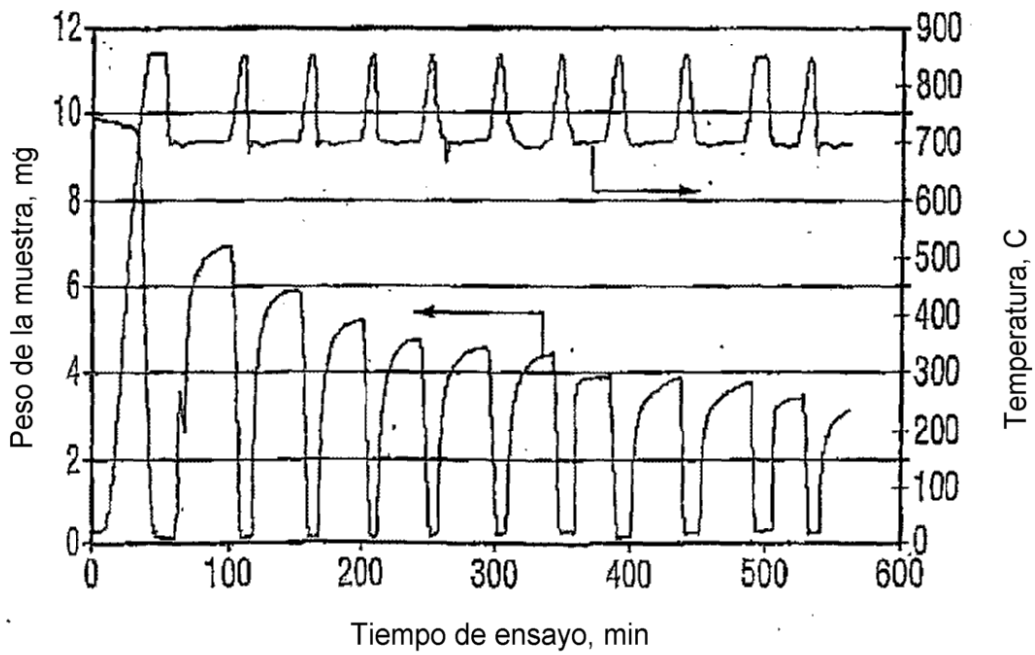


FIG. 4

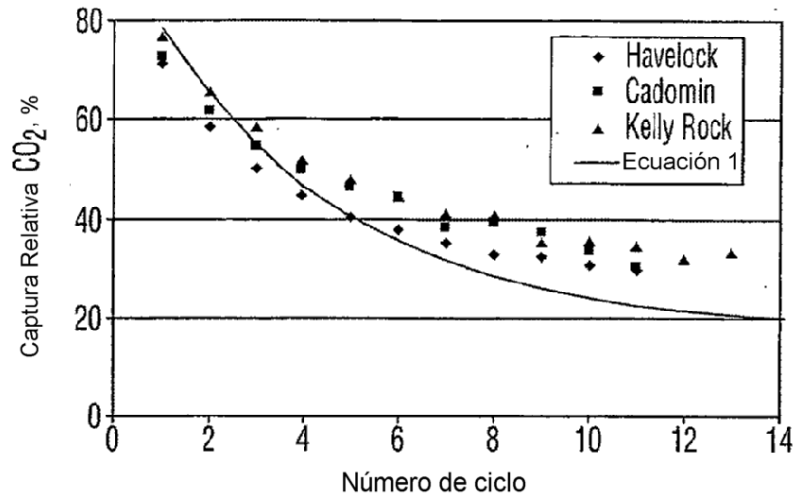


FIG. 5

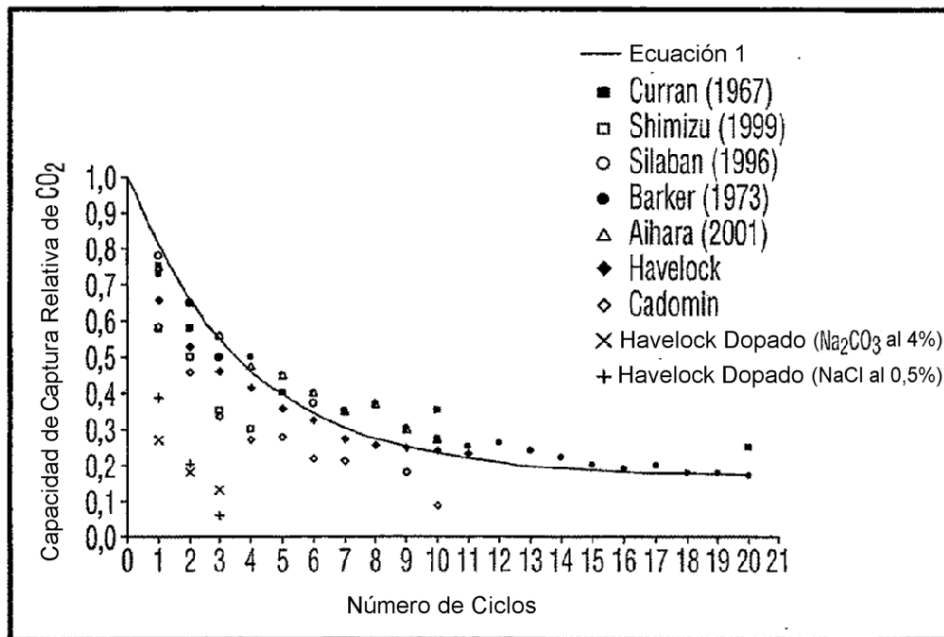
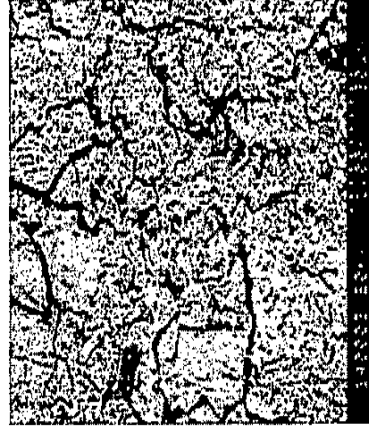


FIG. 6



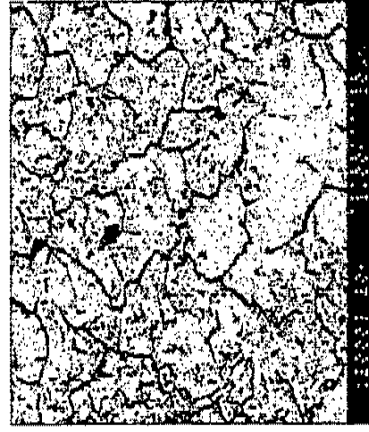
(c)



(f)



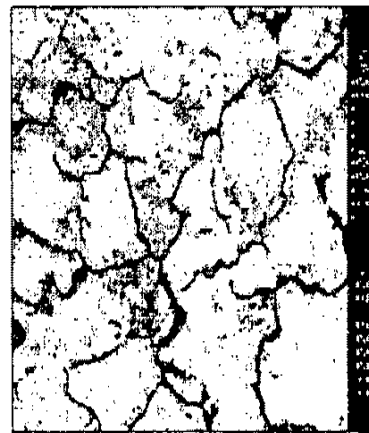
(b)



(e)



(a)



(d)

FIG. 7

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 Esta lista de referencias citadas por el solicitante es sólo para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tomado especial cuidado en la compilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- 10
- US 5792440 A [0009]
 - US 4185080 A [0010]
 - US 4312280 A [0011]
 - US 4900533 A [0012]
 - US 6290921 B [0013]
 - US 6537425 B [0013]
- 15

Documentos de patentes no citados en la descripción

- 20
- **Abanades, J.C.** Chemical Engineering Journal, 2002, vol. 90, 303-306 [0033] [0039]
 - **Razbin et al.** The Fluidized Bed Combustion of a High Sulphur Maritime Coal. ERL Division Report, December 1984, 85-44 [0041]