

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 444**

51 Int. Cl.:

<b>C01F 11/18</b>	(2006.01)
<b>B01D 53/62</b>	(2006.01)
<b>B01J 20/34</b>	(2006.01)
<b>C04B 2/12</b>	(2006.01)
<b>B01J 20/04</b>	(2006.01)
<b>B01J 20/28</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2006 PCT/AU2006/001568**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2007 WO07045048**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2006 E 06804428 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 1951411**

54 Título: **Sistema y procedimiento de procesamiento de ciclo de calcinación/carbonatación**

30 Prioridad:

**21.10.2005 AU 2005905810**  
**06.02.2006 AU 2006900546**  
**31.03.2006 AU 2006901658**  
**18.04.2006 AU 2006901994**  
**03.05.2006 AU 2006902293**  
**22.08.2006 AU 2006904553**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.06.2018**

73 Titular/es:

**CALIX PTY LTD. (100.0%)**  
**102/38 REFINERY DRIVE**  
**PYRMONT, NSW 2009, AU**

72 Inventor/es:

**SCEATS, MARK, GEOFFREY y**  
**HORLEY, CONNOR, JAMES**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 671 444 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Sistema y procedimiento de procesamiento de ciclo de calcinación/carbonatación

**Campo de la invención**

5 En líneas generales, la presente invención se refiere a un sistema y a un procedimiento de procesamiento de ciclo de calcinación/carbonatación.

**Antecedentes**

Actualmente, se reconoce que el impacto medioambiental de las emisiones antropogénicas de dióxido de carbono, que, en la actualidad, son de aproximadamente 23,4 Gton, es un gran riesgo para la humanidad.

10 Los procedimientos de captura y secuestro de carbono (CCS) tienen como objetivo reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> mediante la captura del CO<sub>2</sub> procedente de procedimientos industriales, principalmente de procedimientos de generación de energía, de cemento y de acero, que queman combustibles fósiles, y el secuestro del CO<sub>2</sub> en acuíferos salinos profundos, yacimientos de gas y petróleo agotados, vetas de carbón profundo o yacimientos oceánicos profundos.

15 Hay tres enfoques para la captura de carbono para la aplicación de CCS: la captura posterior a la combustión, la captura previa a la combustión y la combustión de combustible oxigenado. La captura previa a la combustión se usaría, por ejemplo, en una central eléctrica de ciclo combinado de gasificación integrada. Sin embargo, se cree que los costes iniciales de capital de una central eléctrica basados en este enfoque son muy altos. La combustión de combustible oxigenado usa oxígeno en lugar de aire, pero adolece del alto coste de separar el oxígeno del aire, y puede que nunca sea comercialmente viable. Se cree que la captura posterior a la combustión es el procedimiento de CCS más prometedor, con el beneficio de integrarse más fácilmente en los sistemas de generación de energía existentes.

20 El transporte, el secuestro y el control del CCS están bien establecidos, y sus costes no son un obstáculo para la adopción del CCS. Sin embargo, actualmente no existe un procedimiento establecido de captura de carbono que haya demostrado ser económicamente viable para el CCS. Solo se usa en el mercado un procedimiento de captura de carbono. Este procedimiento, denominado procedimiento MEA, es usado actualmente por la industria del petróleo para separar el CO<sub>2</sub> del gas natural, siendo el CO<sub>2</sub> inyectado en el yacimiento para expulsar los hidrocarburos. El procedimiento MEA separa el gas natural del CO<sub>2</sub> y regenera el absorbente de MEA para un procedimiento cíclico. El MEA usa aminas (y materiales similares) como absorbente, y el procedimiento inverso usa vapor para liberar el CO<sub>2</sub> para regenerar la amina. El procedimiento de MEA podría operar hoy como un procedimiento posterior a la combustión en una central eléctrica a un coste de 40,5-56,7 euros (50-70 dólares estadounidenses) por tonelada de CO<sub>2</sub> evitado, bastante superior al objetivo de 8,1-16,2 euros (10-20 dólares estadounidenses) por tonelada de CO<sub>2</sub> evitado, según lo requerido para la aplicación de CCS. El MEA no se puede usar actualmente en su forma actual, porque consume demasiada energía de la central eléctrica. El MEA es un material tóxico. Por lo tanto, se está haciendo un esfuerzo a nivel mundial por desarrollar nuevas tecnologías de captura de carbono que puedan cumplir con el objetivo de costes a largo plazo para el CCS.

35 Shimizu y col. (T. Shimizu, T. Hiram, H. Hosoda, K. Kitano, "A twin bed reactor for removal of CO<sub>2</sub> from combustion processes", *Trans I Chem E*, 77A, 1999) propusieron por primera vez el uso de un ciclo de calcinación/carbonatación para la captura de carbono de los gases de escape. El documento de Shimizu y col. propone la carbonatación de piedra caliza a 600 °C para capturar el carbono de los gases de escape y la regeneración de CaCO<sub>3</sub> por encima de 950 °C quemando combustible con CaCO<sub>3</sub>, similar a la calcinación convencional, con oxígeno puro de una planta separadora, para dar CO<sub>2</sub> puro y vapor como producto. Sin embargo, este enfoque no es práctico, y la piedra caliza calcinada por encima de 950 °C perderá rápidamente su reactividad debido a la sinterización, como se demostró en el trabajo de Shimizu.

45 Abandades y Alvarez ("Conversion Limits in the Reaction of CO<sub>2</sub> with Lime", *Energy & Fuels*, 2003,17, 308-315) presentaron datos adicionales y revisaron trabajos previos sobre el ciclo de calcinación/carbonatación del calcio. Demostraron que la reacción rápida observada por todos los investigadores se debió a la calcinación y a la carbonatación de las superficies de los microporos del CaO, que se rellenan en la carbonatación, y una menor contribución de la calcinación y la carbonatación en las superficies mayores. La sinterización repetida de las partículas durante los ciclos de calcinación provocó un cambio gradual en la morfología de las partículas con una pérdida de los microporos, generando una pérdida del componente rápido de la carbonatación y una degradación del absorbente.

50 García y col. (A García, J Carlos y J. Oakey; "Combustion method with integrated CO<sub>2</sub> separation by means of carbonation" publicación de patente de EE.UU. n.º 20050060985) describieron un procedimiento que usa este ciclo. Reivindican un sistema basado en un reactor de lecho fluido circulante de fluido, reactor de lecho estirado o reactor de ciclón. Su patente desvela que la transferencia de calor desde el reactor de combustión proporciona calor al calcinador, y el uso de un vacío parcial o vapor en el funcionamiento del calcinador. Especifican una temperatura de calcinación de 900 °C y una temperatura de carbonatación de entre 600-750 °C. Informan que la reposición del

absorbente es del 2 al 5 %, de modo que, como media, la piedra caliza se cicla entre 50 y 20 veces.

Los problemas prácticos con este enfoque surgen en primer lugar de la vida útil de la reactividad de los granúlos. Se entiende que los granúlos reaccionarán con los contaminantes de SO<sub>x</sub> de los gases de escape, produciendo CaSO<sub>3</sub>, que luego se oxida a yeso CaSO<sub>4</sub>. La inyección de granúlos de piedra caliza en los gases de escape calientes para limpiar el SO<sub>x</sub> es una técnica existente denominada "inyección de absorbente de horno". Además, los granúlos de piedra caliza pierden reactividad a alta temperatura en la etapa de calcinación debido a la sinterización. El calcinador descrito por Garcia y col. es un lecho fluidizado para aprovechar los altos coeficientes de transmisión de calor. Como alternativa, se describe un lecho de tuberías transportado neumáticamente a través del que se hace pasar el vapor. Los resultados de A. Abanades y D. Alvarez, "Energy and Fuels", 2003, 17, 308-315, muestran cómo se degrada el rendimiento de un material que se produce (y luego se recicla) a través de pasos de calcinación de 10 minutos de duración. La sinterización acumulativa no solo reduce el área superficial, sino que cierra los poros.

L-S Fan y H. Gupta (publicación de patente de Estados Unidos n.º 20060039853) también describe un procedimiento de captura de carbono mediante piedra caliza usando la generación de sorción de calcinación/carbonatación en la reacción de desplazamiento del gas del agua. Describen el uso de un material descrito en una patente anterior (US 5.779.464) como un "superabsorbente" caracterizado por un gran área superficial y de 25 m<sup>2</sup> gm<sup>-1</sup> y un volumen de poro de 0,05 cm<sup>3</sup> gm<sup>-1</sup>, y una distribución del tamaño de poro mesoporoso en el intervalo de 5-20 nm de diámetro. Su objetivo era hacer una piedra caliza con una superficie que mitigara el efecto de "obstrucción de los poros", es decir, una que tuviera una estructura mesoporosa, en lugar de una estructura microporosa con poros < 2 nm. Un factor crítico en la evaluación de la viabilidad de un sistema de CCS es la energía, el capital y los costes operativos de los procedimientos, así como de la planta de los sistemas de captura.

El documento US 20050060985 se refiere a un procedimiento de separación de CO<sub>2</sub> de los gases de combustión, que se puede usar en superficies con grandes emisiones (las centrales térmicas que usan cualquier combustible carbonoso). En dicho documento, el calcinador está configurado para recibir grandes partículas absorbentes y tiene un tiempo de residencia más prolongado. El sistema descrito en dicho documento produce la sinterización de los microporos en el absorbente, que reduce sustancialmente la capacidad de adsorción del absorbente, reduciéndose la capacidad de adsorción del absorbente hasta aproximadamente el 30 % de su capacidad original debido a esta sinterización interna.

El coste energético para un sistema absorbente regenerable eficiente se determina en gran medida por la integración del procedimiento en los procedimientos térmicos de las centrales eléctricas o procedimientos industriales, y está determinado por la recuperación de calor, debido a la recuperación de la energía química de sorción y desorción. Sin embargo, cualquier procedimiento auxiliar que consuma energía, tal como la transferencia de granúlos entre reactores, crearía una penalización.

El coste de capital se traduce en el coste del procedimiento, y se requieren diseños de reactores sencillos y escalables. Los costos de operación incluyen el coste de las materias primas, y los absorbentes usados deben tener una larga vida útil y, preferentemente, deben ser de bajo coste de fabricación. Los costes de operación también incluyen el coste de eliminación del absorbente gastado, y preferentemente este debe ser no tóxico y un producto de desecho que se pueda consumir de manera rentable. Se entiende que una preocupación importante en el desarrollo de un sistema de CCS práctico es la planta de los sistemas de reactores. Algunos conceptos, cuando se escala, conducen a un sistema de CCS que es tan grande como el generador de energía.

Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar un sistema y un procedimiento de procesamiento de ciclo de calcinación/carbonatación que trata de abordar al menos uno de los problemas mencionados anteriormente.

