

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 491**

51 Int. Cl.:
B01D 53/62 (2006.01)
F24J 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09382169 .2**
96 Fecha de presentación: **16.09.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2305366**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.04.2011**

54 Título: **Procedimiento de captura de CO2 mediante CaO y la reducción exotérmica de un sólido**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.07.2012

73 Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
(CSIC)
C. Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

72 Inventor/es:
**Abanades García, Juan Carlos y
Murillo Villuendas, Ramón**

74 Agente/Representante:
Pons Ariño, Ángel

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).

ES 2 384 491 T3

DESCRIPCIÓN

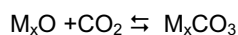
Procedimiento de captura de CO₂ mediante CaO y la reducción exotérmica de un sólido

La presente invención se refiere a un procedimiento cíclico para la captura del CO₂ de corrientes gaseosa procedentes de procesos de reformado, gasificación o combustión de cualquier combustible carbonoso, que comprende hacer reaccionar dicha corriente con un sólido que contiene al menos CaO y un metal o la forma oxidada de dicho metal, caracterizado porque la forma oxidada de dicho metal tiene una reacción de reducción suficientemente exotérmica como para que el calor desprendido en la misma sea capaz de provocar la descomposición de CaCO₃.

Estado de la técnica anterior

La captura de CO₂ producido en los procesos industriales es fundamental para una lucha efectiva contra el cambio climático en las próximas décadas. Como es sabido, estas tecnologías hacen posible el uso a gran escala de los combustibles fósiles en la generación de electricidad, calor o hidrógeno, con emisiones muy reducidas de CO₂. El Panel Intergubernamental para el Cambio Climático de la ONU, IPCC, publicó un Informe Especial sobre Captura y Almacenamiento de CO₂ (IPCC, 2005, www.ipcc.ch) en el que se revisaron las tecnologías existentes y en desarrollo para capturar el CO₂ generado en grandes fuentes estacionarias y su posterior confinamiento en una variedad de formaciones geológicas profundas. Para el almacenamiento a gran escala de CO₂ se requiere la obtención previa de una corriente altamente concentrada en CO₂ ("captura de CO₂"). La captura de CO₂ es la etapa más costosa en términos económicos y energéticos (IPCC, 2005). Con procesos conocidos de absorción de CO₂ de gases de combustión por lavado con solventes químicos (captura de CO₂ por postcombustión) hay una gran penalización energética debido al alto consumo de calor en la etapa de regeneración y a un gran aumento de inversión debido a los grandes volúmenes de los equipos necesarios para tratar gases a presión atmosférica. En tecnologías de oxidación, la penalización energética y económica proviene de la necesaria planta de separación de aire a gran escala, por métodos criogénicos, para obtener todo el O₂ necesario para la combustión del combustible. Los procesos de precombustión son intrínsecamente más eficaces energéticamente en la etapa de separación de gases por operar a presión, pero se requieren costosas etapas de gasificación o reformado seguidas de etapas de purificación y desplazamiento de agua ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, "shift" en inglés) para transformar el combustible en una mezcla de CO₂ y H₂. Los principales procesos comerciales para estas tres rutas se discuten y revisan en más detalle en (IPCC, 2005).

Existe un gran interés en todo el mundo en desarrollar nuevas tecnologías de captura de CO₂ que puedan reducir la penalización energética y el coste de los equipos necesarios respecto a los procesos conocidos. Particularmente relevantes, son dos familias de procesos de separación de gases que hacen uso de reacciones gas-sólido reversibles a alta temperatura para transportar CO₂ u O₂ entre distintos reactores o etapas en los que las siguiente reacción o su reversible pueden tener lugar:



En el primer caso, las reacciones de carbonatación más estudiadas para procesos de separación de CO₂ se refieren al uso de CaO, aunque M_xO pueden ser también ciertos óxidos de Li, K, Na, Mg, Ba y otros. (D P Harrison, Sorption-

Enhanced Hydrogen Production: A Review, Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 6486-6501) ha publicado recientemente una revisión de los procesos propuestos desde finales del siglo XIX utilizando al CaO como sorbente regenerable de CO₂ en procesos de gasificación de carbón ("proceso aceptor") o biomasa, o de reformado asistido de gas natural (SER: "sorption enhanced reforming" en inglés) u otros hidrocarburos gaseosos. Como ejemplo, para el caso de metano, la reacción de reformado con vapor de agua en presencia de CaO sería:



El beneficio de la presencia de CaO en la reacción anterior, o sus equivalentes con otros combustibles carbonosos e hidrocarburos, ha sido ampliamente descrito en el estado del arte. Por una parte, la reacción de carbonatación (exotérmica) aporta calor al sistema haciendo que la entalpía de la reacción global anterior sea prácticamente neutra. Por otra parte, el equilibrio de intercambio con agua, "shift", etapa intermedia en la reacción anterior, se desplaza a la derecha gracias a la absorción de CO₂ por el CaO. Esto ofrece grandes ventajas teóricas en eficiencia energética y costes en la etapa de producción de hidrógeno. Sin embargo, un problema importante es que el proceso completo requiere la calcinación posterior de CaCO₃ para dar CO₂ y CaO (entalpía entorno a 182 kJ/mol en condiciones normales), lo que requiere un gran aporte de energía. Además, puesto que el objetivo de todo proceso de captura de CO₂ es generar una corriente muy concentrada en CO₂, la calcinación de CaCO₃ debe realizarse en atmósferas ricas en CO₂. Puesto que el equilibrio impone temperaturas muy altas de calcinación (entorno a 900°C en CO₂ puro a presión atmosférica), el aporte de calor al sistema es en la práctica muy problemático en todos los procesos propuestos. Shimizu y cols (A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes Shimizu, T.; Hiram, T.; Hosoda, H.; Kitani, K.; Inagaki, M.; Tejima, K.. Trans. IChemE 1999, 77 (Part A), 62) propusieron la idea de quemar con O₂ puro un combustible alimentado al calcinador de CaCO₃, pero esto introduce una importante penalización energética a causa de la planta criogénica de separación de aire necesaria para obtener O₂ puro, en el siguiente artículo (Fluidized Bed Combustion Systems Integrating CO₂ Capture with CaO. Abanades, J. C.; Anthony, E. J.; Wang, J.; Oakey, J. E. *Environ. Sci. Tech.* 2005, 39, (8), 2861.) Se han descrito procesos operando a muy altas temperaturas en los que se consigue transferir el calor de regeneración desde la propia cámara de combustión, ayudados por el uso de vapor y/o vacío en el calcinador. Pero estos procesos son complejos, pueden requerir materiales especiales no desarrollados todavía, están limitados a ciertos combustibles, y son inaplicables a plantas ya existentes generadoras de CO₂. El problema de la calcinación de CaCO₃ para generar CaO y una corriente concentrada de CO₂ susceptible de almacenamiento geológico también existe en la industria de producción de cemento, que calcina grandes cantidades de CaCO₃. El problema de la calcinación de CaCO₃ para generar CaO y una corriente concentrada de CO₂ es todavía más importante en procesos a alta presión, por la necesidad de trabajar a temperaturas todavía mayores de calcinación para vencer la presión de equilibrio de CO₂.

Por tanto, de la discusión anterior se concluye que hoy no existe una solución óptima al problema de la calcinación de CaCO₃ con generación de una corriente concentrada de CO₂.

La segunda familia de nuevos procesos de captura de CO₂ referida antes, hace uso de reacciones de oxidación-reducción de un metal de transición (Fe, Ni, Co, Mn, Cu etc) o de otros equilibrios redox (CaS/CaSO₄ u otros) para transportar de forma energéticamente muy efectiva y selectiva el O₂ del aire hasta las moléculas gaseosas de combustible, sin contacto directo entre el aire y dicho combustible (los procesos se suelen referir como de combustión no mezclada o "unmixed combustion", sin llama o "flameless", o de transportadores de oxígeno o "chemical looping combustión"). En estos procesos, en el reactor de oxidación o "reactor de aire" se oxida el metal (o el CaS) a alta temperatura en un proceso siempre muy exotérmico. El óxido metálico (o CaSO₄) se transporta luego a un reactor de reducción o "reactor de combustible" donde se oxida el combustible y se reduce el óxido

metálico (o el CaSO_4) en una reducción normalmente endotérmica (excepto en el caso de CuO a Cu o CaSO_4 a CaS que es exotérmica con algunos gases de interés). Estos procesos de combustión se han estudiado principalmente para gases y oxidación completa del gas combustible a CO_2 y H_2O . Pero existen propuestas recientes para el caso de combustibles sólidos y para el caso de oxidación incompleta o de reformado de gases combustibles ("chemical looping reforming"). Una reciente revisión de esta familia de procesos se puede encontrar en Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO_2 separations, Mohammad M. Hossain, Hugo I. de Lasa (Chem Engng. Sci, 63 (2008) 4433-4451) para el caso de sistemas de reacción con un metal y su óxido metálico y en Clean combustion of solid fuels, Jinsheng Wang, Edward J. Anthony (Applied Energy, vol. 85, (2-3), 2008, 73-79) para el sistema CaS - CaSO_4 . Particularmente interesante es destacar que en estos procesos se alcanzan los máximo rendimientos de generación de electricidad o hidrógeno operando el reactor de oxidación a altas presiones, especialmente cuando la temperatura de los gases resultantes de la etapa de oxidación se aumenta para adecuarla a temperaturas típicas de entrada a turbinas de gas, mediante la combustión de más gas natural entre el reactor de oxidación y la turbina. Evidentemente, este último método para aumentar la eficiencia de la turbina tiene la desventaja de que el carbono contenido en este combustible adicional no se captura y se emite como CO_2 a la atmósfera en los gases de escape de la turbina.

Las ventajas teóricas de esta familia de procesos de "combustión sin llama" o "chemical looping" operados a presión son notables, debido a la despreciable penalización energética en la obtención de una corriente separada de CO_2 en el proceso global de combustión del combustible en aire. Sin embargo, el estado de desarrollo de la tecnología es todavía muy preliminar. Por una parte, la aplicación a combustibles sólidos puede presentar importantes dificultades de gestión de cenizas e impurezas. Wang y Anthony (2008) reivindican que el sistema de combustión sin llama o "chemical looping" que hace uso de la reacción de reducción de CaSO_4 a CaS con CO no tiene estos problemas, pero en este caso la propia obtención de CO es problemática a partir de una gasificación de C con CO_2 , que es muy endotérmica y demanda gran cantidad de energía externa, difícil de transferir teniendo en cuenta las altas temperatura necesarias en el gasificador. En la patente US 2004/0237404 se plantean también procedimientos para producir hidrógeno basados en la presencia de CaO , formando CaCO_3 que se calcina mediante calor transportado por sólidos circulando desde la etapa de oxidación de CaS a CaSO_4 , cerrándose el ciclo con la reacción endotérmica de reducción de CaSO_4 a CaS con ciertos combustibles carbonosos, transfiriendo también en este caso el calor entre reactores mediante la circulación de sólidos a diferentes temperaturas.

Por otra parte, la aplicación principal de los procesos anteriores de combustión sin llama a gas natural u otros gases combustibles limpios, obliga a la operación de estos sistemas a muy alta presión y temperatura, para permitir la utilización de turbinas de gas, y hacer posible los altos rendimientos de conversión a electricidad típicos de los ciclos combinados de gas. Sin embargo, el carácter altamente exotérmico o endotérmico de las reacciones redox implicadas, hacen recomendable trabajar con sistemas de lechos fluidizados circulantes interconectados. Pero estos sistemas de reactores son relativamente exóticos, porque no existe hoy mucha experiencia ni ejemplos prácticos en los que se operen lechos fluidizados circulantes a presión aguas arriba de una turbina de gas.

Por todo ello, sigue siendo evidente la necesidad de encontrar métodos de combustión sin llama que sean más viables en la práctica y exploten mejor el potencial de altos rendimientos de las turbinas de gas modernas. En esta línea, la patente US5509362 combina por primera vez métodos de reformado en presencia de CaO descritos en el estado de arte previo, para resolver el problema de la regeneración endotérmica de CaCO_3 generado durante la etapa de reformado con métodos en los que se aprovecha la "combustión sin llama" de un combustible con un óxido metálico. En concreto, propone en una de las aplicaciones de su invención (referida como K) la utilización de CaO

como sorbente de CO_2 durante el reformado de un gas combustible, en un modo en el que el CaO está mezclado en lecho fijo con FeO . Parte del hidrógeno producido durante la reacción de reformado, reduce en el mismo lecho gran parte del FeO a Fe . Cuando el lecho está casi agotado en CaO (convertido en CaCO_3) y suficientemente convertido a Fe , el problema de la regeneración de CaCO_3 se resuelve iniciando un ciclo de alimentación de aire al reactor, de modo que la reacción exotérmica de oxidación de Fe a FeO con aire sea capaz de generar el calor para descomponer el carbonato. En una patente posterior US5827496 se describe en más detalle el mismo procedimiento (referido como E), extendiéndolo a otros sistemas con CaO (incluyendo la opción de CaO soportado en una matriz cerámica) y otros sistemas redox utilizables en procesos de "combustión no mezclada" que incluyen cobre y óxidos de cobre, hierro y óxidos de hierro, níquel y óxido de níquel, cobalto y óxidos de cobalto y mezclas de dichos sólidos. Su mezcla preferente es CaO/CaCO_3 y Ni/NiO por las propiedades catalíticas conocidas del Ni en las reacciones de reformado, aunque indica que en el caso de utilizar otros sistemas redox, sería posible utilizar metales nobles de conocida actividad catalítica sustituyendo al níquel.

