

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 133**

51 Int. Cl.:

B01D 53/62 (2006.01)

B01J 20/34 (2006.01)

B01D 53/96 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2009 PCT/US2009/065224**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2010 WO10059882**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2009 E 09828257 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2385873**

54 Título: **Procedimiento de reacción de carbonatación y calcinación para la captura de CO2 utilizando un sorbente altamente regenerable**

30 Prioridad:

19.11.2008 US 116172 P

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

01.10.2018

73 Titular/es:

**OHIO STATE INNOVATION FOUNDATION
(100.0%)
1524 North High Street
Columbus, OH 43201, US**

72 Inventor/es:

**FAN, LIANG-SHIH;
RAMKUMAR, SHWETHA;
WANG, WILLIAM y
STATNICK, ROBERT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 684 133 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

Procedimiento de reacción de carbonatación y calcinación para la captura de CO₂ utilizando un sorbente altamente regenerable

Campo técnico

- 5 Los ejemplos de realizaciones se refieren a la eliminación de contaminantes de la corriente de gas de combustión. Más específicamente, los ejemplos de realizaciones se refieren a la reactivación de un sorbente para la eliminación de contaminantes de una corriente de gas de combustión.

Antecedentes de la invención

- 10 El concepto de utilizar cal para la captura de dióxido de carbono ha existido durante más de un siglo. Primero fue introducido por DuMotay y Marechal en 1869 para mejorar la gasificación del carbón usando cal seguida del procedimiento aceptor de CO₂ de CONSOL un siglo después cuando este concepto fue probado en una planta de 40 toneladas/día. Una variación de este procedimiento llamada procedimiento Hypring fue desarrollada en Japón para la producción de hidrógeno a altas presiones. Harrison *et al.*, y Grace *et al.*, también han aplicado este concepto a la producción de hidrógeno a partir de Sintegas mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua y de metano
15 mediante la reacción de reformación de metano con vapor de agua mejorada por absorción. Silaban *et al.*, estudió la reversibilidad de la reacción de carbonatación para la producción de hidrógeno.

- En la última década, la investigación también se ha centrado en el uso de la cal para la captura de dióxido de carbono procedente del gas residual de combustión. Shimizu *et al.*, diseñaron conceptualmente un procedimiento que utiliza reactores de doble lecho fluidizado para capturar dióxido de carbono procedente de una planta eléctrica de combustión de carbón. Después del diseño conceptual, una cantidad significativa de investigación ha hecho avanzar grandemente el concepto. La contribución de John R. Grace de the University of British Columbia, Juan Carlos Abanades de El Instituto Nacional del Carbón-CSIC y CANMET energy Technology Centre han mejorado aún más la comprensión de la combustión química indirecta (Chemical Looping Combustion) utilizando sorbente de cal para la captura de CO₂. Además, la reversibilidad de la reacción de carbonatación, la investigación de la disminución de la captura de CO₂ en
20 múltiples ciclos de carbonatación y calcinación y la formación de la capa de producción han sido estudiadas por Barker *et al.*, Bhatia y Perlmutter y Mess *et al.*, respectivamente.

- La regenerabilidad del sorbente de óxido de calcio ha sido el principal inconveniente de los procedimientos de captura de CO₂ basados en calcio a alta temperatura. Los sorbentes de óxido de CaO son propensos a la sinterización durante la etapa de regeneración que se realiza a altas temperaturas. Durante múltiples ciclos, la sinterización aumenta progresivamente y reduce la capacidad de captura de CO₂ del sorbente. La sinterización produce un aumento en la circulación de sólidos y la velocidad de reposición. Se ha llevado a cabo investigación para desarrollar métodos de reducción de la sinterización del sorbente. Los métodos de pretratamiento se han desarrollado en el CANMET Energy Center que implica la hidratación del sorbente calcinado a 100°C a presión atmosférica y a presión de saturación, pulverizando el sorbente y precalentando el sorbente en una atmósfera de nitrógeno. La sinterización del sorbente se
30 redujo cuando estos métodos de pretratamiento se aplicaron al sorbente. Este concepto desarrollado por CANMET Energy Center es sólo un método de pretratamiento y se aplica al sorbente una vez en 20 ciclos y la sinterización del sorbente aún se produce lo que da como resultado una reducción en la capacidad de captura de CO₂. Este concepto ha sido sometido a ensayo por Manovic *et al.*, mediante TGA, en una planta de combustión de lecho fijo y de doble lecho fluidizado de 75 KW.