### **Sumario**

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema de procesamiento de ciclo de calcinación/carbonatación según lo establecido en la reivindicación 1.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de procesamiento de ciclo de calcinación/carbonatación según lo establecido en la reivindicación 13.

El reactor calcinador puede comprender una unidad de alimentación para los granúlos; una cámara de retorta que tiene la unidad de alimentación situada en una parte superior de la misma, por lo que los granúlos de absorbente se mueven a través de la cámara de retorta bajo fuerzas gravitacionales en un flujo granular; y la estructura de intercambio de calor está acoplada térmicamente a una pared de la cámara de retorta para proporcionar calor a los granúlos dentro de la cámara de retorta a través de transferencia de calor a través de la pared de la cámara de retorta.

La unidad elevadora puede ciclar neumáticamente los granúlos de absorbente parcialmente carbonatados desde una base del reactor carbonatador hasta la unidad de alimentación de la parte superior de la cámara de retorta.

El sistema puede comprender además un medio mezclador dispuesto en el interior de la cámara de retorta, el medio mezclador confiere al menos fuerzas horizontales sobre los granúlos que se mueven a través de la cámara de

manera que los gránulos se mueven hacia la pared de la cámara de retorta para facilitar el intercambio de calor a los gránulos a través de la pared de la cámara de retorta.

5 La unidad de extracción de gas puede comprender una estructura de separación de gas/partículas dispuesta dentro del reactor de calcinación y acoplada a las aberturas de salida de la cámara retorta para facilitar la separación de los productos gaseosos de los gránulos.

La unidad de extracción de gas puede comprender una bomba de vacío para la eliminación de los productos gaseosos desde el reactor calcinador.

Un gas usado para ciclar neumáticamente los gránulos desde el carbonatador hasta el calcinador puede ser vapor.

10 El reactor calcinador puede comprender una pluralidad de cámaras de retorta, comprendiendo cada cámara de retorta una unidad de alimentación situada en una parte superior de cada una de dichas cámaras de retorta, por lo que los gránulos se mueven a través de cada una de dichas cámaras de retorta bajo fuerzas gravitacionales en un flujo granular; la estructura de intercambio de calor está acoplada térmicamente a una pared de cada una de dichas cámaras de retorta para proporcionar calor a los gránulos de absorbente dentro de cada una de dichas cámaras de retorta mediante transferencia de calor a través de la pared de cada una de dichas cámaras de retorta; y la unidad de extracción de gas elimina los productos gaseosos de cada una de dichas cámaras de retorta.

15 El sistema puede comprender una pluralidad de reactores carbonatadores, en el que los gránulos de absorbente regenerados se suministran en serie a través de la pluralidad de reactores carbonatadores.

20 El sistema puede comprender además una unidad de purga para purgar una parte de los gránulos calcinados del reactor calcinador antes del reactor carbonatador, y una unidad de alimentación para suministrar una parte correspondiente de gránulos recién calcinados en el reactor carbonatador.

Los gránulos de absorbente tienen una distribución de tamaño de entre aproximadamente 40 micrómetros y aproximadamente 125 micrómetros.

El sistema puede comprender además medios para limpiar el polvo fino de los productos gaseosos que comprenden el dióxido de carbono.

25 El sistema puede comprender además medios de refrigeración de los productos gaseosos que comprenden el dióxido de carbono.

El sistema puede comprender además medios de compresión de los productos gaseosos que comprenden el dióxido de carbono.

30 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de procesamiento de ciclo de calcinación/carbonatación, comprendiendo el procedimiento las etapas de recibir gránulos de absorbente mineral parcialmente carbonatados en un reactor calcinador; transferir calor a través de una pared del reactor calcinador a un flujo granular de los gránulos de absorbente para facilitar una reacción de calcinación de los gránulos de absorbente con el fin de regenerar los gránulos de absorbente; retirar los productos gaseosos del calcinador, en el que los productos gaseosos comprenden dióxido de carbono de la reacción de calcinación; recibir los gránulos de absorbente regenerados del reactor calcinador y un gas de escape frío en un reactor carbonatador, de modo que los gránulos de absorbente regenerados se carbonicen parcialmente mientras se limpia el gas de escape, y los gránulos de absorbente parcialmente carbonatados y el gas de escape depurado salen del reactor carbonatador como respectivos materiales calientes; y ciclar los gránulos de absorbente parcialmente carbonatados desde el reactor carbonatador hasta el reactor calcinador.

40 El reactor calcinador puede comprender una unidad de alimentación para los gránulos; una cámara de retorta que tiene la unidad de alimentación situada en una parte superior de la misma, por lo que los gránulos de absorbente se mueven a través de la cámara de retorta bajo fuerzas gravitacionales en un flujo granular; y la estructura de intercambio de calor está térmicamente acoplada a un cable de la cámara de retorta para proporcionar calor a los gránulos dentro de la cámara de retorta mediante transferencia de calor a través de la pared de la cámara de retorta.

45 Los gránulos de absorbente parcialmente carbonatados pueden ciclarse neumáticamente desde una base del reactor carbonatador hasta la unidad de alimentación en la parte superior de la cámara de retorta.

El procedimiento puede comprender además conferir al menos fuerzas horizontales sobre los gránulos que se mueven a través de la cámara, de modo que los gránulos se muevan hacia la pared de la cámara de retorta para facilitar el intercambio de calor a los gránulos a través de la pared de la cámara retorta.

50 El procedimiento puede comprender la utilización de una estructura de separación de gas/partículas dispuesta dentro del reactor de calcinación y acoplada a las aberturas de salida de la cámara retorta para facilitar la separación de los productos gaseosos de los gránulos.

El procedimiento puede comprender la utilización de una bomba de vacío para la eliminación de los productos

gaseosos del reactor calcinador.

Un gas usado para ciclar neumáticamente los gránulos desde el carbonatador hasta el calcinador puede ser vapor.

5 El reactor calcinador puede comprender una pluralidad de cámaras de retorta, comprendiendo cada cámara de retorta una unidad de alimentación situada en una parte superior de cada una de dichas cámaras de retorta, por lo cual los gránulos se mueven a través de cada una de dichas cámaras de retorta bajo fuerzas gravitacionales en un flujo granular; la estructura de intercambio de calor está acoplada térmicamente a una pared de cada una de dichas cámaras de retorta para proporcionar calor a los gránulos de absorbente dentro de cada una de dichas cámaras de retorta mediante transferencia de calor a través de la pared de cada una de dichas cámaras de retorta; y la unidad de extracción de gas retira los productos gaseosos de cada una de dichas cámaras de retorta.

10 El procedimiento puede comprender la utilización de una pluralidad de reactores carbonatadores, en el que los gránulos de absorbente regenerados son suministrados en serie a través de la pluralidad de reactores carbonatadores.

15 El procedimiento puede comprender además la purga de una parte de los gránulos calcinados del reactor calcinador antes del reactor carbonatador, y el suministro de una parte correspondiente de gránulos recién calcinados al reactor carbonatador.

Los gránulos de absorbente tienen una distribución de tamaño de entre aproximadamente 40 micrómetros y aproximadamente 125 micrómetros.

El procedimiento puede comprender además limpiar el polvo suelto de los productos gaseosos que comprenden el dióxido de carbono.

20 El procedimiento puede comprender además la refrigeración de los productos gaseosos que comprenden el dióxido de carbono.

El procedimiento puede comprender además la compresión de los productos gaseosos que comprenden el carbono.

#### **Breve descripción de las figuras**

25 Las realizaciones de la invención se comprenderán mejor y serán muy evidentes para el experto habitual en la materia a partir de la siguiente descripción por escrito, a modo meramente ilustrativo, y en combinación con las figuras, en las que:

La Figura 1 muestra un dibujo esquemático en sección transversal vertical de un reactor calcinador/carbonatador para el procesamiento de ciclo de calcinación/carbonatación de acuerdo con una realización ilustrativa.

30 La Figura 2 muestra una vista en sección transversal horizontal esquemática de una estructura mezcladora estática dentro del reactor calcinador de la Figura 1 en otra realización.

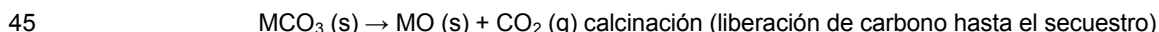
La Figura 3 muestra una vista en sección transversal vertical esquemática de una estructura de separación de gas/partículas para su uso dentro del reactor calcinador de la Figura 1 en otra realización.

35 La Figura 4 es una representación esquemática de un sistema de captura de carbono basado en una serie de reactores calcinadores y carbonatadores del tipo descrito en la Figura 1 que puede desplegarse en una central eléctrica con reactores desulfuradores.

La Figura 5 muestra un diagrama de flujo que ilustra un procedimiento para el procesamiento de ciclo de calcinación/carbonatación.

#### **Descripción detallada**

40 Las realizaciones descritas se refieren a un procedimiento de separación de CO<sub>2</sub> y SO<sub>x</sub> de gases de combustión usando gránulos de cal como materia prima en un procedimiento absorbente regenerativo. Las realizaciones descritas en el presente documento usan como característica común el ciclo de calcinación/carbonatación para eliminar el dióxido de carbono usando las reacciones basadas en un absorbente de óxido metálico MO (s). Las reacciones químicas que comprenden el ciclo son:



Las realizaciones se basan en un sistema de reactores en el que los gránulos son transportados neumáticamente entre el reactor carbonatador a través del que fluyen los gases de escape y un calcinador en el que se regenera el absorbente y se lava el dióxido de carbono liberado, si es necesario, y se comprime mecánicamente para el secuestro.

50 Las realizaciones asumen que la materia prima inicial es preferentemente un "superabsorbente" preparado usando un calcinador catalítico de vapor, pero, en la técnica, se conocen otros procedimientos de preparación de materias primas.

Las realizaciones asumen, además, que las partículas se gastan a través de la reacción con  $\text{SO}_x$  de modo que el producto final es un  $\text{MSO}_4$  tras la oxidación. Así pues, las realizaciones se refieren a un sistema de reactores que sea apropiado para la eliminación tanto del  $\text{CO}_2$  como del  $\text{SO}_x$  de los gases de escape.