Los procedimientos propuestos por Lyon referidos en el párrafo anterior, resuelven elegantemente el problema de la calcinación de CaCO_3 generado en etapas de producción de hidrógeno por reformado asistido por la presencia de CaO , ya que se aprovecha en estos procedimientos la gran eficiencia en la transferencia de calor desde las partículas de metal oxidándose con el O_2 del aire en el mismo lecho donde están presentes las partículas de CaCO_3 . Además, una publicación posterior del mismo grupo (Unmixed reforming: a novel autothermal cyclic steam reforming process, in *Advances in Hydrogen Energy*, R.V. Kumar, R.K.Lyon J A. Cole. Padró and Lau Eds., Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000) presenta una validación experimental de la operación de estos lechos fijos en un modo tal que todas las reacciones se producen en estrechos frentes de reacción, que permiten el diseño de operaciones cíclicas sobre un mismo lecho de materiales sólidos, alternando en diferentes ciclos temporales la alimentación de reactantes gaseosos y las condiciones de temperatura y presión en dichos lechos fijos. Pero hay que destacar aquí, que estos procesos solo resuelven parcialmente el problema de las emisiones de CO_2 del sistema en su conjunto, ya que el CO_2 generado en la descomposición del CaCO_3 sale del reactor de oxidación del metal con aire, y por tanto, está muy diluido con el N_2 emitido a la atmósfera desde ese reactor de oxidación.

En una patente posterior, US6911057-B2, Lyon revela un nuevo proceso que reivindica resolver también el problema anterior. El proceso propuesto incluye un sistema de tres lechos fluidizados interconectados donde circulan cantidades adecuadas de CaO , Fe_2O_3 o de sus derivados CaCO_3 y FeO . El primer lecho es un gasificador de carbón a presión donde el CO_2 reacciona con CaO para formar CaCO_3 e hidrógeno como se ha descrito en el estado del arte anterior. El segundo lecho central recibe dos corrientes: una contiene sólidos con parte del carbón no convertido en el primer lecho y la otra contiene Fe_2O_3 proveniente del tercer lecho a muy alta temperatura ($>1500^\circ\text{C}$). Dichos sólidos reaccionan en el segundo lecho para generar parte del calor necesario para la descomposición del CaCO_3 . Las corrientes de salida del segundo lecho contienen por tanto CaO para mantener la reacción en el primer lecho y un cierto contenido en FeO que debe re-oxidarse a Fe_2O_3 en el tercer lecho con aire, para cerrar el proceso cíclico de reacciones.

Aunque la patente anterior resuelve conceptualmente el problema de la conversión del combustible a hidrógeno con la generación separada de una corriente pura de CO_2 , y explota las ventajas teóricas conocidas cuando se trabaja con el ciclo CaO/CaCO_3 en reformado de un combustible y la ventajas teóricas conocidas cuando se utilizan procesos de "combustión no mezclada" usando sistemas redox de metal/óxido de metal, es evidente que el proceso contiene numerosas barreras prácticas para su desarrollo. Como se ha mencionado antes, la operación con lechos fluidizados interconectados a presión, planteando la alimentación de sus gases de escape a turbinas de gas de alto

rendimiento, no es una práctica demostrada en la industria. Además, la combustión del combustible sólido proveniente del primer lecho con Fe_2O_3 sólido en el segundo lecho no es trivial, porque las reacciones sólido-sólido tienden a ser lentas, siempre a través de etapas gaseosas intermedias. Por otra parte, la temperatura necesaria para operar el tercer lecho es muy alta (1400-1600°) y los sólidos conteniendo CaO o CaCO_3 del segundo lecho tenderán a desactivarse drásticamente a dichas temperaturas y a perder capacidad de absorción de CO_2 en el primer reactor de reformado.

De la discusión anterior se desprende que los procesos que hasta hoy se han planteado para la captura de CO_2 sin penalización energética mediante el uso de reacciones gas-sólido reversibles a alta temperatura (con sistemas CaO/CaCO_3 , con sistemas metal/óxido-metálico o con sistemas combinados de ambos) presentan alguna o algunas dificultades prácticas que hacen difícil su implementación o reducen drásticamente sus ventajas teóricas.

Descripción de la invención

La presente invención propone una solución para los problemas anteriormente planteados describiendo un nuevo procedimiento de captura de CO_2 sin penalización energética y su aplicación práctica a procesos existentes de reformado, gasificación o combustión de cualquier combustible carbonoso de naturaleza fósil o biomasa.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento cíclico para la captura del CO_2 contenido en una corriente gaseosa que comprende hacer reaccionar dicha corriente con una mezcla que contiene al menos CaO(s) y un segundo sólido o la forma oxidada de dicho segundo sólido, caracterizado porque la forma oxidada del segundo sólido tiene una reacción de reducción exotérmica con un gas combustible donde el calor desprendido en la misma se usa para la descomposición de CaCO_3 .

Preferiblemente, en el procedimiento anteriormente descrito, el segundo sólido es un metal o su forma oxidada, o un sulfuro o sulfato de alcalinotérreo.

Como segundo sólido del procedimiento de captura de CO_2 de la invención se podría utilizar cualquier óxido metálico cuya reacción de reducción con un gas combustible sea exotérmica, siendo preferente la utilización de óxidos metálicos con reacciones de reducción altamente exotérmicas. Puesto que la capacidad de transporte de oxígeno es mucho mayor (por unidad de masa de óxido) y las cinéticas y reversibilidad de las reacciones de oxidación y reducción son más rápidas en el caso del sistema CuO-Cu , la descripción y los ejemplos de la presente invención para óxidos metálicos se refieren principalmente al sistema CuO-Cu . Más preferiblemente, el segundo sólido es Cu y su forma oxidada es CuO , o el segundo sólido es CaS y su forma oxidada es CaSO_4 .

El uso de una reacción de reducción exotérmica de un sólido (preferiblemente CuO a Cu a partir de ahora) para obtener el calor necesario para la calcinación de CaCO_3 a CaO , genera así una corriente concentrada de CO_2 y un sorbente (CaO) activo en varias etapas de procesos de captura de CO_2 . La utilización de una reacción de reducción exotérmica de un sólido para facilitar la descomposición de CaCO_3 en procedimientos cíclicos de captura de CO_2 es totalmente novedosa. Esta forma de calcinación, permite reducir drásticamente la penalización energética de procedimientos de captura de CO_2 que hacen uso de ciclos de carbonatación-calcinación de CaO/CaCO_3 . La ventaja de la etapa de reducción y calcinación simultáneas de la presente invención frente a procedimientos actuales de carbonatación-calcinación descritos en el estado del arte es la ausencia de la penalización energética asociada a la producción criogénica de O_2 .

En una realización preferida, la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- a) Carbonatación del CaO con el CO₂ contenido en la corriente gaseosa a tratar en presencia del segundo sólido en su forma reducida.
- b) Oxidación del segundo sólido de la etapa (a) con aire en presencia del CaCO₃ formado en la carbonatación del CaO.
- c) Reducción de la forma oxidada del segundo sólido obtenida en la etapa (b) con un gas combustible y calcinación simultánea del CaCO₃.

Frente a otros procedimientos descritos en el estado del arte, en los que se calcina CaCO₃ haciendo uso de una reacción de oxidación de un metal o de CaS con aire, emitiendo a la atmósfera una corriente de CO₂ diluido en nitrógeno, la ventaja del procedimiento de captura de CO₂ de la invención es la generación en la etapa de reducción y calcinación de una corriente muy concentrada en CO₂ y vapor de agua, fácilmente separables para destinar el CO₂ a usos o almacenamiento geológico permanente.

Frente a otros procedimientos en los que se calcina CaCO₃ con calor proveniente de otros dispositivos a altas temperaturas, la ventaja de la etapa de reducción y calcinación simultáneas es evidente por la alta eficiencia en la transmisión de calor entre reacciones que tienen lugar en un mismo reactor y por las temperaturas moderadas a las que se pueden operar todos los dispositivos, ahorrando en materiales especiales y evitando etapas complejas de intercambio de calor a muy alta temperaturas.

La generación de CaO en la calcinación de CaCO₃ con el calor de reducción de CuO a Cu abre la puerta a distintos procedimientos cíclicos de captura de CO₂ en diversos procesos de transformación de combustibles en energía útil. El esquema de reacciones cíclicas implicadas en los procedimientos de invención se esquematiza en la Figura 1 para el caso del sistema CuO/Cu. Un esquema similar sería planteable para el sistema CaSO₄/CaS, ya que el CaSO₄ también sufre una reacción muy exotérmica de reducción con algunos gases combustibles (particularmente con CO).

En una realización preferida, en el procedimiento anteriormente descrito la corriente gaseosa a tratar procede de un proceso de reformado de gases o un proceso de gasificación de combustibles sólidos. Preferiblemente, estos combustibles sólidos se seleccionan entre biomasa o carbones reactivos.

En una realización preferida, el gas combustible del procedimiento descrito anteriormente se selecciona entre gas natural, gas de síntesis o gas de gasificación con alto contenido en CO y bajo o nulo contenido en N₂.

En otra realización preferida, la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- a) Carbonatación del CaO con el CO₂ contenido en la corriente gaseosa a tratar en presencia del segundo sólido en su forma oxidada,
- b) Reducción de la forma oxidada del segundo sólido con un gas combustible y calcinación simultánea del CaCO₃ obtenido en la etapa (a).

- c) Oxidación de la forma reducida del segundo sólido obtenido en la etapa (b) con aire en presencia del CaO formado en la calcinación del CaCO_3 .

Preferiblemente, en este procedimiento la corriente gaseosa a tratar procede de un proceso de combustión de combustibles carbonosos.

- 5 En una realización preferida, el gas combustible en la etapa de reducción se selecciona entre gas natural, gas de síntesis o gas de gasificación con alto contenido en CO y bajo contenido en N_2 , siendo más preferible éste último.

En una realización preferida, parte del gas resultante de la etapa de oxidación del metal se enfría y se recircula para mezclarlo con el aire empleado en la etapa de oxidación del metal. Preferiblemente, la otra parte del gas resultante de la etapa de oxidación del metal se mezcla con aire y un combustible y se expande en una turbina de gas.

- 10 Preferiblemente, el procedimiento de la presente invención se realiza en reactores de lecho fijo o de lecho fluidizado interconectados.

Preferiblemente la etapa de oxidación se realiza a una temperatura entre 700 y 900°C, en otra realización preferida, la etapa de oxidación se realiza a una presión entre 20 y 30 atmósferas.

- 15 Preferiblemente la etapa de reducción y calcinación se realiza a una temperatura entre 800 y 900°C a presión atmosférica, más preferiblemente, la etapa de reducción y calcinación se realiza a presión por debajo de la atmosférica para reducir las presiones parciales de CO_2 y acelerar la reacción de calcinación.

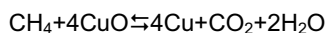
En una realización preferida la etapa de reducción y calcinación se realiza con alimentación adicional de vapor para reducir las presiones parciales de CO_2 y acelerar la reacción de calcinación.

- 20 Para entender las ventajas de los procedimientos descritos en esta invención, es necesario destacar que, como ya se ha discutido para otros procesos descritos en el estado de la técnica se hace uso de reacciones reversibles de sólidos a altas temperatura, la energía aportada por el combustible que se alimenta al sistema es idéntica a la energía liberada por el combustible en su combustión completa a CO_2 y H_2O en procesos de combustión convencional con aire. Pero en el sistema de reacciones reversibles globales representado en la Figura 1, del que hacen uso los procedimientos descritos en esta invención, la energía originalmente contenida en el combustible se libera en forma de energía química contenida en H_2 y/o Cu. Por tanto, en el procedimiento de captura de CO_2 de la presente invención, la mayor parte de la energía acaba liberándose en dispositivos sin emisiones de CO_2 alimentados con combustibles libres de carbono (H_2 y/o Cu susceptibles de oxidación a H_2O y CuO, liberando energía útil).

- 30 La implementación práctica de este procedimiento general a combustibles concretos y gases de combustión concretos, permite definir diversos procedimientos específicos de captura de CO_2 tanto para procesos de reformado o gasificación de combustibles con vapor de agua como para procesos de captura de CO_2 de gases de combustión.