- 40 Grace *et al.*, también han investigado el pretratamiento del sorbente por hidratación a presión atmosférica a 150°C y 300°C. A partir de la termodinámica se ve que la hidratación completa no se produce espontáneamente a la temperatura de 300°C y, por lo tanto, la reactivación completa del sorbente no se logra mediante estos métodos. Además, este método también se ha desarrollado para aplicarse una vez en unos pocos ciclos y, por lo tanto, se sigue produciendo la degradación del sorbente.

- 45 También se ha investigado la reactivación del sorbente por recarbonatación, pero este procedimiento requiere una etapa de calcinación que consume mucha energía y no es económica (véase, por ejemplo, el documento de patente WO2006113673).

- Zeeman *et al.*, han integrado el procedimiento de hidratación como una etapa de reactivación en el procedimiento de eliminación de CO₂. Se hidrata el sorbente a 300°C en presencia de CO₂ y vapor de agua a presión atmosférica. No se ha hecho ninguna mención del grado de hidratación alcanzado por este procedimiento y la cantidad de carbonatación producida durante el procedimiento de hidratación. Aunque se encontró que este método reduce la sinterización y reactiva el sorbente, se siguió observando una disminución constante en la reactividad del sorbente.

Compendio del concepto inventivo

- 55 A diferencia de los métodos de reactivación del sorbente anteriormente mencionados, The Ohio State University ha desarrollado un procedimiento para reactivar por completo el sorbente de una manera energéticamente eficiente mediante la hidratación a presión del sorbente. La reactivación completa del sorbente durante cada ciclo revierte el

efecto de sinterización y el historial del número de ciclos se pierde por completo. Por lo tanto, este procedimiento minimiza la cantidad de sólidos en circulación en el sistema. Asimismo, la hidratación a presión del sorbente se realiza a altas temperaturas de 600°C y la energía exotérmica de hidratación se usa para suministrar la energía endotérmica de deshidratación. Además, la hidratación a presión no requiere el enfriamiento y recalentamiento del sorbente, reduciendo así el consumo de energía parasitaria del procedimiento. Se han llevado a cabo extensos experimentos en The Ohio State University a escala de laboratorio, banco de ensayos y sub-piloto, y se ha observado la regeneración completa del sorbente durante una serie de ciclos. La hidratación a presión no requiere presión de saturación o una muy alta presión de funcionamiento. Una presión superior a 6 bares es suficiente para una temperatura de 600°C. Con la disminución de temperatura, se reduce aún más la presión requerida. De ahí que el procedimiento de hidratación propuesto por The Ohio State University sea un procedimiento económico y energéticamente eficiente.

La invención está definida por las reivindicaciones adjuntas. Las realizaciones de la presente invención detallan un procedimiento para la captura eficiente de CO₂ y azufre procedente de las corrientes de gases residuales de combustión mediante el uso de sorbentes basados en calcio regenerables y reciclables. En ejemplos de realizaciones, el sorbente sólido es predominantemente un óxido de metal que se puede convertir en un hidrato. Los ejemplos de realizaciones proporcionan específicamente un método de reactivación del sorbente al hidratarlo a una alta temperatura de 600°C y a una presión superior a 6 bares para reducir el consumo de energía parasitaria del procedimiento. En otros ejemplos de realizaciones, la hidratación se produce a temperaturas lo suficientemente altas como para que el calor generado a partir de la reacción exotérmica puede extraerse con el fin de generar vapor de agua para una turbina de vapor de agua o usarse para el intercambio de calor; siendo como mínimo de al menos 300°C o más para la integración de la turbina de vapor de agua. A temperaturas de hidratación más altas, superiores a aproximadamente 500°C, la eficiencia del procedimiento aumenta, pero la hidratación debe operar a presiones superiores a 1 atm. A temperaturas de aproximadamente 300°C a aproximadamente 500°C se puede producir una hidratación a aproximadamente 1 atmósfera. Más específicamente, a temperaturas entre 350°C y aproximadamente 512°C. Al hidratar el sorbente a altas temperaturas, se puede evitar la pérdida de energía debido al calentamiento y enfriamiento de los sólidos y lo más importante es que la energía exotérmica de la hidratación se puede utilizar para proporcionar la energía necesaria para la deshidratación del sorbente o para generar vapor de agua de alta calidad para la generación adicional de electricidad. A altas temperaturas de 600°C, la reacción de hidratación se completa sólo a presiones superiores a 6 bares y, por lo tanto, la hidratación se lleva a cabo a altas presiones. En otros ejemplos de realizaciones, a diferentes temperaturas de hidratación del sorbente, la presión también debe ajustarse para mantener la máxima reactividad. Este procedimiento de reactivación que sigue a la etapa de calcinación durante cada ciclo de carbonatación y calcinación produce un sorbente regenerable de alta capacidad que ayuda a disminuir la cantidad total de sólidos en circulación que hace que el procedimiento de captura de CO₂ sea económicamente atractivo.