5 Los reactores descritos en el presente documento son apropiadas para el uso de calcio o magnesio (es decir,  $M = \text{Ca}$  o  $\text{Mg}$ ). La reacción de calcinación/carbonatación del calcio opera a 900-950 °C para la calcinación y 600-750 °C para la carbonatación, mientras que la reacción de calcinación/carbonatación del magnesio opera a 500-650 °C para la calcinación y 300-400 °C para la carbonatación. Para el ciclo del magnesio, el absorbente puede ser óxido magnésico  $\text{MgO}$  o un material nuevo  $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ , denominado en el presente documento con la marca registrada semidolime, o una mezcla del mismo. Se entiende que la referencia al nuevo material usando la marca comercial semidolime en la descripción proporcionada no debe considerarse como que hace de ese nombre una descripción genérica del nuevo material. Para el ciclo del calcio, se usa preferentemente cal  $\text{CaO}$ . Las ventajas de usar semidolime como absorbente son principalmente el coste de la dolomita en comparación con la magnésita, pero también que se reduce la obstrucción de los poros del semi-dolime mediante la "dilución" de los sitios de  $\text{MgO}$  activos superficialmente por los sitios de  $\text{CaCO}_3$  inactivos. La eficacia de absorción de semidolime se limita a 0,31 kg de  $\text{CO}_2$  por kg de absorbente de  $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$  en comparación con la capacidad extraordinaria de 1,09 kg de  $\text{CO}_2$  por kg de absorbente de  $\text{MgO}$ . En comparación con la cal como absorbente, el coste de la cal es inferior al de la dolomita, y la piedra caliza ya se usa ampliamente en las centrales eléctricas para la reducción del  $\text{SO}_x$ . Un ciclo de calcinación/carbonatación de calcio puede operar sin un aumento neto en el coste de la materia prima debido a que el ciclo de captura de carbono regenerativo usa la cal muchas veces antes de ser envenenada por el  $\text{SO}_x$ . Para los absorbentes de calcio, las temperaturas son superiores, y las entalpías de reacción son superiores a las de los absorbentes de magnesio, y así la integración del ciclo del calcio en un procedimiento industrial puede ser más difícil y costosa, mientras que el ciclo del magnesio es potencialmente más adaptable.

25 Las realizaciones descritas en el presente documento son esencialmente las mismas tanto para los absorbentes a base de calcio como para los absorbentes a base de magnesio, y el experto en la materia apreciaría las diferencias que se requieren. Por ejemplo, aquellas partes del sistema expuestas de manera continua a temperaturas superiores a 900 °C se fabricarían a partir de aleaciones que serían resistentes a esas temperaturas, mientras que los materiales usados a 650 °C serían de menor coste, por ejemplo, acero inoxidable.

30 Un desafío clave para la adopción de la calcinación/carbonatación para la captura de carbono es probable que sea el coste de capital y la planta de los sistemas usados, por ejemplo, en una central eléctrica. Las realizaciones descritas en el presente documento usan un diseño en el que estos dos parámetros se reducen en comparación con las técnicas existentes.

35 El procedimiento descrito usa un procedimiento de calcinación que busca reducir al mínimo el tiempo de residencia de los gránulos en el reactor calcinador. Hay dos consecuencias importantes de este principio. En primer lugar, el volumen del sistema de reactores calcinador/carbonatador aumenta con el tiempo de residencia en el reactor, para una eficacia de absorción dada. Esto es particularmente importante en el desarrollo de reactores absorbentes que se ocupan de la gran producción de dióxido de carbono de las centrales eléctricas y otros grandes procedimientos industriales. Esto también se reflejará en el coste de capital y en la planta del sistema. En segundo lugar, los efectos nocivos que surgen de la sinterización de los gránulos aumentan con el tiempo de residencia acumulativo en el reactor calcinador a alta temperatura.

40 El procedimiento descrito también busca reducir al mínimo la planta del reactor mediante el uso de un módulo calcinador alimentado por gravedad delgado en el que el tiempo de residencia es de entre 1-10 segundos. Dicho reactor tendría de 12 a 36 m de altura y sería de manera que la caída gravitacional de una corriente de gránulos, extendida por segmentos mezcladores, tuviera este tiempo de residencia. La transferencia de calor en este reactor ocurre a través de las paredes de la retorta, y depende de la alta viscosidad del flujo granular. La fracción de sólidos del flujo debe ser suficiente para que se desarrolle el flujo, pero no debe ser demasiado alta para que la velocidad de transferencia de calor, en general limitada por la transferencia de calor a través de las paredes del calcinador, limite la eficacia de conversión durante el tiempo de residencia. La ventaja de usar la gravedad para transportar los gránulos es que es de bajo coste, y se entiende la manipulación de los gránulos mediante neumática.

50 El procedimiento descrito es aplicable a la eliminación de  $\text{CO}_2$  de gases de escape o de otros residuos de procedimientos industriales.

55 Las realizaciones descritas proporcionan, además, un procedimiento de separación de  $\text{SO}_x$  y cenizas volantes del gas de escape usando dichos gránulos en reactores desulfuradores separados que usan, como su materia prima, los gránulos gastados de la serie de reactores calcinador/carbonatador, y que captura el  $\text{SO}_x$ , cenizas volantes y otros contaminantes antes de que los gases de escape entren en los reactores de calcinador/carbonatador descritos en el presente documento. El diseño de dicho reactor desulfurador se entiende, y no se describe adicionalmente en este procedimiento. Este procedimiento garantiza que los gránulos en los reactores calcinador/carbonatador pueden ciclarse para capturar dióxido de carbono para el número máximo de ciclos antes de que sean envenenados por el  $\text{SO}_x$  residual o pierden reactividad por la sinterización acumulativa.

Las realizaciones descritas se refieren a la separación del  $\text{CO}_2$  usando el procedimiento de calcinación y

carbonatación en una serie de reactores calcinadores/carbonatadores acoplados, extrayendo el calor de las corrientes de gas que salen de los reactores, y recogiendo el CO<sub>2</sub> para su reutilización y/o para la contención en formaciones geológicas, lo que se conoce como secuestro. El escalado de los reactores en una serie facilita el tratamiento de los flujos de calor entre los reactores, un resultado que se deriva del uso de la viscosidad del flujo granular para provocar la transferencia de calor a través de las paredes del calcinador.

En las realizaciones descritas para un solo reactor calcinador/carbonatador, la calcinación se realiza en gránulos parcialmente carbonatados, siendo la carbonatación en las superficies de los gránulos, incluyendo los microporos y mesoporos llenos. En las realizaciones descritas, no se requiere el uso de la catálisis de vapor que se usa preferentemente para fabricar el absorbente, porque la reacción tiene lugar con la suficiente rapidez, dado que las regiones carbonizadas tienen lugar en las regiones superficiales de los gránulos. Se puede preferir reducir al mínimo el uso de vapor basándose en el coste. La velocidad de reacción para la calcinación y la carbonatación se ralentiza considerablemente a medida que el frente de reacción va profundizando en las partículas. El área superficial del gránulo  $S(x)$  evoluciona durante la reacción de calcinación a través del grado de conversión  $x$ . Khinast y col demostraron que sus resultados se podrían modelizar por una distribución aleatoria de los poros, que evoluciona como:

$$S(x) = S_0 (1-x)^{1.7} (1-37 \ln(1-x))^{0.89} \text{ m}^2/\text{kmol}$$

en la que  $S_0$  es el área superficial BET en  $\text{m}^2/\text{kmol}$  en  $x = 0$ . Esta función inicialmente aumenta a medida que el dióxido de carbono que sale crea poros, y luego disminuye a medida que la zona de reacción se aproxima al núcleo. Los inventores han reconocido que, dado el imperativo de reducir al mínimo el tiempo de residencia del reactor, es más eficaz carbonatar solo parcialmente los gránulos y usar en cada ciclo el procedimiento inicial de calcinación rápida para liberar el dióxido de carbono. Este enfoque sacrifica la muy alta eficacia de absorción de los gránulos para otros beneficios. Por lo tanto, los inventores han reconocido que el grado de carbonatación de las partículas  $\alpha^*$  puede establecerse en el intervalo del 30-50 % en el procedimiento de calcinación/carbonatación descrito de modo que la calcinación proceda de  $x = 1$  a  $x = \alpha^*$ . En este régimen, el valor medio de  $S(x)$  supera la unidad.

La Figura 1 muestra un par de reactores calcinador y carbonatador. Sin embargo, se observa que un reactor carbonatador puede alimentarse de manera más general mediante un número de reactores de calcinación en diferentes realizaciones, de modo que se optimiza la manipulación de los gases de escape. Con referencia a la Figura 1, los gránulos carbonizados con el número 100 con una distribución de tamaño de entre aproximadamente 40 micrómetros y aproximadamente 125 micrómetros se inyectan en un reactor de calcinación 102, en el que los gránulos caen a través de los 12 m de longitud y se regeneran mediante calcinación. La retorta del calcinador es el tubo interno 104 del reactor 102, y el calor para la reacción endotérmica se suministra a través de paredes internas 106 de intercambio de calor. El calcinador 102 también tiene segmentos mezcladores estáticos (mostrados en la Figura 2), que ayudan a la transferencia de calor y a potenciar la calcinación uniforme, y segmentos separadores cónicos (que se muestran en la Figura 3) para ayudar en la separación del dióxido de carbono de los gránulos en cada segmento. El tiempo de residencia se establece por la caída del flujo granular a través de la longitud, y es de aproximadamente 1,5 s. El flujo de calor para mantener el procedimiento de calcinación se suministra principalmente a través de las paredes 106 del calcinador. En dicha realización, las paredes 106 del calcinador se calientan en una unidad 108 de intercambio de calor mediante un fluido de intercambio de calor, que puede ser dióxido de carbono comprimido, suministrado por la central eléctrica 140. La transferencia de calor a los gránulos que caen a través del calcinador 102 está limitada por el transporte de calor a través de las paredes 106 del calcinador, ya que la transferencia de calor desde la pared 106 a los gránulos es más rápida en virtud de la viscosidad del flujo granular. La temperatura en la retorta 104 del calcinador experimentada por las partículas varía a lo largo de la retorta 104, determinada principalmente por el equilibrio de la tasa de transferencia de calor a través de las paredes y la velocidad de reacción. La temperatura dentro de la retorta 104 del calcinador aumentará por el calcinador, ya que la conversión tiene lugar y se aproximará a la del fluido de intercambio de calor. La velocidad de reacción es inactivada por el dióxido de carbono de fondo, y este efecto es reducido por los separadores cónicos (Figura 3) y el bombeo del gas del calcinador para producir un vacío parcial. La velocidad de alimentación del absorbente se controla de manera que el CO<sub>2</sub> absorbido en los gránulos inyectados (es decir,  $\alpha^* = 30\text{-}50\%$ ) se libera en una sola pasada. Con un diámetro de aproximadamente 0,3 m, la capacidad absorbente de la retorta 104 del calcinador es de aproximadamente  $1\text{-}3 \text{ kg s}^{-1}$ , liberando aproximadamente  $0,5 \text{ kg s}^{-1}$  de CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> producido por el calcinador 102 sale del calcinador 102 mediante una unidad de extracción de gas que comprende una bomba de vacío 116 y un compresor 118 en el ejemplo mostrado en la Figura 1, que mantiene la presión del gas en el calcinador a no más de aproximadamente 30,4 kPa en el ejemplo descrito. El gas pasa a través de la central eléctrica 146 para recuperar calor. El CO<sub>2</sub> comprimido está disponible para el secuestro, que es un procedimiento común para la mayoría de los sistemas de captura de carbono. La presión es uniforme dentro del calcinador 102 del ejemplo descrito. El dióxido de carbono se extrae a través del tubo central de los separadores de gas/partículas, como se describirá a continuación en la Figura 3. El volumen del calcinador 102 es de aproximadamente  $1 \text{ m}^3$ . El volumen podría reducirse disminuyendo el diámetro 104 del tubo, debiendo ser la restricción que la velocidad de transferencia de calor debería ser suficiente para alcanzar el grado requerido de calcinación. Los gránulos regenerados extraídos de la base 122 del calcinador 102 se inyectan en la posición 128 en un reactor 124 del carbonatador. El reactor 124 del