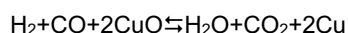
Una primera consideración común a todos estos procedimientos de aplicación del procedimiento de captura de CO_2 de la invención afecta al comportamiento de los sorbentes sólidos, o de los lechos fijos o fluidizados de sólidos, en las distintas etapas necesarias para llevar a cabo los distintos procedimientos.

En primer lugar hay que definir la proporción de los elementos principales (el ratio molar Ca/Cu teniendo en cuenta las entalpías de reacción en las condiciones de reacción). Para el caso del sistema CuO/Cu (es realizable un ejercicio similar para los casos del sistema CaS/CaSO₄), estas entalpías varían dependiendo de la naturaleza del combustible utilizado en la etapa de reducción. Cuando se utiliza CH₄ como combustible en una reacción de reformado, la reacción global en la etapa de reformado incluyendo captura de CO₂ con CaO a 600°C es ligeramente exotérmica (- 17.9 kJ/mol). Si se utiliza también CH₄ en la etapa de regeneración de CaCO₃ mediante reducción de CuO a Cu (-157 kJ/mol CH₄ PCI en condiciones normales).



se requiere como mínimo generar un calor de reacción idéntico al de descomposición de CaCO₃ (entorno a +167 kJ/mol a 850°C). Teniendo en cuenta las ligeras diferencias de entalpías de reacción, se requieren 4.2 moles de Cu por mol de Ca activo en el sorbente (moles de CaCO₃ formado) para hacer cero la entalpía global de la reacción global de calcinación de CaCO₃ con la reacción de reducción anterior.

Cuando se utiliza gas de síntesis en la etapa de reducción de CuO y regeneración de CaCO₃, la reacción para una mezcla equimolar de CO e H₂ es:



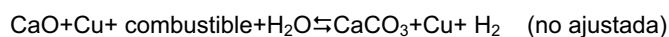
Puesto que las entalpías de reducción de CuO con H₂ (-80kJ/molH₂) y CO (-131kJ/mol CO) son mayores por mol de CuO que las del metano, es evidente que la utilización de estos gases en la etapa de reducción y calcinación es favorable en todos los procedimientos, especialmente con gases de síntesis con el máximo contenido en CO. Requiriéndose en el caso del CO una relación molar Cu/Ca mínima teórica de 1.3 (frente a 4.2 para el caso de CH₄) para hacer igual a cero la entalpía de la reacción global de la etapa de reducción y calcinación. La presencia de un soporte acompañando a CaO y Cu, o de un tercer sólido con propiedades catalíticas para algunas de las reacciones implicadas en los procedimientos específicos, debe mantenerse al mínimo permitido por el método de preparación del sorbente, de modo que exista una demanda mínima de calor adicional para calentar estos materiales a las condiciones de reacción. Por tanto, es evidente que los valores de relación molar Cu/Ca anteriores son solo indicativos. Además, en procesos reales puede ser necesario aportar calor adicional para calentar reactantes y productos o puede ser posible plantear con técnicas de intercambio de calor dentro del estado del arte formas auxiliares de aportar calor externo a la etapa de calcinación de CaCO₃, de modo que no todo el calor requerido por el reactor de regeneración de CaCO₃ deba obtenerse de la reacción exotérmica de reducción de CuO.

Una vez establecida una relación molar Cu/Ca ilustrativa mínima, cabe revisar aquí brevemente la información experimental conocida sobre las principales reacciones de sólidos conteniendo cantidades suficientemente altas de CaO y CuO. Por una parte, es necesario que las reacciones CaO/CaCO₃ y Cu/CuO sean reversibles, no solo termodinámicamente hablando sino desde el punto de vista cinético. La reacción de calcinación puede ser muy rápida y prácticamente completa en un amplio intervalo de temperaturas entorno a 800°C y superiores, preferiblemente entre 750-900°C a presión atmosférica, dependiendo de la presión parcial de CO₂. Desafortunadamente, la reacción inversa de carbonatación de CaO para dar CaCO₃ es solo rápida hasta un cierto nivel de conversión, que decrece rápidamente con el número de ciclos, hasta un valor residual establecido experimentalmente entorno al 7% para calizas naturales. Pero ya se han publicado valores superiores al 20% para otros materiales o pellets de CaCO₃ preparados de forma sintética o soportados o cementados con materiales cerámicos similares a los utilizados para soportar catalizadores comerciales.

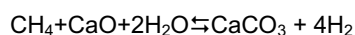
Por tanto, aunque son de prever en el futuro nuevos desarrollos y metodologías de preparación de sorbentes especiales y adecuados para los procedimientos de esta invención, las reivindicaciones de esta invención no se ven afectadas por estos desarrollo independientes de materiales especiales, y para el resto de discusión sobre los procedimientos, se asume que se dispone de un sorbente adecuado, reversible en las reacciones de carbonatación y calcinación y en las reacciones de oxidación-reducción, con un contenido de CaO activo preferiblemente entre el 5-25% en peso y un contenido de CuO activo entre el 10% y el 70%. Como en cualquier otro sistemas de reacciones reversibles descrito en el en el estado del arte, se debe prever la purga periódica o en continuo de sorbente de baja actividad y su sustitución por sorbente fresco.

En los procedimientos específicos descritos a continuación se consideran también como parte del estado del arte los dispositivos individuales (turbinas de gas, pilas de combustible) necesarios para obtener electricidad o trabajo útil de la combustión de H₂ o de la expansión del aire calentado gracias a la oxidación de Cu a CuO. Se consideran parte del estado del arte los dispositivos auxiliares (gasificadores de combustibles sólidos o reformadores de hidrocarburos) para producir gas de síntesis. Se consideran parte del estado de arte los dispositivos de intercambio de calor y sus distintas formas de integración en el sistema, con el objeto de maximizar rendimientos energéticos globales. Se consideran también parte del estado del arte las formas conocidas de preparar o disponer de partículas de sorbente, pellets o lechos de sólidos (fijos o fluidizados) de CaCO₃ y CuO (o sus derivados Cu y CaO), con las fracciones y granulometría adecuadas para permitir las distintos procedimientos descritos en la presente invención. Cada procedimiento puede requerir distintas técnicas de preparación para mezclar y soportar los materiales activos convenientemente mezclados, en algunos casos acompañados de catalizadores adicionales de metales nobles u otros descritos en el estado del arte como catalizadores activos en las distintas reacciones de reformado. Se considera también parte del estado del arte las necesarias operaciones de purificación de gases resultantes de las distintas etapas que forma parte de los procedimientos de esta invención. Se consideran también parte del estado del arte las líneas o etapas de purgas de sólidos y líneas o etapas de alimentación de sólidos frescos, que permiten mantener la actividad de los materiales en la reacciones química que fundamentan los procedimientos de invención y purgar materiales inertes (cenizas o subproductos sólidos de reacción) introducidos al sistema por los combustibles. Todos los equipos no esenciales, que forman parte del estado del arte y pueden omitirse en la descripción de los procedimientos descritos en esta invención, no se han incluido en las Figuras explicativas.

Así, se plantean a continuación dos procedimientos específicos de reformado y gasificación que se inician en dispositivos ya conocidos (gasificadores en procesos "aceptor" o reactores en procesos de reformado asistido descritos en el estado del arte) en los que tiene lugar la reacción global:



Un primer procedimiento específico derivado de la presente invención es un procedimiento de captura de CO₂ de gases de reformado de gas natural (u otros hidrocarburos gaseosos) con vapor según se esquematiza en la Figura 2. El reactor de reformado A se alimenta de una corriente de gas natural 11 y de una corriente 33 que contiene el material sólido (CaO y Cu) con las cantidades necesaria de CaO para hacer posible la reacción:



El propio Cu presente en el sorbente durante la etapa de reformado tiene actividad catalítica conocida en reacciones de reformado de metanol y de CH₄ con CO₂ (reformado seco) por lo que puede no ser necesario un catalizador adicional en esta etapa. En cualquier caso, la presencia de CaO, Cu y opcionalmente otros catalizadores permite

conseguir las condiciones para operar el reactor A y llevar la corriente gaseosa 12 a condiciones de equilibrio favorables a muy altos grados de descarbonatación y altas concentraciones de hidrógeno.

El producto sólido de la corriente 13 generado en el reactor A, está concentrado en CaCO_3 y Cu, y se debe llevar a un reactor de oxidación del Cu a CuO (reactor B), donde la oxidación se producirá con la corriente de aire 27. La reacción de oxidación en el reactor B debe diseñarse para poder obtener un máximo aprovechamiento energético de la oxidación de Cu a CuO porque aquí está la principal salida de la energía que se alimenta al sistema global de la Figura 2 en forma de combustible. También debe diseñarse la etapa B para mantener mínima la descomposición de CaCO_3 en este reactor de oxidación, ya que el CO_2 liberado en este reactor se emite a la atmósfera en los gases de escape de la turbina 24 junto con los componentes de la corriente de aire 27 alimentados al reactor. La corriente 24 contiene una fracción en volumen inferior o igual al cociente entre la presión parcial de equilibrio de CO_2 a la temperatura del reactor B y la presión total en el reactor B. Por tanto, para minimizar las pérdidas de CO_2 es siempre deseable operar el reactor B a alta presión.

Por tanto, en una configuración preferente del presente procedimiento, el aire de la corriente 27 necesario para la oxidación de Cu a CuO en el reactor B se comprime en el compresor D a unas 20-30 atmósferas antes de su alimentación al reactor, y se mezcla con la corriente de reciclo 25 muy rica en N_2 antes de entrar al reactor en la corriente 21. El flujo y concentración en O_2 de la corriente 21 puede ajustarse con el grado de reciclo de la corriente 25. Los gases a presión en la corriente 21 reaccionan con el Cu para dar CuO y se calientan a la temperatura de operación del reactor B, preferiblemente entorno a 700°C para limitar la descomposición de CaCO_3 a CO_2 (la presión de equilibrio de CO_2 a 700°C es aproximadamente 0.035 atm). De la corriente de gases calientes 22, formados principalmente de N_2 al haberse agotado el oxígeno en la reacción de oxidación de Cu, se extrae una corriente 25 mencionada antes, de la que puede extraerse calor (intercambiador no incluido en la figura por simplicidad). La corriente 23 de los gases restantes, puede expandirse en una turbina de gas.

Otra configuración preferente del presente procedimiento consiste en operar el reactor B a temperaturas más altas, de hasta 850°C , acelerando así todavía más las velocidades de oxidación y aumentando la temperatura de los gases a la entrada a turbina. En este caso, puesto que la presión parcial de CO_2 puede alcanzar 0.48 atm (equilibrio a 850°C) es esencial operar a alta presión (20-30 atmósferas) para mantener baja la fracción en volumen de CO_2 de la corriente de escape 24 y mantener en un valor aceptable el escape de CO_2 en dicha corriente.

Otra posibilidad no contemplada en la figura por simplicidad es realizar el reciclo 25 con gases ya expandidos en la turbina E y enfriados. La ventaja de este procedimiento es el mayor caudal de gases a presión que se expanden en la turbina. La desventaja es la necesidad de energía para re-comprimir la corriente 25 y la necesidad de más combustible (corrientes 51 o 52) para elevar la temperatura de gases de entrada a turbina

Para maximizar el rendimiento a electricidad de dicha turbina de gas, se incluye como opción preferente de este procedimiento la combustión del gas generado en el reactor A (principalmente H_2 y por tanto con un contenido reducido en carbono, representado con la corriente 52) con una segunda corriente de aire obtenida del compresor D de modo que el flujo másico de la corriente 23 y la temperatura de la corriente de gas que se expande en la turbina sean óptimos para poder usar en esta aplicación turbinas comerciales de gas natural con pocas modificaciones.

Otra opción preferente de este procedimiento, pero no contemplada en la figura 2 por simplicidad, hace uso del H_2 generado en el reactor A en una pila de combustible.

Otra opción preferente del procedimiento quema una pequeña parte de gas natural con aire a presión (corriente 51) para elevar la temperatura y el flujo de gases de entrada a la turbina a las condiciones que maximizan su rendimiento. El carbono contenido en el gas natural adicional alimentado (corriente 51) se emite a la atmósfera como CO_2 (reduce la eficacia global de captura de CO_2 del sistema) al estar muy diluido en los gases de escape de la turbina (corriente 24), pero dicha fracción de carbono es minoritaria respecto a la utilizada en el resto de procedimiento (corrientes 11 y 31) y permite salvaguardar la producción de H_2 en el reactor A para otros posibles usos.