Breve descripción de los dibujos

Se obtendrá una mejor comprensión de un ejemplo de realización a partir de la lectura de la siguiente descripción detallada y los dibujos anexos en los que los caracteres de referencia idénticos se refieren a partes idénticas y en los que:

La Figura 1 es una ilustración de un ejemplo de realización de un procedimiento de reacción de carbonatación y calcinación para la eliminación de CO₂ de gases residuales de combustión.

La Figura 2 es un diagrama esquemático del procedimiento de combustión química indirecta de calcio para la producción de hidrógeno utilizado con ejemplos de realizaciones de la presente invención.

La Figura 3 es una ilustración de un ejemplo de realización de un hidratador a presión.

La Figura 4 es un diagrama de un ejemplo de realización del procedimiento de reacción de carbonatación y calcinación en una planta eléctrica de combustión de carbón.

La Figura 5 es un diagrama de un ejemplo de realización de un reactor combinado de hidratación y deshidratación para la reactivación de sorbente.

La Figura 6 es otro ejemplo de realización que ilustra la integración del procedimiento de reacción de carbonatación y calcinación ("CCR", carbonation calcination reaction) en una planta eléctrica a carbón.

La Figura 7 es otro ejemplo de realización que ilustra la integración del procedimiento de CCR en una planta eléctrica de combustión de carbón.

La Figura 8 es otro ejemplo de realización que ilustra la integración del procedimiento de CCR en una planta eléctrica de combustión de carbón.

La Figura 9 es otro ejemplo de realización que ilustra la integración del procedimiento de CCR en una planta eléctrica de combustión de carbón.

La Figura 10 es un diagrama de un analizador termogravimétrico.

La Figura 11 es un diagrama de una configuración de reactor de lecho fijo integral.

La Figura 12 es una foto de la configuración experimental del calcinador rotatorio.

La Figura 13 es una foto de una demostración en planta sub-piloto del procedimiento CCR para la captura de CO₂ y SO₂.

5 La Figura 14 es una comparación en la capacidad de captura de CO₂ de sorbentes de óxido de calcio obtenidos de diferentes precursores.

La Figura 15 ilustra el efecto de la calcinación con vapor de agua sobre la reactividad del sorbente.

La Figura 16 ilustra el efecto del número de ciclos en la capacidad de captura del sorbente.

La Figura 17 ilustra el efecto de la hidratación con agua sobre la capacidad de captura de CO₂ del sorbente.

10 La Figura 18 es una comparación del grado de reactivación por hidratación con agua o vapor de agua.

La Figura 19 es un gráfico termodinámico para las reacciones de hidratación y carbonatación.

La Figura 20 ilustra el efecto de la hidratación a presión sobre la capacidad de captura del sorbente.

La Figura 21 ilustra el porcentaje de eliminación de CO₂ frente a la relación en moles de calcio:carbono para múltiples sorbentes.

15 La Figura 22 ilustra el porcentaje de CO₂ eliminado frente a la relación en moles de calcio:carbono para hidróxido de calcio, con línea de regresión ajustada.

La Figura 23 ilustra las retiradas de dióxido de azufre en función de la relación en moles de calcio:carbono para múltiples sorbentes basados en calcio.

La Figura 24 ilustra el efecto del tiempo de residencia en la eliminación de CO₂.