carbonatador se basa preferentemente en un diseño autotérmico. Los gases de escape de la central eléctrica 142, tras el acondicionamiento descrito en detalle con referencia a la Figura 4 que se presenta a continuación, se inyectan cerca de la base 136 del carbonatador, y pasan a través del lecho fluidizado de gránulos. La temperatura del carbonatador es un equilibrio del calor liberado por la reacción de carbonatación y el calor en los gránulos y gases que entran y salen del reactor. En el modo autotérmico, la temperatura es aquella a la que se completa la carbonatación. El gas de combustión 126 se calienta y los gránulos inyectados en 128 se enfrían. Las paredes del carbonatador 127 en dicha realización son aislantes. Para la eficiencia energética, el sistema de reactores calcinador/carbonatador se incorpora preferentemente en el ciclo térmico de la central eléctrica, de modo que el gas de escape depurado caliente 134 se dirige a la central eléctrica 144 para el acondicionamiento, como se describirá con referencia a la siguiente Figura 4. Se apreciará que hay muchas configuraciones posibles que pueden depender no solo del ciclo térmico, sino también de la elección del absorbente (calcio o magnesio u otro). Los gránulos carbonatados se recogen de la base 136 del carbonatador 124 y se transportan neumáticamente en un elevador 138 a la entrada 112 del calcinador 102 para completar el ciclo.

Se reconocerá que el ejemplo descrito especifica la fuente de calor para el calcinador 102 como procedente de dentro de la central eléctrica 140, y el calor de los gases de escape también procede de la central eléctrica 142. Este calor se recupera, tanto como es posible, del dióxido de carbono en la central eléctrica 146 y el gas de escape depurado en la central eléctrica 144. Esta anotación representa que el sistema de reactores en su conjunto se integra en una central eléctrica u otro procedimiento industrial para aumentar al máximo la eficiencia térmica del procedimiento general. La fuente del calor puede proporcionarse como parte del sistema de combustión de la central eléctrica, o del vapor de esa central, o por una fuente de energía separada.

En otra realización, se puede usar vapor sobrecalentado en el sistema como medio para transportar neumáticamente las partículas en el elevador 138. El vapor sobrecalentado saturará los gránulos durante este procedimiento, cuando se inyectan en el calcinador, catalizará hasta un grado limitado, la reacción de calcinación. Otra ventaja del uso de vapor para transportar y saturar los gránulos es que el vapor liberado en la corriente de gas del calcinador es separada fácilmente por un condensador antes de que se comprima el gas, lo que conduce a un producto puro de dióxido de carbono. La condensación ayuda a bombear los gases por las razones que se analizan a continuación. El uso de vapor sobrecalentado de esta manera reduce la complejidad de los sistemas neumáticos. Sin embargo, se apreciará que se entiende que el vapor y el dióxido de carbono a alta temperatura catalizan la sinterización de los gránulos, y por lo tanto, preferentemente, el vapor apenas se usa en el calcinador 102.

Volviendo a la descripción del reactor calcinador 102, es importante reconocer que la eficiencia del calcinador se basa en la eficiencia de la transferencia de calor a través de las paredes del calcinador y la supresión de la reacción posterior con dióxido de carbono. Para lograr una alta eficiencia, las realizaciones del calcinador descritas incluyen un mezclador estático helicoidal (Figura 2) y un separador de gas cónico (Figura 3).

A continuación, se describirán detalles del mezclador estático de la realización ilustrativa, con referencia a la Figura 2. El mezclador estático 200 se usa, en parte, para aumentar el área superficial para la transferencia de calor, pero las principales tareas del mezclador estático 200 deben desviar la energía cinética en el plano  $(r, \theta)$  para inducir el flujo granular y mezclar las corrientes de flujo de los gránulos para romper la tendencia de los gránulos a formar un flujo laminar, de modo que el grado de calcinación sea uniforme a través del calcinador en virtud de esta mezcla. Se entiende que el mezclador estático 200 se puede construir, por ejemplo, a partir de segmentos helicoidales para lograr esas tareas. En la Figura 2, el mezclador estático 200 proporciona una mezcla turbulenta uniforme de las partículas y el vapor, y aumenta al máximo las interacciones de las partículas con las paredes 104 del calcinador. El mezclador estático 200 se fabrica a partir de segmentos 206 de placa que tienen un ancho igual al diámetro interno de las paredes 104 del calcinador (Figura 1). Los segmentos 206 de placa están trenzados con un ángulo de paso de aproximadamente  $33,3^\circ$  y tienen una longitud de segmento igual al paso, o la mitad del paso. Cada segmento está unido a un segmento de la lateralidad opuesta, girado en  $90^\circ$ . El conjunto de dichos segmentos se inserta en el calcinador 102, y se puede soldar al mismo de modo que el área superficial de la brida actúe como una parte del sistema de intercambio de calor, o como alternativa, unirse de manera que permita al segmento vibrar para desalojar los gránulos que, de lo contrario, se acumularían y limitarían el flujo de partículas. En la realización descrita, el conjunto de los segmentos, es decir, el mezclador estático y el separador cónico (Figura 3) se extiende desde la base del calcinador 102 hasta sustancialmente debajo del cuello 112 (Figura 1). El tubo central 204 se usa para acomodar el flujo de gas desde el separador cónico en un tubo 308 (Figura 3) situado debajo de este mezclador estático como se muestra en la Figura 1.

A continuación, se describirán detalles del separador de sólido-gas cónico en la realización ilustrativa, con referencia a la Figura 3. En esta realización, los separadores de gas y sólidos cónicos se despliegan a lo largo de la retorta. Cada segmento cónico, por ejemplo, 302, se sitúa de forma que los gránulos que caen sobre el exterior del cono 304 se desvíen hacia las paredes 306 del calcinador, y la densidad de sólidos aumenta a medida que las partículas fluyen hacia la base del cono 304. Los gases del segmento 306 de debajo se agotan por su flujo ascendente a la región interna del segmento 304 y se inyectan en la parte superior del siguiente segmento superior a través de un tubo 308 que pasa a través del tubo central 204 de mezclador estático (Figura 2). Se debe reducir al mínimo la ruptura del flujo granular y la formación de polvo fino en el separador cónico. Para evitar que este polvo fino salga del calcinador, se puede colocar un tamiz 309 cerca del punto de salida del gas y cargarse eléctricamente desde una batería externa para repeler dichos gránulos desacoplados, basándose en el hecho de que los gránulos triturados



tienen una carga superficial significativa. Es decir, el separador 300 está diseñado para reducir al mínimo el arrastre de los granúlos en la salida. El separador también se puede hacer vibrar o girar (unidad vibradora o unidad rotatoria 314) para eliminar la acumulación de granúlos en las superficies. Esta estructura separadora 300 puede combinarse con un mezclador estático helicoidal (compárese la Figura 2) alternando los respectivos segmentos, de modo que el mezclador estático helicoidal produzca una mezcla azimutal y radial de los granúlos (para lograr una conversión uniforme), mientras que la sección cónica potencia una interacción eficaz con las paredes del calcinador. Como alternativa, el mezclador estático helicoidal puede incorporarse en el exterior de la estructura cónica 300. En una realización adicional, la presión de fondo del dióxido de carbono se reduce por evacuación parcial del calcinador. Se observa que el enfriamiento de los gases agotados como una etapa de un sistema compresor de gas actuará como una bomba. Se puede inyectar vapor en el separador cónico 300 a través de un tubo de alimentación 311 a través de los conductos 312 de tubería a un anillo ranurado 313 para proporcionar no solo un efecto catalítico, sino también lavar el calcinador para reducir la reacción de retorno.

El sistema de reactores 101 usa un reacción de calcinación muy rápida. Esto preferentemente supera una serie de obstáculos prácticos para el uso de la reacción del calcinador/carbonizador para la captura de carbono. En primer lugar, se ha reducido al mínimo la cantidad de tiempo que los granúlos pasan a alta temperatura y, por lo tanto, se reduce al mínimo el efecto de la sinterización. La sinterización es acumulativa, y a -1,5 segundos por pasada, el efecto acumulativo es equivalente a 1,5 minutos de sinterización si la velocidad de suministro y purga da una media de 60-100 pasadas. Se espera que la superficie de los granúlos se degrade durante las múltiples pasadas como ha sido demostrado por otros, pero estos estudios demuestran que las partículas no perderán su reactividad con 1,5 minutos de sinterización. La degradación del absorbente es más probable que surja del envenenamiento de la superficie por el SO<sub>x</sub> del gas de escape.

Los diseños del calcinador y carbonatador se diferencian significativamente en que el calcinador depende de la transferencia de calor entre la pared 106 del calcinador y los granúlos basándose en una buena conducción a través de esta pared 106, mientras que las paredes 127 del carbonatador son aislantes, y la transferencia de calor es entre los gases de escape y los granúlos.

El sistema calcinador descrito en la Figura 1 tiene un tiempo de residencia de los granúlos de ~1,5 segundos para un sistema típico, la velocidad de inyección de granúlos con un grado de carbonatación  $\alpha^* = 30-50\%$  es de  $1-3 \text{ kg s}^{-1}$ . A dichas velocidades, la transferencia de calor a través de la superficie del calcinador en estado estacionario viene dada por:

$$UA(T_e - T_c) = \gamma \alpha^* \Delta H_{\text{calc}}(T_c)$$

en la que  $\gamma$  es la velocidad de inyección de materia prima en  $\text{kg s}^{-1}$ ,  $A$  es el área superficial del calcinador y  $\Delta H_{\text{calc}}$  es la entalpía de la reacción en  $\text{J kg}^{-1}$  y  $U$  es el coeficiente de transferencia de calor en  $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$  desde el intercambiador de calor externo a su temperatura (media)  $T_e$  hasta las partículas de materia prima a la temperatura de calcinación (media)  $T_c$ , a través de la superficie del calcinador.  $U$  viene dado por la expresión:

$$U = 1 / (1/h_e + \delta r/k + 1/h_c)$$

en la que  $h_e$  es el coeficiente de transferencia de calor del gas de escape caliente 108 a la pared exterior 106 del calcinador,  $\delta r$  es el espesor de la pared 106 y  $k$  es la conductividad térmica del material de la pared 106, y  $h_c$  es el coeficiente de transferencia de calor de la superficie interior de la pared 106 a las partículas. El sistema de intercambio de calor del calcinador está diseñado de manera que  $h_c \gg k/\delta r$ . La viscosidad de un flujo granular se aproxima bien a  $1 \text{ Pa s}$ , y esto da lugar a un coeficiente de transferencia de calor  $h_c \gg k/\delta r$ , en el que  $h_c$  puede estimarse a partir de correlaciones bien establecidas de la hidrodinámica. Por lo tanto,  $U \sim k/\delta r$  en estas realizaciones. Se puede establecer un gradiente de temperatura razonable para las velocidades de alimentación del absorbente con un diámetro de calcinación de  $\sim 0,3 \text{ m}$ .