Una tercera etapa, común a todas las opciones de este primer procedimiento de invención, consiste en regenerar el CaCO_3 formado en el reactor A con la reducción del CuO formado en la segunda etapa en el reactor B. Para ello, se alimenta el reactor C con la corriente 31 de gas natural u otro gas combustible con capacidad reductora de CuO en una reacción exotérmica, de modo que el calor desprendido por la reacción de reducción de CuO a Cu sea suficiente, o contribuya en la mayor medida posible, a mantener la temperatura del reactor C en condiciones de calcinación, descomponiendo el CaCO_3 presente en los sólidos de la corriente 26 y generando la corriente gaseosa 32, idealmente formada por CO_2 y vapor de agua, de la que sería fácil de separar y acondicionar el CO_2 para su almacenamiento geológico permanente con tecnologías de purificación y compresión que forman parte del estado del arte. Si hay disponibilidad de gas de síntesis (CO e H_2), éste sería un gas preferible respecto al gas natural para la etapa de reducción de CuO , por los mayores calores de reducción de un mol de CuO con estos gases (especialmente con CO). Los sólidos resultantes del reactor B (principalmente CaCO_3 y CuO) se han transformado en el reactor C en una mezcla de CaO y Cu con la que se puede iniciar un nuevo ciclo en el reactor A. La temperatura de operación del reactor C debe ser alta, preferiblemente mayor de 800°C , para favorecer la rápida descomposición del CaCO_3 y preferiblemente menor a 900°C para reducir problemas de desactivación del CaO y/o reacciones indeseadas de CuO conocidas en el estado del arte. La presión de trabajo del reactor C debe ser preferiblemente atmosférica o inferior a la atmosférica, para favorecer la descomposición del carbonato. Opcionalmente, la corriente 31 puede ir acompañada de una corriente de vapor para reducir la presión parcial de CO_2 en la atmósfera de reacción del reactor C, con el objeto de acelerar la reacción de descomposición de CaCO_3 .

Opcionalmente, puede ser beneficioso para la integración térmica del proceso global disponer de un sistema de intercambio que aporte o retire calor de los sólidos presente en las etapas o reactores A, B, C. En particular, puede ser especialmente útil para la operación óptima del sistema, aportar calor externo al reactor C (por ejemplo por combustión de H_2 o u otro combustible en la parte externa de los tubos que contienen los sólidos con CaCO_3 y CuO o desde las paredes de una pila de combustible donde se oxide el H_2 generado en el reactor A). Aunque este aporte de calor externo no sea estrictamente necesario desde un punto de vista teórico, puede facilitar el diseño y preparación de los materiales o lechos sólidos involucrados en el proceso, al permitir su formulación con fracciones más bajas de Cu sobre Ca en el sorbente. Por simplicidad, esta opción del procedimiento no ha sido representada en la Figura 2.

La descripción del procedimiento anterior se ha realizado suponiendo que todos los reactores gas-sólido implicados son reactores de lecho fijo. Pero podrían plantearse procedimientos conceptualmente similares en reactores de distinto tipo, como lechos fluidizados interconectados u otros sistemas de captura de CO_2 utilizando reacciones gas-sólido a altas temperaturas. Pero en este caso, ésta sería una opción indeseable por requerir operar el sistema con complejos sistemas mecánicos y de transporte de sólidos para permitir la operación a presión de los reactores A y B y la operación a presión atmosférica del reactor C. Operando todo el sistema a presión atmosférica, habría una

bajada en el rendimiento energético global del sistema al prescindir de las turbinas de gas y tener que extraer la energía contenida inicialmente en el gas natural solo en forma de calor.

Por tanto, es un aspecto preferente del presente procedimiento de invención la posibilidad de ejecutar el procedimiento de la Figura 2 con reactores de lecho fijo, que permiten explotar mejor las características del procedimiento y aprovechar el vasto conocimiento y experiencia práctica para operar lechos fijos a "presiones alternantes" con gases y sólidos a altas presiones y temperaturas.

Es por tanto un aspecto preferente del procedimiento de la Figura 2 la utilización del reactor A en un modo tal y como se indica en la Figura 3. En este caso, los sólidos no se desplazan entre reactores, sino que es el frente de reacción de reformado asistido por CaO el que se desplaza a través del lecho de sólidos, con el mismo resultado conceptual que el recogido en la Figura 2. Como puede verse en la Figura 3 y en uno de los ejemplos elegidos de invención la alimentación de gas natural y vapor al reactor A se encuentra con una primera parte del lecho compuesta de CaCO_3 y Cu (producto 13 en la Figura 2) y por tanto no existe reacción en esa zona. Es solo en el frente de reacción marcado en la Figura 3 donde se completa la reacción global de reformado con vapor de agua de CH_4 con absorción de CO_2 con CaO. Ese frente se mueve hacia arriba a medida que se agota el reactante sólido (CaO), y mientras esto ocurre, el producto gaseoso a la salida de dicho reactor (corriente 12 en la Figura 2 y 3) es principalmente H_2 y H_2O .

Cuando se agota el CaO en el reactor A, deben cambiarse las condiciones de presión y reactantes gaseosos en el lecho para iniciar una segunda etapa de reacción de los sólidos en el lecho (ahora principalmente CaCO_3 y Cu) como se esquematiza en la Figura 4, y que corresponde a la operación del reactor B en la Figura 2. Como se ha indicado anteriormente, el reactor de la Figura 4 debe operar a alta presión para maximizar el rendimiento de la turbina (E) a la que esta conectado según la Figura 2. Las condiciones de reacción en el reactor B deben ajustarse para conseguir la formación de un frente de reacción donde se lleva a cabo la reacción completa de oxidación de Cu a CuO según se indica en la Figura 4. La mezcla de gas oxidante (corriente 21) que entra al reactor debe hacerlo a temperaturas moderadas, que pueden ser incluso cercanas a la temperatura ambiente, y siempre preferiblemente inferiores a 700°C , para reducir al mínimo la descomposición del CaCO_3 , que permanece detrás del frente de reacción. El carácter muy exotérmico de la reacción de oxidación de Cu a CuO provoca un calentamiento rápido del gas y de los sólidos en el frente de reacción, que debe moderarse para que las temperatura en la parte superior al frente de reacción no superen valores que provoquen la descomposición rápida del CaCO_3 . Esto se consigue haciendo desaparecer prácticamente en su totalidad el O_2 de la corriente 21 en el frente de reacción, mediante un control adecuado de la concentración de O_2 en 21 y de su temperatura, utilizando la corriente de reciclo 25 y su temperatura, mediante sistemas de intercambio de calor conocidos. Como se demostrará en el ejemplo de este procedimiento de invención, un diseño razonable de la mezcla de sólidos en el lecho (proporciones de CaCO_3 y Cu e inertes) y de las condiciones de operación en el reactor B, permite obtener la conversión completa de Cu a CuO con conversiones muy modestas o asumibles de CaCO_3 a CaO y CO_2 . Este objetivo de minimizar la descomposición de CaCO_3 en el reactor de oxidación de Cu a CuO es fundamental para el objeto principal de este procedimiento de invención.

Agotado el Cu en la etapa de oxidación descrita anteriormente, el lecho resultante es un lecho formado principalmente por CuO y CaCO_3 . Se inicia en ese momento la última etapa del procedimiento (representada por el reactor C en la Figura 2). Como indica la Figura 5, el lecho en esta etapa tiene de nuevo dos zonas divididas por un frente de reacción en el que se produce la rápida reducción de CuO a Cu con CH_4 para generar calor utilizable en la reacción simultánea de descomposición de CaCO_3 a CaO. Esta etapa se produce tras una etapa de descompresión

y precalentamiento del lecho (desde su estado anterior representado en la Figura 4), de modo que las condiciones del lecho sean óptimas para la rápida descomposición del CaCO_3 como se ha indicado anteriormente. El resultado de esta etapa es un lecho de CaO y Cu preparado para el inicio de un nuevo ciclo con la primera etapa de reacción del lecho (representada en la Figura 3) de este procedimiento de invención.

Se considera que las operaciones de descompresión y compresión de lechos fijos, las operaciones de acondicionamientos intermedios de lechos y del diseño de la frecuencia y duración de las distintas etapas para conseguir un régimen de operación en continuo en el sistema, son las habituales en la ingeniería de procesos con reacciones gas-sólido con presiones y temperaturas alternantes (PSA y TSA en sus siglas en inglés).

Un gas combustible preferente en este procedimiento es gas natural altamente concentrado en CH_4 . Cualquier otro gas combustibles, por ejemplo los provenientes de cualquier proceso de gasificación de combustibles sólidos (conteniendo CO , H_2 , $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_y$, H_2O , N_2 etc), son adecuados para el reactor A aunque para el reactor C solo son deseables gases combustibles sin contenidos relevantes en N_2 , para mantener una alta concentración de CO_2 y H_2O en la corriente 32. Como se ha indicado antes, gases con alto contenido en CO son especialmente favorables en el reactor C por la alta entalpía de reducción de CuO con CO . Gases naturales con cierto contenido en CO_2 pueden ser igualmente alimentados directamente al reactor A (reformado seco de metano con CO_2) y al reactor C.

Un segundo procedimiento específico incluido en la presente invención es particularmente aplicable a la gasificación de combustibles sólidos (biomasa, carbones reactivos y otros) para producir de forma separada gases altamente concentrados en hidrógeno y una corriente concentrada en CO_2 . La Figura 6 presenta un esquema de tal procedimiento, planteado como un sistema de tres reactores interconectados de lecho fluidizado circulante con papeles similares pero no idénticos a los descritos en la Figura 2 para el primer procedimiento. La novedad de este procedimiento respecto al descrito en la Figura 2 es la integración de la etapa de gasificación del combustible sólido en el reactor de lecho fluidizado A. A dicho reactor, se alimenta la corriente 12 con un agente de gasificación (vapor de agua, aire, oxígeno o mezcla de ellos) y la corriente 11 con un combustible sólido, preferiblemente de alta reactividad y bajo contenido en cenizas como ciertos tipos de biomasa. La gasificación de combustibles sólidos forma parte del estado del arte, pero un aspecto característico de este procedimiento es que al reactor está entrando una corriente de sólidos circulantes con el contenido adecuado de CaO y Cu , con objetivos similares a los descritos en el primer procedimiento específico, de modo que en la corriente 12 se maximice la fracción de H_2 frente a otros gases de gasificación y en la corriente sólida 13 se encuentre como CaCO_3 la mayor parte de carbono originalmente contenido en el combustible sólido de la corriente 11. Los sólidos abandonan el reactor A y se dirigen al reactor B para la oxidación con la corriente de aire 21 del Cu a CuO sin descomposición del CaCO_3 . En este caso, si se lleva a cabo toda la operación a presión atmosférica (para facilitar la etapa C descrita más adelante) y por tanto es importante trabajar a temperaturas preferiblemente entorno a 700°C o inferiores en el reactor B para minimizar la pérdidas de CO_2 por descomposición de CaCO_3 . Estas temperaturas pueden conseguirse con un gran exceso de aire (corriente 21) sobre el estequiométrico para la oxidación del Cu contenido en la corriente 13 a CuO . Pero preferiblemente, para reducir las pérdidas de CO_2 diluidas en dicho flujo de aire, debe controlarse la temperatura extrayendo calor del reactor B aprovechando la facilidad de extraer calor de forma eficaz desde sistemas fluidizados hacia circuitos de vapor que forman parte del estado del arte. La corriente 22 sale del sistema como una corriente muy concentrada en N_2 , una pequeñas concentración de O_2 que no ha reaccionado con Cu , y CO_2 procedente de la ligera e indeseada descomposición de CaCO_3 en CaO a la temperatura de operación de B. Puede haber también productos de la combustión del material carbonoso no reaccionado en A que pueda llegar al reactor B con la corriente sólida 13. La corriente sólida 26 sale del reactor B idealmente concentrada en CuO y CaCO_3 y entra al

reactor C. En este reactor se alimenta también una mezcla de gas combustible en la corriente 31, libre de nitrógeno, para reducir exotérmicamente al CuO a Cu y descomponer el CaCO_3 . Preferiblemente, dicho gas combustible de la corriente 31 es un gas de síntesis (CO e H_2) proveniente de una etapa de gasificación separada (no incluida en la figura por simplicidad) con técnicas y dispositivos ya conocidos. Opcionalmente, si el gas producto del gasificador A (corriente 12) está libre de N_2 (en el caso de que no se haya usado aire en la gasificación en A), puede usarse también dicho gas 12 como gas reductor de CuO a Cu en el reactor C.

La aplicación de este segundo procedimiento específico es especialmente atractiva al caso de la biomasa, ya que su alta reactividad permite altas conversiones de carbono a gases en las condiciones de gasificación relativamente suaves en A, que permiten la captura de CO_2 por parte de CaO. Además, el almacenamiento geológico permanente del CO_2 concentrado o fácilmente concentrable que abandona el sistema en la corriente 32, hace que el sistema representado en la Figura 5 sea un sistema con un balance neto de emisiones negativas de CO_2 como ya se ha descrito que ocurre en sistemas de captura de CO_2 a partir de biomasa de origen renovable.