20 La Figura 25 ilustra la eliminación de CO₂ frente al número de ciclos para hidróxido de calcio y cal.

La Figura 26 ilustra la capacidad de captura de CO₂ multicíclica para la hidratación a presión atmosférica y la hidratación a presión

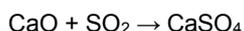
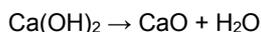
Descripción detallada de los ejemplos de realizaciones

25 La regenerabilidad del sorbente de óxido de calcio ha sido el principal inconveniente de los procedimientos de captura de CO₂ basados en calcio a alta temperatura. Una posible solución es la hidratación del sorbente en agua a temperatura ambiente durante cada ciclo que da como resultado la reactivación completa del sorbente. Sin embargo, esta técnica de reactivación a temperatura ambiente da como resultado un consumo de energía parasitaria muy alto ya que se requiere un calor de alta calidad para la deshidratación del sorbente antes de la captura de CO₂. En respuesta, los ejemplos de realizaciones ofrecen un procedimiento único de hidratación a presión para reactivar el

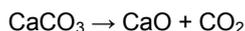
30 sorbente sin aumentar la energía parasitaria del procedimiento global. La hidratación a presión de óxidos de alto contenido en calcio se realiza a temperaturas iguales o superiores a las utilizadas para la reacción de deshidratación para mejorar la calidad del calor generado por la hidratación (por ejemplo, a aproximadamente 2.068,43 KpA (300 psi), la temperatura de hidratación es de aproximadamente 600°C) y hacer posible el uso de esta energía para la reacción de deshidratación. Una ilustración del procedimiento de RCC para la captura de CO₂ del gas residual de combustión se proporciona en la Figura 1. La mezcla de sorbente consiste en sorbente de calcio reciclado, así como sorbente de calcio de nueva aportación que se alimenta a un calcinador 1 donde se calcina a 950°C. La cal resultante se transporta a un hidratador a presión 2 donde el vapor de agua y la cal reaccionan para producir Ca(OH)₂. El Ca(OH)₂ se deshidrata para formar CaO ya sea en un reactor de deshidratación separado (no mostrado en la Figura 1) o en el reactor de carbonatación 3 donde el CaO reacciona con el gas de combustión para formar CaCO₃ y CaSO₄ y una corriente de gas exenta de CO₂ y SO₂. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el SO₂ puede ser independientemente

35 eliminado antes de la eliminación de CO₂. El sorbente procedente del reactor de carbonatación luego se transporta de nuevo al calcinador 1 y el procedimiento continúa.

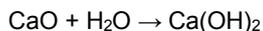
Las reacciones que tienen lugar en el carbonatador son:



La reacción que tiene lugar en el calcinador es:



La reacción que tiene lugar en el hidratador es:



- 5 Los experimentos han certificado la captura del 99% del CO_2 y el 100% del SO_2 mediante el procedimiento de CCR. Las simulaciones ASPEN realizadas para la integración del procedimiento de CCR en una central eléctrica convencional han demostrado que el requerimiento de energía parasitaria es de 20-24% que es menor que el 30% de energía parasitaria para el procedimiento de amina y el 28% para el procedimiento de oxi combustión.

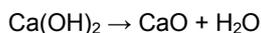
Aplicación del procedimiento de hidratación a presión al procedimiento de combustión indirecta del calcio (CLP, calcium looping process):

- 10 El uso de hidratación a presión de cales altamente cálcicas puede mejorar la eficiencia térmica del procedimiento de combustión indirecta del calcio mediante la retirada completa de CO_2 durante la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS, water gas shift reaction). La eliminación *in situ* del CO_2 producto durante la reacción de WGS aumenta el rendimiento de hidrógeno producido. Actualmente, la hidratación a presión se usa para convertir tanto las piedras calizas dolomíticas como los minerales con alto contenido de magnesio en hidratos (ya sea mezclas de hidrato de calcio/hidrato de magnesio o hidrato de magnesio). Los ejemplos de realizaciones usan la hidratación a presión de
15 óxidos de alto contenido de calcio para mejorar la calidad del calor generado por la hidratación (por ejemplo, a 2.068,43 KpA (300 psi), la temperatura de hidratación es de 600°C) y reduce la penalización de energía asociada con la reacción de WGS mejorada con sorbente.