Un solo sistema de reactores del diseño propuesto es capaz de eliminar entre  $\sim 0,5 \text{ kg s}^{-1}$  de dióxido de carbono en función de la eficiencia absorbente y del grado de absorción  $\alpha^*$  para un gradiente de temperatura de  $\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$  a través de las paredes del calcinador. Los gases de escape se producen en grandes volúmenes mediante un procedimiento de combustión a escala industrial. Por ejemplo, una central eléctrica de  $1.000 \text{ MW}$  consume carbón a  $40 \text{ kg s}^{-1}$  y produce  $\text{CO}_2$  a aproximadamente  $95 \text{ kg s}^{-1}$  con un caudal de gas de escape total de  $440 \text{ kg s}^{-1}$ . Usando la capacidad del reactor descrita anteriormente, se puede implantar una explotación de 200 reactores para limpiar el  $\text{CO}_2$ , y esto se combinaría con uno o más reactores desulfuradores para limpiar el  $\text{SO}_x$  antes de la inyección en la explotación de reactores de  $\text{CO}_2$  usando el absorbente usado de estos reactores. Cada sistema de reactores descrito anteriormente tiene una planta inferior a  $1 \text{ m}^2$ , excluyendo los sistemas de transporte neumático y los intercambiadores de calor, de modo que la serie de retortas de calcinador ocupa una planta no inferior a  $200 \text{ m}^2$ . Las consideraciones prácticas de la provisión de servicios auxiliares aumentan esta planta considerablemente, pero esta planta mínima demuestra una viabilidad de implantación del diseño descrito. Se observa que la fracción de sólidos

del reactor calcinador  $\epsilon_{\text{calc}}$  es muy baja, del orden  $5-15 \times 10^{-4}$ . Esta es una fracción de sólidos pequeña para un reactor, y distingue la realización de otros reactores de lecho fluido. Sin embargo, es lo suficientemente grande como para establecer el flujo colectivo, y ese flujo crea la viscosidad y la transferencia de calor necesarias. La  $\epsilon_{\text{calc}}$  es pequeña debido a que el área superficial limitada del calcinador determina la velocidad de transferencia de calor a los granúlos, y la transferencia de calor está restringida por el flujo de calor a través de las paredes del calcinador. Se reducirán un flujo demasiado alto y el rendimiento de la calcinación.

Volviendo ahora al reactor carbonatador 124, el tiempo de reacción para la carbonatación  $\tau_{\text{carb}}$  está relacionado con el tiempo de reacción de calcinación  $\tau_{\text{calc}}$  mediante la expresión aproximada:

$$\tau_{\text{carb}} = \tau_{\text{calc}} \exp[\Delta H_{\text{calc}}(1/RT_{\text{carb}} - 1/RT_{\text{calc}})] / p_{\text{CO}_2, \text{carb}}$$

en la que  $p_{\text{CO}_2, \text{carb}}$  es la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en los gases de escape. Para un sistema típico con  $\tau_{\text{calc}} \sim 1,5$  s,  $\tau_{\text{carb}} \sim 90$  s. Esta diferencia tiene importantes implicaciones en el diseño del reactor en realizaciones ilustrativas, debido a que el volumen de granúlos en el reactor carbonatador  $V_{\text{carb}}$  está relacionado aproximadamente con el del calcinador  $V_{\text{calc}}$  mediante:

$$V_{\text{carb}} = N_{\text{calc}} V_{\text{calc}} t_{\text{carb}} / t_{\text{calc}} \epsilon_{\text{calc}} / \epsilon_{\text{carb}}$$

en la que  $N_{\text{calc}}$  es el número de reactores calcinadores que se descargan en el reactor carbonatador y  $\epsilon_{\text{carb}}$  es el factor de relleno de sólidos del carbonatador. En la realización descrita en la Figura 1,  $N_{\text{calc}} = 1$ . Es evidente que  $V_{\text{carb}}$  puede reducirse usando un diseño de carbonatador en el que el factor de relleno de sólidos  $\epsilon_{\text{carb}}$  es alto, digamos de  $\sim 0,1$ . Esto es más típico de los reactores de lecho fluido. En el límite de  $N_{\text{calc}} = 1$ , una retorta de reactor carbonatador con el mismo diámetro que el calcinador, en concreto, como 0,3 m, la altura del reactor carbonatador sería de  $\sim 4$  m, dando una altura total del reactor calcinador/carbonatador de  $\sim 16$  m, excluyendo el equipo auxiliar. Esta realización muestra que el mayor volumen para el reactor carbonatador puede ser compensado por la fracción de sólidos superior y, en el ejemplo descrito anteriormente, puede tener un volumen menor. En contraste con el diseño del calcinador, la transferencia de calor en el carbonatador autotérmico se encuentra entre los granúlos y el gas, y esto da la libertad de reducir al mínimo el volumen aumentando la fracción de sólidos. La fracción de sólidos del calcinador  $\epsilon_{\text{carb}}$  está limitada por la transferencia de calor a través de las paredes del calcinador. La libertad de escalar el carbonatador permite el desarrollo de un sistema de tratamiento de gases de escape en el que  $N_{\text{calc}} \gg 1$  simplifica los procedimientos de tratamiento de los gases de escape. Por lo tanto, los granúlos de los  $N_{\text{calc}}$  calcinadores se suministran a un carbonatador y se recuperan a través de  $N_{\text{calc}}$  puertos que suministran los granúlos a los respectivos calcinadores. El diseño del reactor carbonatador tiene en cuenta el tamaño del gránulo, y se debe reducir al mínimo el arrastre de los granúlos en la corriente de gases de escape. Esta tecnología se entiende y no es el objeto de la presente invención.

Además, para un sistema de captura de carbono dado, puede haber  $N_{\text{carb}}$  de dichos reactores carbonatadores y  $N_{\text{sulf}}$  reactores desulfuradores que consumen los granúlos gastados de los reactores carbonatadores. El diseño de los reactores desulfuradores se entiende y no es el objeto de la presente invención.

La disposición esquemática de un sistema que captura  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_x$  se establece en la Figura 4 en una realización ilustrativa. El gas de escape 401 de una central eléctrica 402 se distribuye en la serie de desulfuradores 403 de  $N_{\text{sulf}}$  reactores desulfuradores para extraer el  $\text{SO}_x$  y la ceniza volante de manera que los granúlos sulfonados y las cenizas volantes, indicados en el numeral 404, se producen como residuo útil por producto, como se hace convencionalmente en la desulfuración de los gases de escape. Entonces, se inyecta el gas de escape 405 depurado de  $\text{SO}_x$  y partículas en la serie 406 de carbonatadores de  $N_{\text{carb}}$  reactores carbonatadores. En estos reactores, el  $\text{CO}_2$  es depurado por el absorbente, y el gas de escape, ahora depurado tanto de  $\text{CO}_2$  como de  $\text{SO}_x$ , tiene el polvo fino de los granúlos arrastrados retirados 407, y se enfría mediante un intercambiador de calor 408 antes de ser liberado a la atmósfera. El orden de los procedimientos de eliminación de polvo fino 407 e intercambio de calor 408 en diferentes realizaciones depende del procedimiento de integración de este sistema a una central eléctrica 402, y la representación esquemática de la Figura 4 no debe considerarse como una limitación.

Los granúlos de absorbente 410 cargados con  $\text{CO}_2$  son transportados neumáticamente a la serie de calcinadores 411. Los  $N_{\text{calc}}$  reactores calcinadores de la serie 411 calcinan el absorbente para liberar una corriente pura de dióxido de carbono que se bombea 412 desde los calcinadores, y se recoge el polvo fino 413 de los granúlos de absorbente arrastrados. Se usa un condensador/intercambiador de calor 414 para acondicionar el gas que luego se comprime 415 y está listo para el secuestro. El orden de los procedimientos de eliminación de polvo fino, bombeo e intercambio de calor depende del procedimiento de integración de este sistema en una central eléctrica, y el diagrama de flujo de la Figura 4 no debe considerarse como una limitación.

En la serie de calcinadores 411, los granúlos de absorbente se regeneran por la liberación anteriormente mencionada de  $\text{CO}_2$ , y los granúlos de absorbente regenerados 417 se transportan luego neumáticamente a la serie de carbonatadores 406 para completar el procedimiento. Los granúlos de absorbente recién producidos a partir de la

materia prima absorbente 418 en una planta de fabricación 419 de absorbente se introducen en la serie de carbonatadores 406. Esto se realiza a la misma velocidad que los gránulos de absorbente gastados 420 se purgan de la serie de carbonatadores y los gránulos sulfonados se expulsan 404 de la serie de desulfuradores 403, de modo que la carga del sistema por gránulos se mantiene, teniendo en cuenta los cambios de masa de los gránulos en los respectivos procedimientos y cualquier decrepitación de las partículas.

Con referencia a la Figura 4, cabe señalar que el encaminamiento de los gases y los gránulos solo se indica esquemáticamente. En una realización, el gas de escape en la serie de carbonatadores 406 se dirige a través de uno o más de los reactores carbonatadores de la serie 406 para lograr la reducción óptima de CO<sub>2</sub>. Cuando se usa más de un reactor carbonatador, es preferible inyectar los gránulos recién preparados en el último carbonizador, en el que la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el gas de escape se reduce significativamente con respecto a la de la inyección en la serie. En dicha realización, el encaminamiento de los gases a través de los reactores carbonatadores conduce a una reducción progresiva de la concentración de CO<sub>2</sub>, y las condiciones para la captura de carbono en el último de dichos reactores serán más rigurosas. En este caso, hay una purga de gránulos de este un carbonizador a otro, de manera que, en el primer carbonizador por el que pasa el gas de escape, los gránulos se purgan a la serie de desulfuradores 403. Se apreciará que esta utilidad de la realización descrita depende del diseño de los carbonatadores, que no es el objeto de la presente solicitud. Sin embargo, esta utilidad enfatiza la flexibilidad del enfoque modular en la realización ilustrativa descrita.