La separación de sólidos y gases en sistemas circulantes y la transferencia de sólidos en continuo, esquematizadas en la Figura 5 se consideran parte del estado del arte. También se consideran parte del estado del arte los dispositivos necesarios para la extracción de calor del sistema de lechos circulantes y su integración óptima para un mayor aprovechamiento del calor en un ciclo de vapor o en otros usos.

Un tercer procedimiento específico incluido en la presente invención (Figura 7) es particularmente aplicable a la captura de CO_2 de gases combustibles a presión atmosférica producidos por la combustión con aire de cualquier tipo de combustible carbonoso (carbón, gas natural, coque, fuel-oil, biomasa, otros) en dispositivos a gran escala, nuevos o ya existentes. Dicha corriente de gases de combustión 71 se alimenta a un nuevo reactor F, característico de este procedimiento, que contiene las cantidades adecuadas de CaO y CuO (a diferencia del reactor A de la Figura 2 que incluye Cu y no CuO). El reactor F es un reactor preferiblemente de lecho fijo operando a presión atmosférica. En la Figura 7 se ha representado por simplicidad un esquema con corrientes de sólidos en continuo, que representan en realidad el movimiento de un frente de reacción en los lechos fijos correspondientes, de forma similar a lo explicado en las Figuras 3, 4 y 5 para el primer procedimiento descrito en esta invención. El reactor F es sin embargo un nuevo reactor donde la única reacción que debe tener lugar es la carbonatación de CaO a CaCO_3 con el CO_2 contenido en los gases de combustión de la corriente 71. El reactor opera preferentemente a temperaturas por debajo de 700°C , para que el equilibrio de CO_2 sobre CaO permita altas eficacias de captura de CO_2 , y por encima de 550°C para que la recuperación del calor generado en la carbonatación se pueda realizar de forma más efectiva sobre la corriente 72. Tras la etapa de recuperación de calor (no mostradas en la figura por simplicidad), los gases de combustión de la corriente 72 pueden emitirse a la atmósfera con un contenido reducido de CO_2 . Los sólidos de la corriente 73 saturados en CaCO_3 y todavía con su contenido inicial en CuO (que debe haber permanecido inerte en el ambiente ligeramente oxidante del reactor F), pasan al reactor de regeneración C. En este reactor, conceptualmente idéntico al descrito en la Figura 2 y la Figura 5, se alimenta un gas combustible reductor de CuO a Cu, operando en condiciones ya descritas en los procedimientos anteriores, obteniéndose la corriente 32 que contiene CO_2 concentrado. Preferiblemente, el gas combustible de la corriente 31 es un gas de síntesis (mezcla de CO e H_2) de bajo o nulo contenido en nitrógeno y otros inertes, proveniente de una etapa de gasificación de más carbón (etapa no incluida en la figura por simplicidad).

Los sólidos resultantes en la corriente 33 pasan a un reactor G donde se produce la oxidación de Cu a CuO, tras completar la etapa de reducción en el reactor C. El reactor G es conceptualmente similar al reactor B descrito en la Figura 2 y la Figura 4 pero con una importante diferencia: puesto que el Cu está acompañado ahora de CaO y no de

CaCO₃, ya no es necesario operar el reactor a temperatura moderadas (como era el caso en el reactor B), con el objeto de moderar el grado de descomposición de CaCO₃. Se puede diseñar la reacciones en el reactor G a temperaturas mucho más altas (aunque preferiblemente inferiores a 900°C para evitar desactivación de sólidos y reacciones indeseables de CuO), lo que facilita la expansión de gases con alto rendimiento energético en una

5 turbina de gas E del gas resultante en la corriente 22 de la reacción del aire comprimido de la corriente 21 alimentado desde el compresor D al reactor G.

Como era el caso en la Figura 2 el aire de entrada 21 al reactor G, se mezcla con un reciclo de N₂ (corriente 25) a baja temperatura obtenido de la corriente de salida 22, tal y como se ha explicado en anteriores procedimientos de invención, con el objeto de moderar las temperatura en el frente de reacción de oxidación de Cu a CuO. También

10 puede ser necesario aumentar más la temperatura de los gases alimentados a la turbina E para obtener todavía más altos rendimientos energéticos, si de forma opcional alimentamos con más aire en la corriente 42 y con más gas combustible en la corriente 51 a presión a la cámara de combustión de la turbina, según se ha explicado en anteriores procedimientos de esta invención.

Para entender los beneficios de este tercer procedimiento específico, es importante destacar que si los gases de combustión de la corriente 71 llegan al sistema de la Figura 7 a baja temperatura (como será ciertamente el caso si son gases procedentes de centrales térmicas ya existentes), toda la energía aportada al sistema proviene únicamente del combustible gaseoso de la corriente 31 alimentado al reactor C y, opcionalmente, del combustible

15 adicional 51. Dicha energía se recupera de forma muy efectiva en las reacciones de carbonatación de CaO y oxidación de Cu que se producen a altas temperaturas en los reactores F y G respectivamente, por lo que la penalización energética del sistema es muy baja respecto a otros sistemas descritos de captura de CO₂ por post-combustión.

20

Un cuarto procedimiento específico basado en el anterior, es particularmente aplicable a la generación de electricidad mediante ciclos combinados ya existentes, en los que se lleva a cabo la combustión a presión de combustibles carbonosos gaseosos (gas natural, gas de síntesis, otros hidrocarburos) para su expansión en

25 turbinas de alto rendimiento energético. En este procedimiento específico de invención (Figura 8) el combustible de la corriente 53 se quema con aire a presión de la corriente 43 procedente de uno o más compresores en la turbina E, de modo que los gases calientes y a presión se expanden parcialmente en dicha turbina de gas comercial, pero abandonan momentáneamente dicha turbina en la corriente 71 para ser alimentados todavía a cierta presión al reactor de carbonatación F. Este reactor F es de lecho fijo y es similar al descrito para el procedimiento anterior, pero al operar a presión, facilita una efectiva absorción del CO₂ del gas de combustión por parte del CaO del lecho (las altas presiones parciales de CO₂ en la corriente 72 favorecen la carbonatación, compensando las bajas fracciones molares de CO₂ típicas en la corrientes de gases de combustión en turbinas de gas natural. Los gases así descarboxatados resultantes del reactor F pueden continuar su expansión en otra sección de la turbina de gas

30 E u otro tipo de turbina. Opcionalmente, puede ajustarse con más gas combustible y aire de la corriente 52 las condiciones de entrada a dicha turbina, buscando los máximos rendimientos. El bloque restante entorno a los reactores C y G es idéntico conceptualmente al del tercer procedimiento específico descrito anteriormente, con la posibilidad de enriquecer el aire en N₂ gracias a una corriente 42.

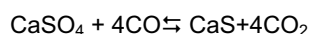
35

Un quinto procedimiento específico de la invención (Figura 9) es aplicable a la captura del CO₂ generado en la calcinación de materiales con un cierto contenido en CaCO₃ u otros carbonatos. En general, la mezcla adecuada de un material (CaCO₃ es utilizado aquí a título de ejemplo) en un lecho de partículas o pellets conteniendo CuO, puede

40 permitir realizar la calcinación del material según lo descrito en anteriores procedimientos en un reactor C,

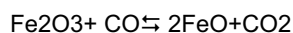
obteniendo una corriente gaseosa concentrada en CO₂. El material sólido resultante de dicha reacción (Cu y CaO si el material inicial es CaCO₃) puede oxidarse (Cu a CuO) según el reactor G, y aprovechar así de forma efectiva y sin emisiones de CO₂ la energía contenida inicialmente en el combustible utilizado para la etapa de reducción de CuO a Cu y descomposición simultánea de CaCO₃. Dependiendo de la granulometría y densidad de las partículas iniciales del material con CaCO₃ de la corriente 1 y de la granulometría y densidad del material conteniendo CuO añadido en la corriente 92, debe ser posible separar los sólidos concentrados en CaO (91) de los concentrados en CuO (92) por métodos mecánicos, generando globalmente a partir de la corriente inicial de material a calcinar (corriente 1), un producto calcinado en la corriente 91 y una corriente 32 concentrada de CO₂, con un uso muy efectivo de la energía del combustible necesario para llevar a cabo dicha calcinación.

Por último, hay que destacar la posibilidad de diseñar procedimientos específicos similares a los anteriores sustituyendo el sistema Cu-CuO por el sistema CaS-CaSO₄, que también presenta una reacción suficientemente exotérmica de reducción con algunos gases combustibles, preferiblemente con CO:



Aunque estos sistemas están termodinámicamente menos favorecidos que el sistema Cu-CuO debido a los menores calores de reducción por mol de gas combustible, son planteables esquemas similares de operación en casos en los que se disponga de una fuente suficientemente grande de CO.

También hay que destacar la posibilidad de diseñar procedimientos específicos similares a los anteriores sustituyendo el sistema Cu-CuO por el sistema Fe₂O₃-FeO (o Fe₃O₄), que también presenta una reacción muy exotérmica de reducción con algunos gases combustibles, preferiblemente con CO (-212 kJ/molCO), o con gas de síntesis con diversos contenidos en hidrógeno:



Una ventaja de este sistema sería el mayor calor de reacción por mol de gas combustible respecto a la reacción de reducción de CuO, aunque esto se compensa negativamente por la menor capacidad de transporte de oxígeno por unidad de masa de óxido respecto al sistema CuO-Cu. También se han descrito menores velocidades de reacción que en el sistema CuO-Cu para una variedad de soportes. Sin embargo, es evidente que son planteables esquemas similares de operación con sólidos que hayan solventado estas limitaciones prácticas en el procesos durante la fabricación del sorbente.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Descripción de las figuras

Las figuras son esquemáticas, y aunque intentan recoger los aspectos más importantes para la ejecución práctica de los procedimientos, y la comprensión de las principales diferencias con el estado del arte, no deben ser limitantes en cuanto a su alcance.

Las figuras representan con flechas numeradas las corrientes másicas de sólidos y gases en procedimientos con distintos reactores interconectados por dichas corrientes operando en continuo. Pero las mismas flechas pueden significar cambios de etapa y condiciones de reacción en un mismo lecho de sólidos fijo que alterna entre distintos modos de reacción como se ha explicado en la descripción de la invención. Los distintos tipos de reactores o etapas de reacción se han numerado con letras mayúsculas, por orden de aparición en la descripción de la invención.

Figura 1. Ilustra las etapas de reacción principales en todos los procedimientos de invención y los principales reactantes y productos de cada etapa. Entre paréntesis se indican los materiales presentes en las etapas de captura de CO₂ de gases de combustión.

Figura 2. Ilustra un procedimiento para obtener electricidad y/o hidrógeno a partir de gas natural con separación integrada de CO₂ que incluye una etapa de reformado con absorción de CO₂ (en A) una etapa de oxidación de Cu (en B) y una etapa de regeneración de CaCO₃ con el calor de reducción de CuO (C).

Figura 3. Ilustra la operación de la etapa de reformado de CH₄ con absorción de CO₂ en un lecho fijo utilizado como reactor A en la Figura 2.

Figura 4. Ilustra la operación de oxidación de Cu a CuO con aire en un lecho fijo utilizado como reactor B en la Figura 2.

Figura 5. Ilustra la operación de reducción de CuO a Cu con metano y la descomposición simultánea de CaCO₃ a CaO en un lecho fijo utilizado como reactor C en la Figura 2.

Figura 6. Ilustra un procedimiento para obtener electricidad y/o hidrógeno a partir de combustibles sólidos mediante separación integrada de CO₂ que incluye tres etapas en lechos fluidizados: una etapa de gasificación con absorción de CO₂ (en A) una etapa de oxidación de Cu (en B) y una etapa de regeneración de CaCO₃ con el calor de reducción de CuO (C).

Figura 7. Ilustra un procedimiento para captura de CO₂ de gases de combustión a presión atmosférica con tres etapas: una etapa de absorción de CO₂ por un lecho fijo de CaO y CuO (F) una etapa de regeneración de CaCO₃ con el calor de reducción de CuO (C) y una etapa de oxidación de Cu en un lecho fijo de CaO y Cu (G).

Figura 8. Ilustra un procedimiento para captura de CO₂ de gases de combustión de gases a alta o media presión con tres etapas: una etapa de absorción de CO₂ por un lecho fijo de CaO y CuO (F) una etapa de regeneración de CaCO₃ con el calor de reducción de CuO (C) y una etapa de oxidación de Cu en un lecho fijo de CaO y Cu (G).

Figura 9. Ilustra un procedimiento para captura de CO₂ liberado en la descomposición de carbonatos y/o por la combustión del combustible necesario para dicha descomposición, mediante tres etapas: una etapa de regeneración de CaCO₃ con el calor de reducción de CuO (C), una etapa de oxidación de Cu en un lecho fijo de CaO y Cu (G) y una etapa de separación física (H) de sólidos con Cu y/o CuO de sólidos con CaO y/o CaCO₃.