Con respecto a la desulfuración, en un sistema práctico para la captura de carbono de los gases de escape, los gases que reaccionan de forma permanente con el absorbente se deberían eliminar o, si no, los gránulos se envenenarán. El componente principal de los gases de escape que tiene la capacidad de envenenar los gránulos es el dióxido/trióxido de azufre denominado SO<sub>x</sub>. Para el carbón, esto depende de la medida en la que se lave el carbón para eliminar los sulfuros inorgánicos y el contenido orgánico del carbón. Aunque SO<sub>x</sub> se elimina eficazmente mediante el lavado con piedra caliza, este es un procedimiento de solución a baja temperatura y no se integra con el ejemplo descrito. La purga 420 de gránulos del sistema de reactores como parte del procedimiento para renovar los gránulos en el sistema de reactores calcinador/carbonizador genera un producto que tiene actividad residual significativa para la reacción con SO<sub>x</sub>.

Los gránulos se pueden inyectar en el gas de escape en la serie de desulfuradores 403 a alta temperatura, y reaccionarán con el SO<sub>x</sub>, convirtiéndolo en MSO<sub>3</sub>/MSO<sub>4</sub>. Esto se conoce como "inyección de absorbente en horno" y reemplaza esencialmente el SO<sub>x</sub> por CO<sub>2</sub>. El MSO<sub>3</sub>/MSO<sub>4</sub> está en forma de gránulos de MO, en los que la capa superficial del aproximadamente 30-50 % es MSO<sub>3</sub>/MSO<sub>4</sub> como resultado del bloqueo de los poros tratado anteriormente para la carbonatación. Esta forma de eliminar el SO<sub>x</sub> no requiere que los gases de escape se enfríen para el lavado a base de solución, y luego se vuelvan a calentar para la eliminación del carbono. La cantidad de materia prima absorbente (piedra caliza, dolomita) usada por una planta para la inyección de absorbente en horno puede no ser muy diferente de la que produce primero el absorbente a partir de esa materia prima en un calcinador de una planta 419 de fabricación de absorbente y luego usa ese absorbente en las series de calcinadores 411 y carbonatadores 406, y luego usa los gránulos gastados para depurar el SO<sub>x</sub> en la serie de sulfuradores 403. Si la proporción de C:S en los gases de escape es, digamos, del 3 %, y cada gránulo va a través de 60 ciclos de eliminación de CO<sub>2</sub>, y los gránulos eliminan el SO<sub>x</sub> con una eficiencia del 30 %, entonces la proporción de materia prima/azufre es de 1:1, que es comparable a la de un depurador de SO<sub>x</sub> eficaz. Los gránulos de este procedimiento serían eliminados del gas de escape, y dicha captura también capturaría cenizas volantes. El producto de sólidos puede usarse como una carga para materiales de construcción.

Para apreciar la escala del sistema, entiende que los gases de escape se producen en grandes volúmenes mediante un procedimiento de combustión a escala industrial. Por ejemplo, una central eléctrica de 1.000 MW consume carbón a 40 kg s<sup>-1</sup> y produce CO<sub>2</sub> a aproximadamente 95 kg s<sup>-1</sup> con una producción total de gases de escape de 440 kg s<sup>-1</sup>. Usando la capacidad del reactor descrita anteriormente, se puede implantar una explotación de algunos N<sub>calc</sub> N<sub>carb</sub> = 200 reactores calcinadores para depurar el CO<sub>2</sub>, y esto se combinaría con un número de reactores de SO<sub>x</sub> para depurar el SO<sub>x</sub> antes de la inyección en la explotación de reactores de CO<sub>2</sub>. En la realización descrita en la Figura 4, los gases de escape progresan por el sistema en una ruta fija. Sin embargo, el flujo de los gases de escape entre, digamos, los N<sub>carb</sub> carbonatadores se puede reconfigurar usando válvulas que podrían aislar, digamos, cualquier módulo para su reparación y mantenimiento sin disminuir sustancialmente el flujo de gases de escape. La regulación autónoma del sistema ante los cambios permitiría a la explotación mantener el funcionamiento durante un cambio de flujo, siempre que los cambios ocurrieran de forma relativamente lenta en el intervalo de tiempo de minutos a horas.

En otra realización, el sistema de reactores calcinador/carbonatador descrito anteriormente con N<sub>calc</sub> = 1 se puede miniaturizar para su uso con pequeñas cámaras de combustión, ya que los requerimientos de energía son bajos, el sistema puede regularse por sí mismo y la materia prima para la fabricación de los absorbentes es abundante, y el material depurado se puede reciclar con el dióxido de carbono comprimido.

La Figura 5 muestra un diagrama de flujo 500 que ilustra un procedimiento de procesamiento de ciclo de calcinación/carbonatación. En la etapa 502, se reciben gránulos de absorbente mineral parcialmente carbonatados en un reactor calcinador. En la etapa 504, el calor se transfiere a través de una pared del reactor calcinador a un flujo granular de los gránulos de absorbente para facilitar una reacción de calcinación de los gránulos de absorbente

5 con el fin de regenerar los gránulos de absorbente. En la etapa 506, se retiran los productos gaseosos del calcinador, en el que los productos gaseosos comprenden dióxido de carbono de la reacción de calcinación. En la etapa 508, se reciben los gránulos de absorbente regenerados del reactor calcinador y un gas de escape frío en un reactor carbonatador, de modo que los gránulos de absorbente regenerados se carbonizan parcialmente mientras se depura el gas de escape, y los gránulos de absorbente parcialmente carbonatados y el gas de escape depurado sale del reactor carbonatador como los respectivos materiales calientes. En la etapa 510, los gránulos de absorbente parcialmente carbonatados del reactor carbonatador se ciclan al reactor calcinador.

**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema de procesamiento de ciclo de calcinación/carbonatación, sistema que comprende:

- 5 gránulos de absorbente mineral que tienen una distribución de tamaño entre 40 micrómetros y 125 micrómetros;
- un reactor calcinador para recibir los gránulos de absorbente mineral parcialmente carbonatados, estando configurado el reactor calcinador para el flujo granular de los gránulos de absorbente parcialmente carbonatados bajo las fuerzas gravitacionales en un tiempo de residencia de 1 a 10 segundos;
- una estructura de intercambio de calor para transferir calor desde el gas de escape caliente a través de una pared del reactor calcinador al flujo granular de los gránulos de absorbente para facilitar una reacción de calcinación de los gránulos de absorbente con el fin de regenerar los gránulos de absorbente;
- 10 una unidad de extracción de gas para retirar los productos gaseosos del calcinador, en la que los productos gaseosos comprenden dióxido de carbono de la reacción de calcinación;
- un reactor carbonatador situado debajo del reactor calcinador para recibir los gránulos de absorbente regenerados del reactor calcinador y para recibir un gas de escape frío, de modo que los gránulos de absorbente regenerados se carbonicen parcialmente mientras se depura el gas de escape, y los gránulos de absorbente parcialmente carbonatados y el gas de escape depurado salen del reactor carbonatador como los respectivos materiales calientes;
- 15 y una unidad elevadora para ciclar los gránulos de absorbente parcialmente carbonatados desde el reactor carbonatador hasta el reactor calcinador.

2. El sistema según lo reivindicado en la reivindicación 1, en el que el reactor calcinador comprende:

- 20 una unidad de alimentación para los gránulos;
- una cámara de retorta que tiene la unidad de alimentación situada en una parte superior de la misma, por lo que los gránulos de absorbente se mueven a través de la cámara de retorta bajo fuerzas gravitacionales en un flujo granular;
- 25 y la estructura de intercambio de calor está acoplada térmicamente a una pared de la cámara de retorta para proporcionar calor a los gránulos dentro de la cámara de retorta mediante transferencia de calor a través de la pared de la cámara de retorta.

3. El sistema según lo reivindicado en la reivindicación 2, en el que la unidad elevadora cicla neumáticamente los gránulos de absorbente parcialmente carbonatados desde una base del reactor carbonatador hasta la unidad de alimentación situada en la parte superior de la cámara de retorta.

- 30 4. El sistema según lo reivindicado en las reivindicaciones 2 o 3, que comprende además un medio mezclador dispuesto dentro de la cámara de retorta, medio mezclador que confiere al menos fuerzas horizontales sobre los gránulos que se mueven a través de la cámara, de modo que los gránulos se mueven hacia la pared de la cámara de retorta para facilitar el intercambio de calor a los gránulos a través de la pared de la cámara de retorta.

- 35 5. El sistema según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la unidad de extracción de gas comprende una estructura separadora de gas/partículas dispuesta dentro del reactor de calcinación y acoplada a aberturas de escape de la cámara de retorta para facilitar la separación de los productos gaseosos de los gránulos .

6. El sistema según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la unidad de extracción de gas comprende una bomba de vacío para retirar los productos gaseosos del reactor calcinador.

- 40 7. El sistema según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el reactor calcinador comprende una pluralidad de cámaras de retorta, comprendiendo cada cámara de retorta una unidad de alimentación situada en una parte superior de cada cámara de retorta, por lo que los gránulos se mueven a través de cada una de dichas cámaras de retorta bajo fuerzas gravitacionales en un flujo granular; la estructura de intercambio de calor está acoplada térmicamente a una pared de dicha cámara de retorta para proporcionar calor a los gránulos de absorbente dentro de dicha cámara de retorta mediante transferencia de calor a través de la pared de dicha cámara de retorta; y la unidad de extracción de gas retira los productos gaseosos de dicha cámara de retorta.

- 50 8. El sistema según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende una pluralidad de reactores carbonatadores, en el que los gránulos de absorbente regenerados se suministran en serie a través de la pluralidad de reactores carbonatadores.

9. El sistema según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una unidad de purga para purgar una parte de los gránulos calcinados del reactor calcinador antes del reactor carbonatador, y una unidad de alimentación para suministrar una parte correspondiente de gránulos recién calcinados al reactor carbonatador.

- 55 10. El sistema según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además medios para limpiar el polvo fino de los productos gaseosos que comprenden el dióxido de carbono.

11. El sistema según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además medios de refrigeración de los productos gaseosos que comprenden el dióxido de carbono.
12. El sistema según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además medios de compresión de los productos gaseosos que comprenden el dióxido de carbono.
- 5 13. Un procedimiento de procesamiento de ciclo de calcinación/carbonatación, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- recibir gránulos de absorbente mineral parcialmente carbonatados que tienen una distribución de tamaño entre 40 micrómetros y 125 micrómetros en un reactor calcinador;
- 10 proporcionar el movimiento de los gránulos de absorbente a través del reactor calcinador bajo fuerzas gravitacionales en un flujo granular en un tiempo de residencia de 1 a 10 segundos;
- transferir calor desde el gas de escape caliente a través de una pared del reactor calcinador al flujo granular de los gránulos de absorbente para facilitar una reacción de calcinación de los gránulos de absorbente con el fin de regenerar los gránulos de absorbente;
- 15 retirar los productos gaseosos del calcinador, en el que los productos gaseosos comprenden dióxido de carbono de la reacción de calcinación;
- recibir los gránulos de absorbente regenerados del reactor calcinador y un gas de escape frío en un reactor carbonatador, por lo que los gránulos de absorbente regenerados se carbonizan parcialmente mientras se purga el gas de escape, y los gránulos de absorbente parcialmente carbonatados y el gas de escape depurado salen del reactor carbonatador como los respectivos materiales calientes;
- 20 y ciclar los gránulos de absorbente parcialmente carbonatados desde el reactor carbonatador hasta el reactor calcinador.
14. El procedimiento según lo reivindicado en la reivindicación 13, en el que el reactor calcinador comprende:
- una unidad de alimentación para los gránulos;
- 25 una cámara de retorta que tiene la unidad de alimentación situada en una parte superior de la misma, por lo que los gránulos de absorbente se mueven a través de la cámara de retorta bajo fuerzas gravitacionales en un flujo granular;
- y la estructura de intercambio de calor está acoplada térmicamente a una pared de la cámara de retorta para proporcionar calor a los gránulos dentro de la cámara de retorta mediante transferencia de calor a través de la pared de la cámara de retorta.
- 30 15. El procedimiento según lo reivindicado en la reivindicación 14, en el que los gránulos de absorbente parcialmente carbonatados se ciclan neumáticamente desde una base del reactor carbonatador hasta la unidad de alimentación de la parte superior de la cámara de retorta.
16. El procedimiento según lo reivindicado en las reivindicaciones 14 o 15, que comprende además conferir al menos fuerzas horizontales sobre los gránulos que se mueven a través de la cámara de manera que los gránulos se mueven hacia la pared de la cámara de retorta para facilitar el intercambio de calor a los gránulos a través de la pared de la cámara de retorta.
- 35 17. El procedimiento según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, que comprende utilizar una estructura separadora de gas/partículas dispuesta dentro del reactor de calcinación y acoplada a aberturas de escape de la cámara de retorta para facilitar la separación de los productos gaseosos de los gránulos.
- 40 18. El procedimiento según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, que comprende utilizar una bomba de vacío para retirar los productos gaseosos del reactor calcinador.
19. El procedimiento según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, en el que un gas usado para ciclar neumáticamente los gránulos desde el carbonatador hasta el calcinador es vapor.
- 45 20. El procedimiento según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, en el que el reactor calcinador comprende una pluralidad de cámaras de retorta, comprendiendo cada cámara de retorta una unidad de alimentación situada en una parte superior de cada cámara de retorta, por lo que los gránulos se desplazan a través de cada una de dichas cámaras de retorta bajo fuerzas gravitacionales en un flujo granular; la estructura de intercambio de calor está acoplada térmicamente a una pared de cada una de dichas cámaras de retorta para proporcionar calor a los gránulos de absorbente dentro de cada una de dichas cámaras de retorta mediante transferencia de calor a través de la pared de dicha cada una de las cámaras de retorta; y la unidad de extracción de gas retira los productos gaseosos de dicha cámara de retorta.
- 50 21. El procedimiento según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 20, que comprende utilizar una pluralidad de reactores carbonatadores, en el que los gránulos de absorbente regenerados se suministran en serie a través de la pluralidad de reactores carbonatadores.
- 55 22. El procedimiento según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 21, que comprende

además purgar una parte de los gránulos calcinados del reactor calcinador antes del reactor carbonatador, y suministrar una parte correspondiente de gránulos recién calcinados al reactor carbonatador.

23. El procedimiento según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 22, que comprende además limpiar el polvo fino de los productos gaseosos que comprenden el dióxido de carbono.

5 24. El procedimiento según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 23, que comprende además enfriar los productos gaseosos que comprenden el dióxido de carbono.

25. El procedimiento según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 24, que comprende además comprimir los productos gaseosos que comprenden el dióxido de carbono.