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unas simulaciones realizadas por los inventores, que ponen de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento de captura de CO₂, presentándose a continuación dos ejemplos particulares de aplicación de cada uno de los dos procedimientos principales de invención. Los cálculos de

balances de materia y energía y propiedades físicas y químicas en estos ejemplos se han llevado a cabo con un programa comercial de simulación de procesos. Se omiten aquí los detalles de integración térmica y se asumen reactores de conversión completa en todas las reacciones implicadas. Por tanto, estas aplicaciones del procedimiento son de carácter ilustrativo. Posibles mejoras en la integración térmica de los procesos, o en la integración con otras unidades auxiliares de purificación de productos, pueden ser evidentes e introducirse en el diseño final del proceso sin alejarse de los conceptos protegidos en las reivindicaciones de los procedimientos descritos en esta invención.

EJEMPLO 1

Este ejemplo corresponde al primer procedimiento de esta invención representado en la Figura 2. El ejemplo ilustrativo se ha planteado para el reformado de 1 kmol/h de CH_4 (corriente 11) en un reactor de lecho fijo (reactor A) en el que se encuentra un sólido cuya formulación en tanto por ciento en peso es: 10% de CaO , 25% de Cu y 65% de Al_2O_3 . Además, por cada kmol/h de CH_4 se introducen en el reactor A, un caudal molar de 3 kmol/h de vapor de agua que corresponde con un 50% en exceso con respecto al estequiométrico de las reacciones de reformado y absorción de CO_2 descritas en esta patente. De esta manera, se favorece que todos los equilibrios implicados en el sistema estén más desplazados hacia la producción de H_2 . Al encontrarse presente en el medio de reacción 1 kmol de CaO , que absorbe durante 1 hora el CO_2 generado en la reacción de reformado del CH_4 , se obtiene una corriente gaseosa que abandona dicho reactor A (corriente 12) con un caudal molar de H_2 de 4 kmol/h y un caudal molar de vapor de agua de 1 kmol/h. Se ha diseñado el reactor A como un equipo adiabático, ya que el calor de reacción ligeramente exotérmico del conjunto de reacciones químicas implicadas, se invierte en el calentamiento de los gases de reacción de tal manera que, a pesar de que la temperatura de entrada de la mezcla CH_4 -vapor de agua es de 200 °C, los gases producto (corriente 12) lo abandonan a 655 °C. Además, hay que tener en cuenta para cerrar el balance de calor del reactor A, que los sólidos se encuentran inicialmente a 825 °C, ya que provienen de un ciclo de reducción con calcinación simultánea a alta temperatura que se describe más adelante en este mismo ejemplo. Finalmente y debido a que posteriormente el gas producto (corriente 12) puede ser utilizado como combustible en una turbina de gas (turbina de gas E), el reactor A opera a una presión de 20 bar.

El reactor A estará operativo para la producción de H_2 hasta que todo el CaO inicialmente presente (1 kmol) se haya convertido en CaCO_3 . Este constituye el reactante sólido inicial de la Figura 4, que representa la segunda etapa de reacción en este procedimiento. A través de este lecho de sólidos inicialmente a una temperatura de 655 °C y una presión de 20 bar, se hace pasar una corriente de aire empobrecido (5 % en volumen de O_2) proveniente de la mezcla de aire comprimido obtenido en el compresor D y del reciclo parcial de gas producto (corriente 25 formada por 99.8% en volumen de N_2 y 0.2% en volumen de CO_2 , éste último proveniente de la descomposición minoritaria del CaCO_3) previamente enfriado hasta 350 °C en equipos de recuperación de calor apropiados y que forman parte del estado del arte. La elección de esta temperatura puede variar dependiendo de la temperatura a la que el aire comprimido abandona el compresor D y de la temperatura a la que se quiera operar el frente de reacción en el reactor B. Mediante el paso de esta corriente tan diluida en O_2 se pretende alcanzar la conversión completa de Cu a CuO (reacción muy rápida y exotérmica a temperaturas superiores a 600 °C) minimizando la descomposición de CaCO_3 . Para hacer despreciable la descomposición del CaCO_3 por efecto del calor de reacción liberado en la oxidación del Cu , se decide en este ejemplo fijar la temperatura del reactor de oxidación en 725 °C. De este modo, incluso aceptando la máxima presencia de CO_2 en la fase gas según su presión parcial de equilibrio (0.057 atmósferas), la alta presión total del sistema (20 bar) hace que la fracción en volumen de CO_2 en los gases de salida del reactor de oxidación no supere el 0.3%. Es una ventaja notable del presente procedimiento la posibilidad de

utilizar el reciclo de N_2 , tanto en caudal másico como temperatura, para ajustar la temperatura del frente de oxidación en el reactor de oxidación. El sólido presente en el reactor B se ha convertido completamente a CuO cuando han pasado 616 kg de la mezcla de gas (corriente 21) a través de dicho lecho. Esta cantidad de gas puede hacerse pasar con caudales altos en tiempos bajos o caudales bajos en tiempos largos, dependiendo de multitud de variables concretas de diseño cuya estimación y técnicas de implementación práctica se consideran dentro del estado del arte de diseño de reactores de lecho fijo con reacciones gas-sólido rápidas en reactores de "presión alternante" (PSA en inglés). La corriente de gas que abandona el reactor B (corriente 22) es dividida a su vez en dos corrientes. La corriente 25 (16.6 kmol/h), que como se ha visto anteriormente, será utilizada para generar la corriente 21 de aire empobrecido junto con la corriente 27 y, el resto (4.1 kmol/h), se unen a la corriente 52 que proviene de extraer 3.35 kmol/h de la corriente 12. Esta corriente, es por lo tanto una mezcla de H_2 (35.7% en volumen), vapor de agua (8.9% en volumen), CO_2 (0.1% en volumen) y N_2 (55.3% en volumen) a una temperatura de 690 °C y 20 atmósferas de presión. Posteriormente, se mezcla con una corriente de aire (corriente 42) procedente del compresor con un caudal suficiente (10.5 kmol/h) para que se queme todo el H_2 en la cámara de combustión de la turbina de gas (turbina E) con un exceso de aire del 20%. Debido al alto poder calorífico del H_2 (entalpía de combustión de -241 kJ/mol) presente en la mezcla de gases anteriormente descrita, la temperatura de la corriente resultante (corriente 23) alcanza 1530 °C, pudiéndose expandir posteriormente en la turbina de alto rendimiento E, cuyo diseño forma parte del estado del arte, produciendo trabajo y una corriente de gases calientes (710 °C) a presión atmosférica susceptibles de ser enfriados en una caldera de recuperación de calor con un diseño apropiado que forma parte del estado del arte en la construcción de calderas. Finalmente, los gases fríos (105 °C) abandonan el sistema con una composición en volumen de 74.6% N_2 , 20.1% vapor de agua, 5.2% O_2 y 0.1% de CO_2 , siendo ésta la única pérdida a la atmósfera de carbono del sistema propuesto en las condiciones de operación descritas. Esta pérdida de carbono en forma de CO_2 tiene un caudal molar de 0.01 kmol/h, valor muy inferior a 1 kmol/h de CH_4 introducido en el reactor de reformado (reactor A). Por otra parte, el resto de la corriente 12 que no ha sido transferido a la corriente 52 (1.65 kmol/h) puede ser utilizado tras una etapa de recuperación de calor, enfriamiento y condensación de agua de acuerdo con procedimientos descritos en el estado del arte, para producir H_2 utilizable en otros procesos (1.32 kmol/h de H_2). La operación del reactor B culmina cuando todo el Cu presente ha sido convertido a CuO , resultando un lecho a una temperatura de 725 °C, 20 atmósferas de presión y una composición en % en peso de 15.5% de $CaCO_3$, 0.1% de CaO , 27.4% de CuO y 57.0% de Al_2O_3 .

Una importante variante de operación del reactor de oxidación de este u otros ejemplos consistiría en aceptar unas mayores pérdidas de CO_2 al operar el reactor de oxidación B a una mayor temperatura. Esto reduciría la eficacia global de captura de CO_2 , pero este sacrificio vendría acompañado de ventajas como la disminución de las necesidades de gas reductor a introducir en el reactor C para llevar la temperatura de los sólidos a condiciones de calcinación, y el incremento de la temperatura de los gases que abandonan el reactor de oxidación y se alimentan a la turbina. A modo de ejemplo de esta variante, puede verse que si se permitiera una temperatura en el reactor B de 815 °C, la descomposición del $CaCO_3$ produciría 0.046 kmol/h de CO_2 que serían emitidos a la atmósfera. Este valor continúa siendo bajo si lo comparamos con 1 kmol/h de C alimentado al sistema como CH_4 .

En cualquier caso, el sólido resultante de la etapa de oxidación anterior será utilizado como materia prima de partida para la tercera y última etapa del ciclo, hecho que viene representado por la corriente 26 de la Figura 2, y la propia Figura 5. Esta etapa se realiza en el denominado reactor C, donde tiene lugar la descomposición del $CaCO_3$ en CaO y CO_2 (reacción endotérmica) mediante la reducción del CuO a Cu (reacción exotérmica) de acuerdo con el esquema de la Figura 5. De acuerdo con el estado del arte descrito anteriormente, estas reacciones serán suficientemente rápidas como para que se pueda asumir la existencia de un frente de reacción como el

esquemático en la Figura 5. Previamente a realizar cualquier operación en el reactor C será necesario reducir la presión de 20 a 1 atmósferas, ya que de esta manera, y dependiendo de la presión parcial de CO_2 en el medio de reacción, se puede realizar la calcinación del CaCO_3 a temperaturas inferiores a 850 °C según viene descrito en el estado del arte. Además, de acuerdo también con el estado del arte, temperaturas superiores a 830 °C podrían conducir al deterioro prematuro del Cu soportado sobre Al_2O_3 , hecho no deseado ya que el sistema debe ser capaz de realizar numerosos ciclos hasta que el material sólido reaccionante sea desechado. La tecnología y metodología para realizar una correcta despresurización de lecho fijos forma parte del estado del arte en la operación de lechos fijos en los que ocurren cambios de presión rápidos y alternantes (procesos PSA). Para llevar a cabo la reducción del CuO a Cu es necesario introducir en el sistema un agente reductor que viene representado en la Figura 2 por la corriente 31. Este agente reductor puede ser CH_4 , gas de síntesis (con relaciones $\text{CO}:\text{H}_2$ variables, preferiblemente altas en CO por el mayor calor de reducción de CuO con dicho gas), cualquier otro gas reductor que sea capaz de reaccionar con el CuO de forma exotérmica o mezclas de todos ellos. En este ejemplo, se ha utilizado una corriente de gas de síntesis formada por un 60% en volumen de CO y un 40% en volumen de H_2 que podría proceder de la gasificación o del reformado de hidrocarburos sólidos, líquidos o gaseosos. Mediante el aporte de 2.2 kmol/h de esta mezcla a una temperatura de 700 °C y una presión de 1 atmósfera, se consigue la reducción total del CuO a Cu y simultáneamente la calcinación del CaCO_3 a CaO y CO_2 de tal manera que se obtiene un producto sólido a una temperatura de 825 °C y una presión de 1 atmósfera, con la siguiente composición en porcentaje en peso: 10% de CaO , 25% de Cu y 65% de Al_2O_3 . Como se puede observar, esta composición, corresponde exactamente con la composición apropiada para volver a realizar la primera etapa del ciclo, hecho representado en la Figura 2 por la corriente 33 y el reactor A. Además, para reducir la concentración de CO_2 por debajo de la impuesta por el equilibrio, es necesario añadir 3.5 kmol/h de vapor de agua a 800 °C y presión atmosférica. Otra opción no usada en este ejemplo sería operar el reactor C a presión por debajo de la atmosférica, con el objetivo de facilitar la calcinación de CaCO_3 a la temperatura de operación de C. De esta manera, con la adición de vapor, la corriente gaseosa que abandona el reactor C (corriente 32) está formada por CO_2 (31.6% en volumen) y vapor de agua (68.4% en volumen) teniendo una presión de 1 atmósfera y una temperatura de 825 °C, siendo posible recuperar calor en una caldera de recuperación cuyo diseño formaría parte del estado del arte en la producción de calderas. Tras condensar el agua, se obtendría una corriente de CO_2 muy concentrada en este gas que tras purificación podría destinarse a su confinamiento o a otros procesos industriales descritos en el estado del arte y fuera del alcance de esta patente.