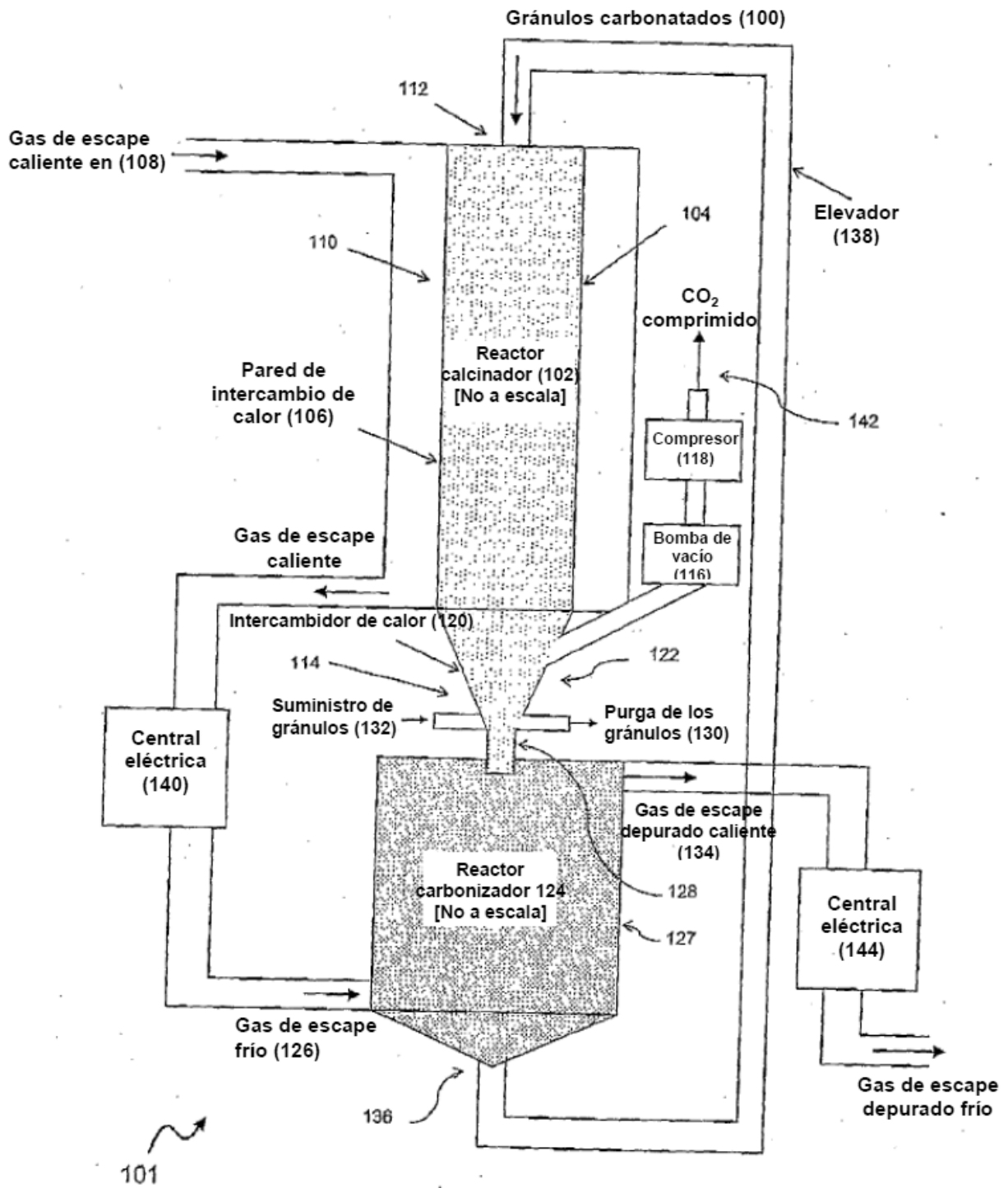


Figura 1



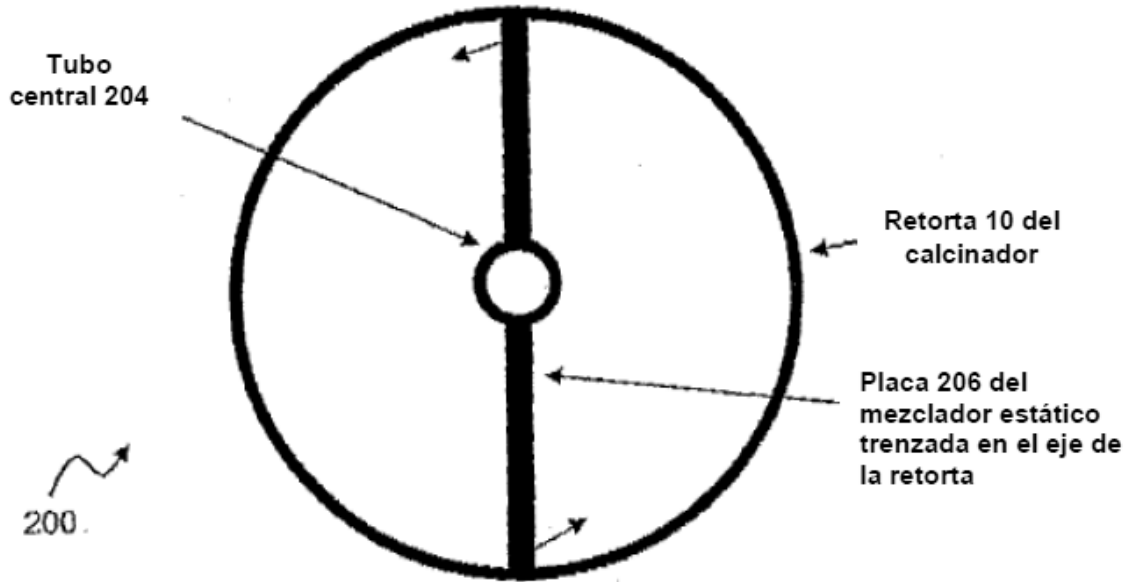


Figura 2

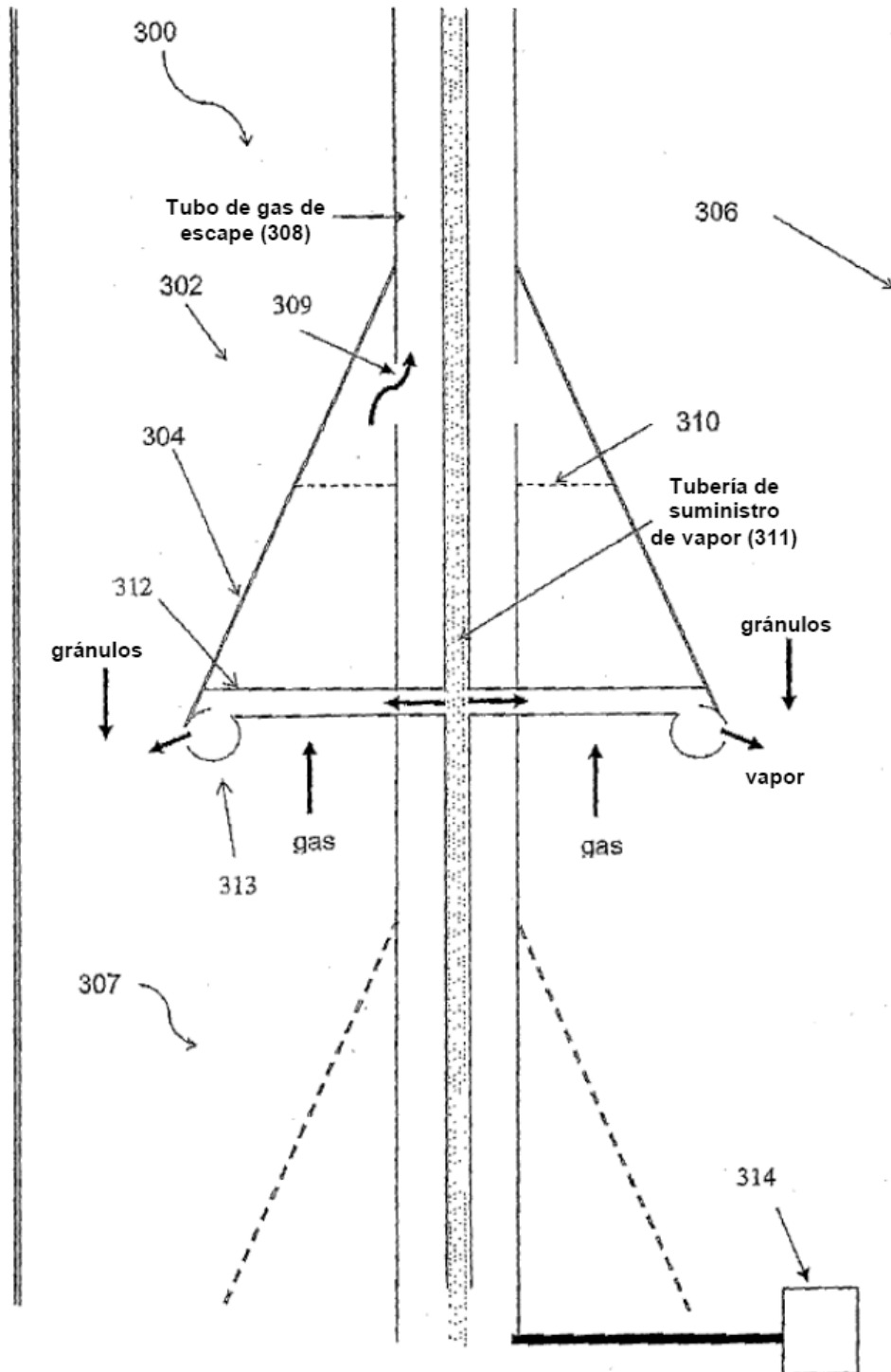


Figura 3

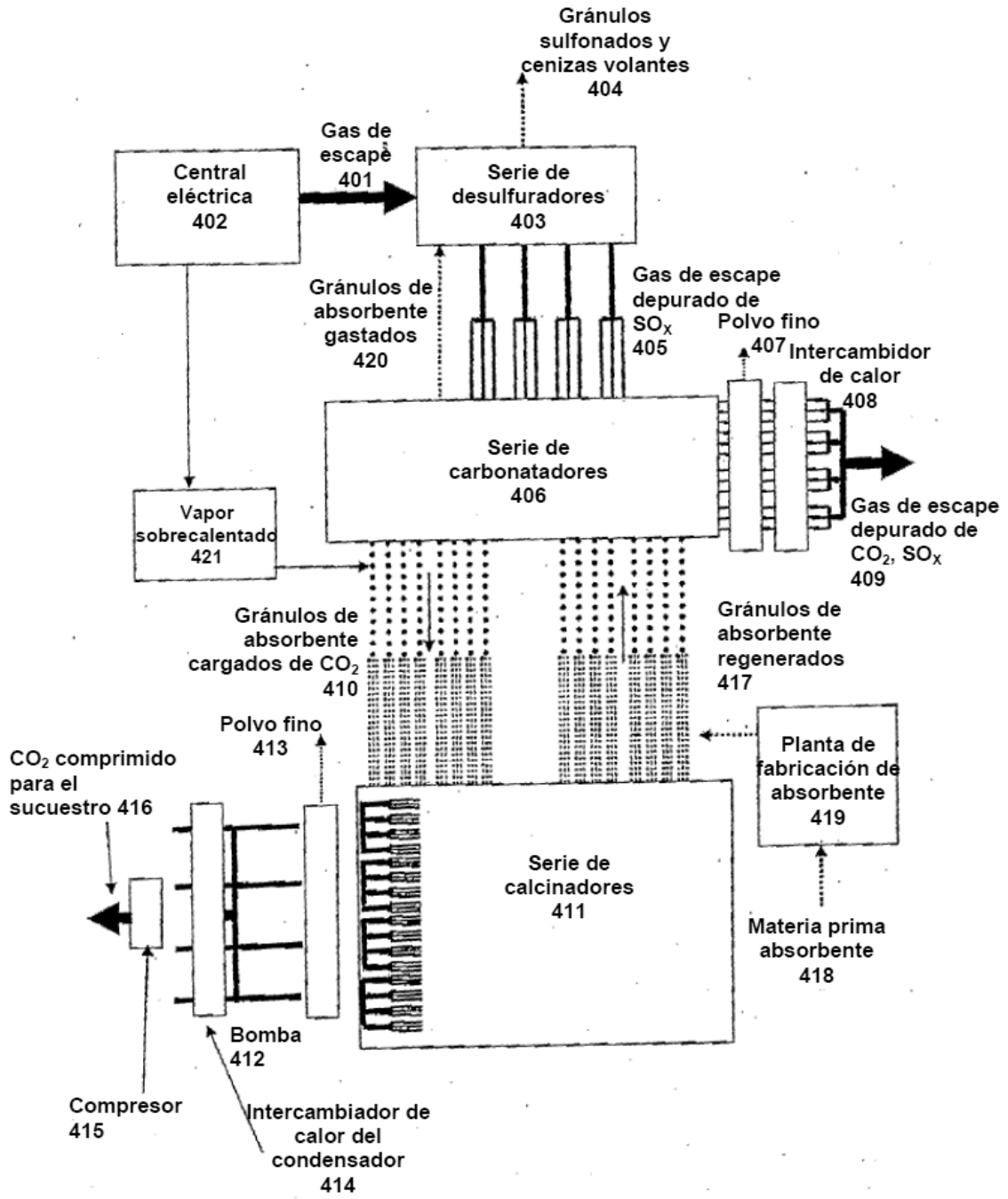


Figura 4

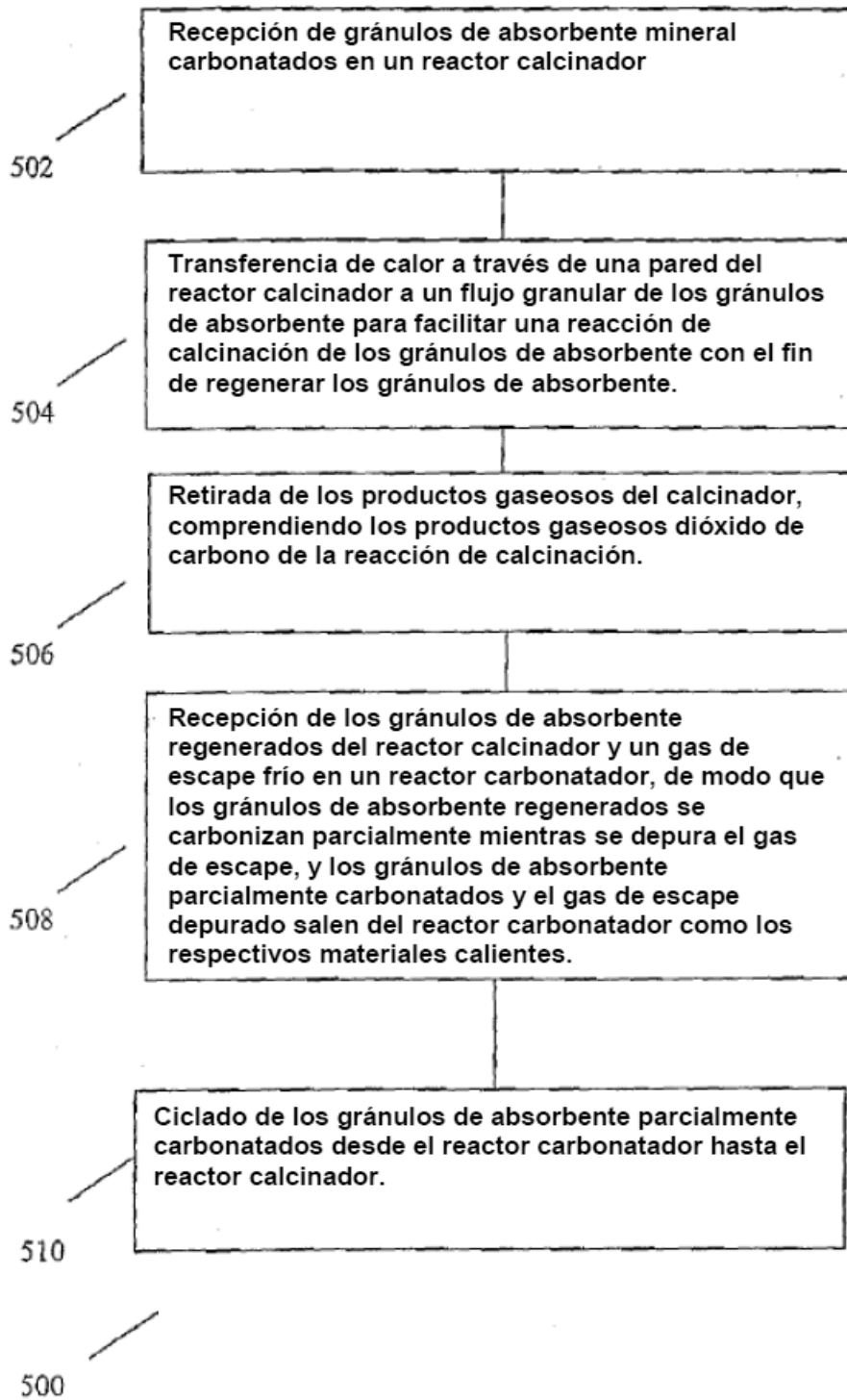


Figura 5