Hay que destacar que este ejemplo es solo ilustrativo. Existen diversas variantes y ajustes que deberían realizarse para optimizar las condiciones del proceso a los distintos usos previstos del producto energético final (electricidad y/o hidrógeno) y a las características de los reactores y materiales reales utilizados en el procedimiento. Dichas variantes estarían evidentemente incluidas en el alcance de esta invención.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustrativo corresponde al cuarto procedimiento de esta invención en el que se describe la separación de CO_2 diluido en una corriente de gases de combustión a presión atmosférica procedentes, por ejemplo, de una central térmica. La Figura que representa este ejemplo es la numerada como Figura 7 haciendo referencia todas las corrientes y reactores a dicha Figura. En este caso, se toma como referencia una central térmica existente de combustión de carbón de una potencia eléctrica bruta de 350 MWe y con un sistema de desulfuración en cola de toda la instalación previa a la entrada en el sistema de captura de CO_2 objeto de esta invención. De esta manera, al sistema de separación de CO_2 propuesto entraría una corriente (corriente 71) con un caudal molar de 46729 kmol/h

y la siguiente composición en tanto por ciento en volumen: 75.6% N₂, 15.7 % CO₂, 6.1 % H₂O y 2.6 % O₂. Esta corriente de gas entra en el reactor F a una temperatura de 150 °C. El reactor F es un lecho fijo cuya representación sería similar a la mostrada en la Figura 2 salvo que en lugar de haber Cu en el lecho de sólidos, hay CuO. Allí se encuentra con un sólido a 600 °C y con la siguiente formulación expresada en % en peso: 10 % de CaO activo, 40 % de CuO y 50 % de Al₂O₃. Al atravesar el gas el reactor F, se produce la carbonatación exotérmica del CaO obteniéndose la corriente 72 que tiene un contenido reducido de CO₂ (3% en volumen) ligeramente superior al marcado por el equilibrio (1.9% en volumen de CO₂) a la temperatura de salida del reactor (653 °C). Esta primera operación de captura de CO₂ culmina cuando todo el CaO ha sido carbonatado, de tal manera que el lecho fijo resultante ha capturado 0.063 kg de CO₂ por cada kg de sorbente inicial. De esta manera, el sólido final tiene la siguiente composición expresada en % en peso: 13.4 % de CaCO₃, 1.9 % de CaO, 37.6 % de CuO y 47.1 % de Al₂O₃. La corriente 72 puede ser emitida a la atmósfera previa recuperación de calor en una caldera cuyas características y operación forman parte del estado del arte.

La segunda etapa de reacción que experimenta el lecho de sólidos viene representada conceptualmente por la corriente 73 que entra en el reactor C en la Figura 7. La operación y reacciones deseadas en el reactor C se ilustran en la Figura 4. En el reactor C, se produce la regeneración del sorbente cálcico, es decir, la descomposición del CaCO₃ en CaO y CO₂. La energía necesaria para llevar a cabo esta reacción endotérmica la suministrará la reducción del CuO presente en el sorbente mediante el aporte de un gas reductor (corriente 31). Para prevenir la degradación del sorbente, especialmente del Cu soportado descrito en el estado del arte, se ha limitado la temperatura de operación del reactor a 850 °C. En estas condiciones, la presión parcial de CO₂ a la salida será de 0.48 atm. Por ejemplo, si se propone como gas reductor un gas de síntesis (20649 kmol/h) formado por un 67% en volumen de H₂ y un 33% en volumen de CO, la temperatura del lecho en el frente de reacción ascenderá hasta 850 °C y el porcentaje en volumen de CO₂ a la salida del reactor C será de 47.8% en volumen, siempre ligeramente inferior al valor del equilibrio. Sin embargo, si se dispone de un gas de síntesis (20649 kmol/h) con un porcentaje en volumen de CO del 60% y un porcentaje de H₂ del 40%, y manteniendo la misma formulación de sólido y temperatura de reacción (850 °C), será necesario adicionar vapor de agua (12000 kmol/h a una temperatura de 450 °C y presión atmosférica en este ejemplo) al reactor C para reducir la presión parcial de CO₂ de manera que su porcentaje en volumen a la salida sea 47.4%.. Los 20649 kmol/h de gas de síntesis necesarios para reducir todo el CuO presente en el sorbente, calentar el lecho y los reactantes gaseoso y descomponer el CaCO₃, pueden ser obtenidos a partir de la gasificación o reformado de algún combustible fósil o biomásico y el proceso concreto a utilizar forma parte del estado del arte de los procesos de gasificación y reformado. Como productos de reacción, se obtendrá una corriente de gas caliente a 850 °C y presión atmosférica (corriente 32) cuyo caudal molar dependerá de la composición del gas de síntesis elegido para llevar a cabo la reducción del CuO, siendo posible recuperar energía de la misma en una caldera de recuperación de calor apropiada que forma parte del estado del arte. Tras enfriamiento y condensación del agua es posible obtener una corriente concentrada de CO₂. Por su parte, el sólido se mantiene en el reactor de lecho fijo a una temperatura de 850 °C con la siguiente composición en % en peso: 10.9% de CaO, 34.8% de Cu y 54.3% de Al₂O₃.

Una vez que toda la masa de CaCO₃ ha sido transformada en CaO y toda la masa de CuO en Cu, es necesario volver a oxidar este último metal para su posterior reutilización en la etapa anterior. La oxidación de Cu se realiza en la etapa 3 que conceptualmente está representada por el reactor G y la corriente 33 en la Figura 7. La operación y reacciones deseadas en el reactor G son similares a las del reactor de la Figura 3, pero con una importante diferencia: al no haber CaCO₃ en el reactor G no es necesario limitar tanto la temperatura de operación para limitar la calcinación de CaCO₃ porque este ya está calcinado al comienzo de esta etapa. Por lo tanto, para llevar a cabo la

oxidación, se utiliza aire comprimido (corriente 21) a 20 atmósferas proveniente del compresor D. Se opta por trabajar en este ejemplo a 850 °C. Se recirculan 155000 kmol/h del gas que salen del reactor G y se enfrían desde una temperatura de 850 °C hasta 375 °C (corriente 25) mezclándose posteriormente con el aire procedente del compresor D. La cantidad final de gas a recircular también dependerá de la temperatura del aire comprimido a la salida del compresor D, cuyo diseño forma parte del estado del arte del diseño y construcción de equipos de compresión. De esta manera, se consigue reducir la concentración de O₂ en la corriente que oxida el CuO hasta alcanzar un 5% en volumen ya que el gas recirculado está formado únicamente por N₂, al tratarse el reactor G de un lecho fijo y ser válida la hipótesis del frente de reacción que consume todo el O₂ en una estrecha franja reaccionante. De esta manera se consigue volver a oxidar todo el Cu a CuO obteniéndose un sólido con una composición en % en peso de 10% de CaO, 40% de Cu y 50% de Al₂O₃, composición idéntica al sorbente necesario para realizar la etapa 1 (sólido de entrada en el reactor F, corriente 26). Por otra parte, los gases calientes que abandonan el reactor 22 lo hacen también a alta temperatura (850 °C) y una presión de 20 atmósferas, por lo que es posible recuperar parte de esta energía en una turbina de gas de alta eficiencia (turbina E). Para aumentar todavía más el rendimiento del sistema, se propone el aporte de más aire y gas de síntesis (60% CO y 40% H₂) a la cámara de combustión de la turbina, que al quemarse con aire, elevará la temperatura de la corriente final previa a su entrada a la turbina de gas hasta 1550 °C. A la salida de la turbina de gas, se obtiene una corriente de gases de combustión (corriente 22) a una temperatura de 660 °C y un caudal molar de 65700 kmol/h de la que es posible extraer calor en una caldera de recuperación con diseño acorde con el estado del arte de este tipo de equipos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento cíclico para la captura del CO_2 contenido en una corriente gaseosa que comprende hacer reaccionar dicha corriente con una mezcla que contiene al menos CaO sólido y un segundo sólido o la forma oxidada de dicho segundo sólido, caracterizado porque la forma oxidada del segundo sólido tiene una reacción de reducción exotérmica con un gas combustible donde el calor desprendido en la misma se usa para la descomposición de CaCO_3 .
2. Procedimiento según la reivindicación 1 donde el segundo sólido es un metal o su forma oxidada, o un sulfuro o sulfato de alcalinotérreo.
3. Procedimiento según la reivindicación 2 donde el segundo sólido es Cu y su forma oxidada es CuO .
- 10 4. Procedimiento según la reivindicación 2 donde el segundo sólido es CaS y su forma oxidada es CaSO_4 .
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende las siguientes etapas:
 - a) Carbonatación del CaO con el CO_2 contenido en la corriente gaseosa a tratar en presencia del segundo sólido en su forma reducida.
 - 15 b) Oxidación del segundo sólido de la etapa (a) con aire en presencia del CaCO_3 formado en la carbonatación del CaO .
 - c) Reducción de la forma oxidada del segundo sólido obtenida en la etapa (b) con un gas combustible y calcinación simultánea del CaCO_3 .
- 20 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde la corriente gaseosa a tratar procede de un proceso de reformado de gases o un proceso de gasificación de combustibles sólidos.
7. Procedimiento según la reivindicación 6 donde los combustibles sólidos se seleccionan entre biomasa o carbones reactivos.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende las siguientes etapas:
 - 25 a) Carbonatación del CaO con el CO_2 contenido en la corriente gaseosa a tratar en presencia del segundo sólido en su forma oxidada,
 - b) Reducción de la forma oxidada del segundo sólido con un gas combustible y calcinación simultánea del CaCO_3 obtenido en la etapa (a).
 - c) Oxidación de la forma reducida del segundo sólido obtenido en la etapa (b) con aire en presencia del CaO formado en la calcinación del CaCO_3 .
- 30 9. Procedimiento según la reivindicación 8 donde la corriente gaseosa a tratar procede de un proceso de combustión de combustibles carbonosos.

- 5
- 10
- 15
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 donde el gas combustible para la reducción de la forma oxidada del segundo sólido se selecciona entre gas natural, gas de síntesis o gas de gasificación con alto contenido en CO y bajo contenido en N₂.
 11. Procedimiento según la reivindicación 10 donde el gas combustible para la reducción de la forma oxidada del segundo sólido es gas de gasificación con alto contenido en CO y bajo contenido en N₂.
 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 donde parte del gas resultante de la etapa de oxidación del metal se enfría y se recircula para mezclarlo con el aire empleado en la etapa de oxidación del metal.
 13. Procedimiento según la reivindicación 12 donde la otra parte del gas resultante de la etapa de oxidación del metal se mezcla con aire y un combustible y se expande en una turbina de gas.
 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 caracterizado porque la etapa de oxidación se realiza a una temperatura entre 700 y 900°C y a una presión entre 20 y 30 atmósferas.
 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 caracterizado porque la etapa de reducción y calcinación se realiza a una temperatura entre 800 y 1000°C y a una presión atmosférica igual o inferior a la atmosférica.
 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a 15 caracterizado porque la etapa de reducción y calcinación se realiza con alimentación adicional de vapor.

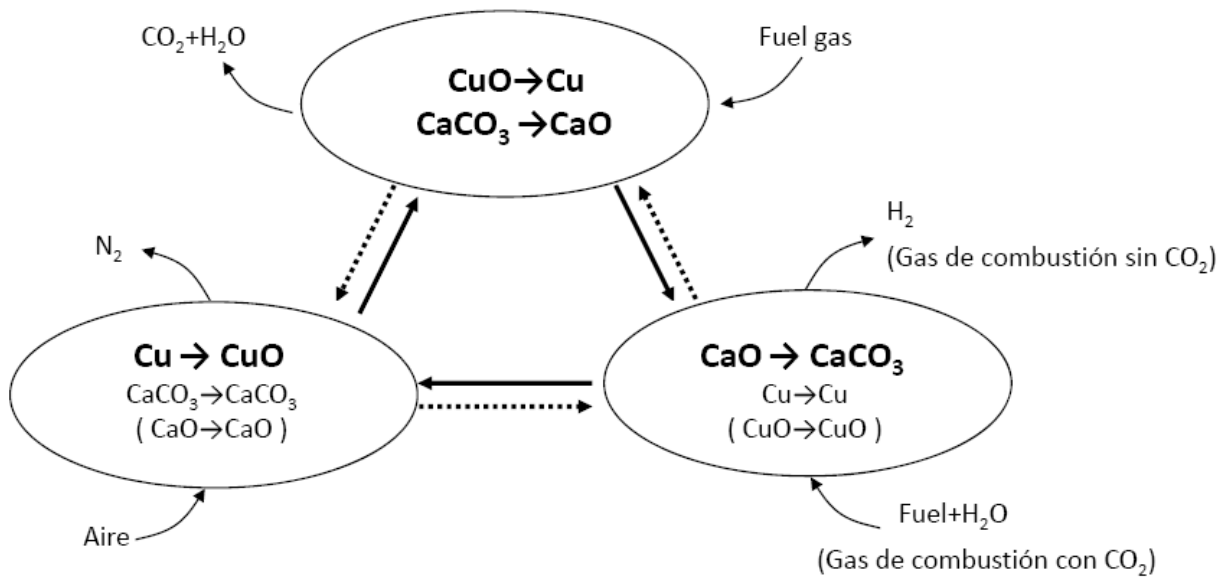


Fig. 1

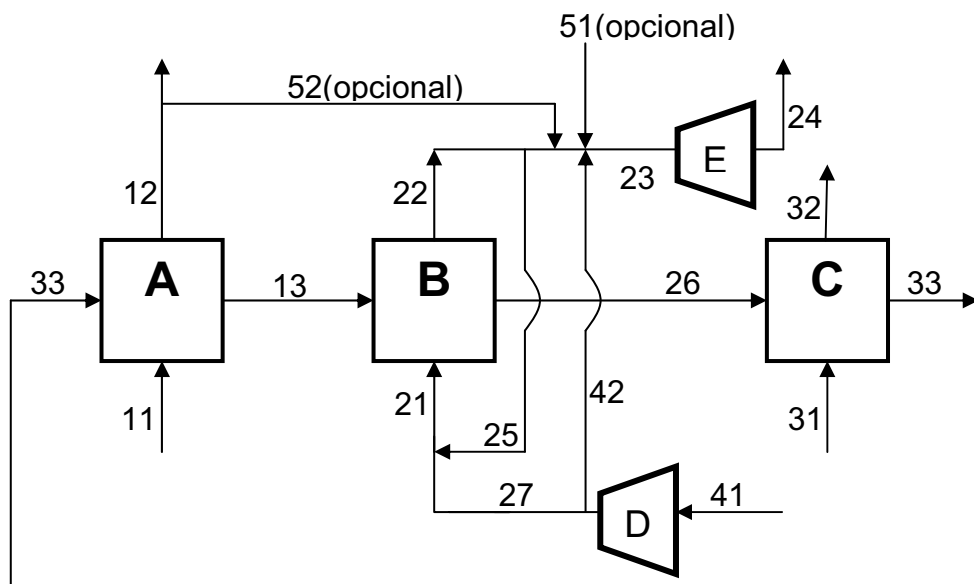


Fig. 2

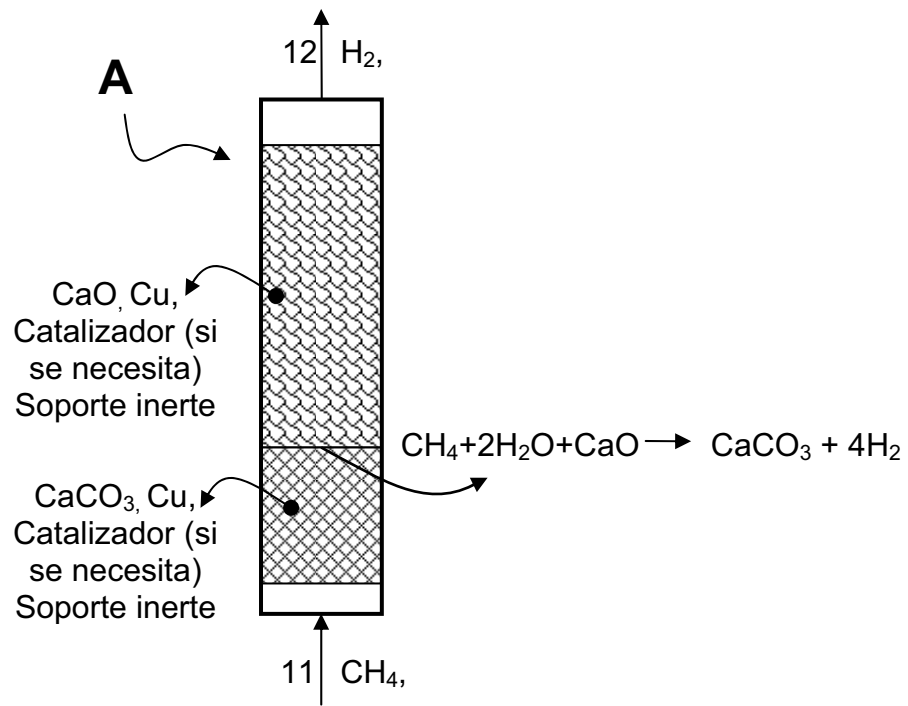


Fig. 3

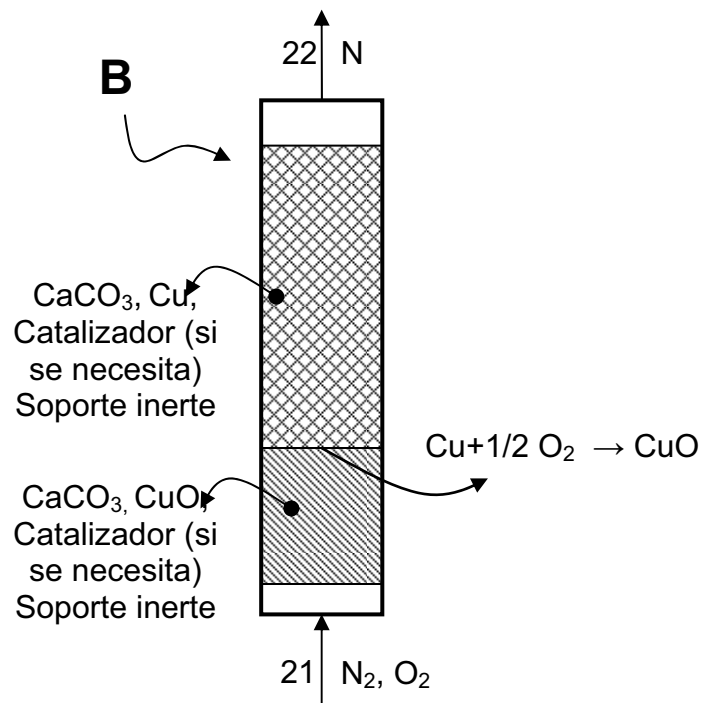


Fig. 4

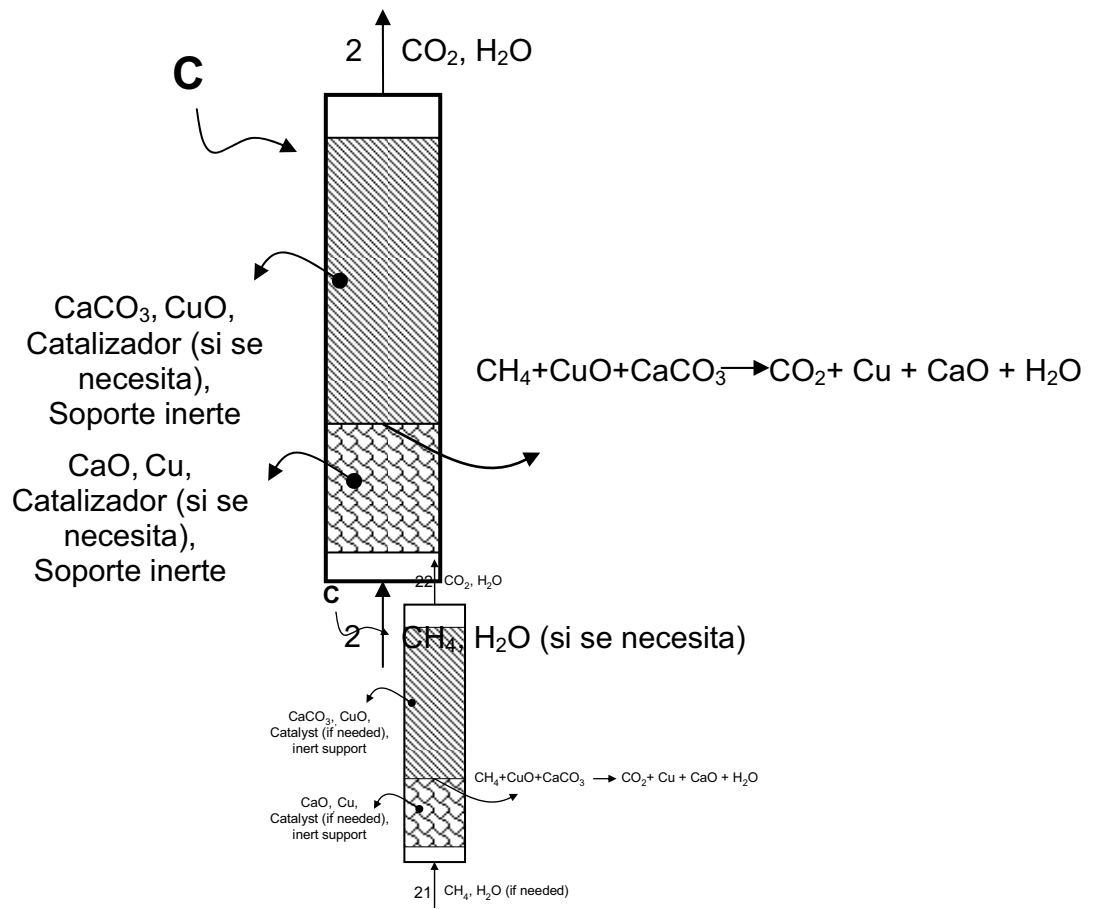


Fig. 5

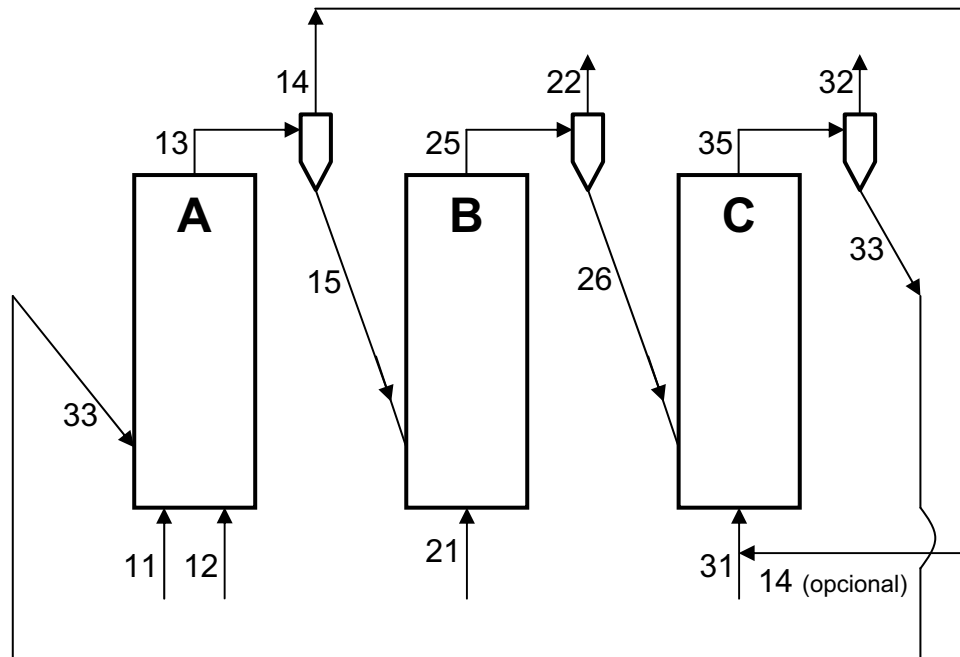


Fig. 6

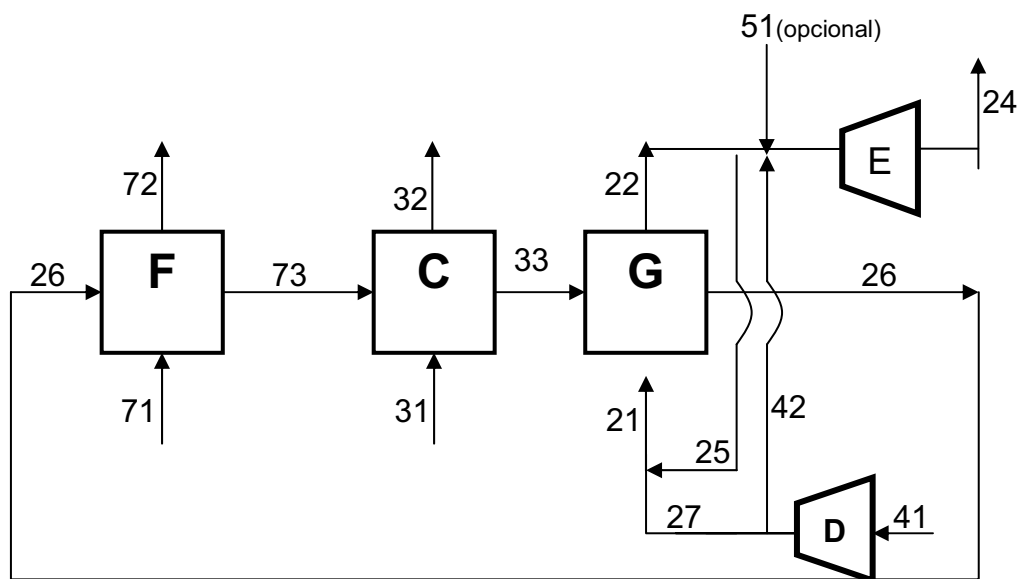


Fig. 7