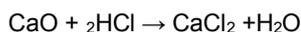
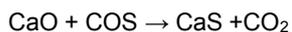
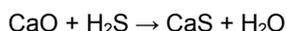
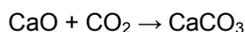
- 20 En la Figura 2 se muestra una ilustración del procedimiento de combustión indirecta del calcio. Se alimenta el Ca(OH)_2 junto con el gas de síntesis al reactor de carbonatación 30 que funciona a 600°C. El Ca(OH)_2 se descompone a 600°C para formar vapor de agua y CaO . El vapor de agua reacciona con el CO en sintegas para formar CO_2 y H_2 , mientras que el CaO captura las impurezas de CO_2 , azufre y haluro. Dado que todo el vapor de agua requerido para la reacción de desplazamiento del gas de agua es suministrado por la descomposición de Ca(OH)_2 no es necesario añadir vapor de agua en exceso al reactor de carbonatación 30. El sorbente carbonatado se regenera luego en el calcinador 10
25 para formar CaO y una corriente de CO_2 preparada para el secuestro si se opera por debajo de la temperatura de descomposición del CaSO_4 . En algunos ejemplos de realizaciones las temperaturas de funcionamiento del calcinador 10 se pueden reducir con la adición de gas diluido que se puede separar de CO_2 , tal como el vapor de agua. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el calor para el calcinador 30 se puede proporcionar a través de combustión indirecta, combustión de oxifuel con gas natural, carbón, u otros combustibles fósiles. El sorbente regenerado se
30 inyecta luego en un hidratador 20 donde se convierte en Ca(OH)_2 en presencia de vapor de agua a altas presiones y temperaturas. El sorbente de Ca(OH)_2 reactivado se reinyecta posteriormente en el reactor de carbonatación 30 y se continúa el ciclo.

- 35 The Ohio State University ha llevado a cabo muchos experimentos que muestran que la cal con alto contenido de calcio hidratada a presión atmosférica es muy reactiva hacia la eliminación de CO_2 . Por ejemplo, en la reacción de WSG mejorada con sorbente cuando se inyecta el Ca(OH)_2 en un sintegas sintético de BTU bajo, medio y aumenta el contenido de vapor de agua, la reacción de WGS se acerca casi a una conversión de 70 a 90% en H_2 a 101,325 kPa (presión de una atmósfera).

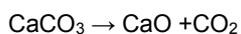
Las reacciones que tienen lugar en el carbonatador son:



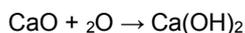
- 40 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$



- 45 La reacción que tiene lugar en el calcinador es:

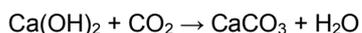
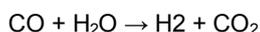


La reacción que tiene lugar en el hidratador es:



La cal elimina el dióxido de carbono del sistema de reacción permitiendo que se forme más hidrógeno. Estas mismas reacciones a más de 506,625 kPa (presión de 5 atmósferas (aproximadamente 75 psi)) alcanzan casi el 99% de pureza de hidrógeno.

5 También se ha identificado un segundo conjunto de reacciones que eliminan el dióxido de carbono de la corriente de gas. La cal hidratada puede reaccionar directamente con el dióxido de carbono para producir piedra caliza y vapor de agua. Esta reacción es sensible a la presión y a la temperatura.



10 El único problema con estos dos mecanismos de reacción de WGS mejorados es la penalización de energía asociada con la hidratación o la etapa de reactivación. La hidratación a presión atmosférica libera su energía de hidratación a aproximadamente 110°C. Esta es inferior a la temperatura de deshidratación de la cal hidratada. Se debe usar energía adicional para elevar la calidad del calor de manera que la reacción de deshidratación pueda continuar. La hidratación presurizada avanza a temperaturas de 600°C y 300 psi de presión. Esto produce calor con una calidad que se puede usar para deshidratar la cal hidratada. Para una energía de bombeo mínima, el procedimiento ahorra más de 235,58
15 kcal/mol de energía útil. Las simulaciones de modelos ASPEN y los resultados experimentales han mostrado que la reacción de hidratación se dirige hacia el hidrato de calcio en estas condiciones.

Reactividad de la cal altamente cálcica hidratada a presión

20 Se comparó la reactividad de la cal altamente cálcica hidratada a presión, y la reactividad de la cal altamente cálcica hidratada a presión atmosférica. En un reactor discontinuo, se añadió una cantidad de cal, el reactor se calentó a 600°C y se aumentó la presión a 2,068,43 KPa (300 psi) luego se agregó vapor de agua. Después de 30 minutos de tiempo de reacción, se enfrió el reactor discontinuo y se redujo la presión. El material producto se analizó usando un TGA. El producto se deshidrató a 700°C para determinar el grado de hidratación. A continuación, la cal resultante se hizo reaccionar con CO₂. Se determinó la utilización del calcio. La capacidad máxima de captura de CO₂ fue del 78%; esto supone un material de cal pura y un 100% de reactividad hacia el CO₂. En la Tabla 1, se muestra el grado de
25 hidratación y la utilización del calcio para la cal altamente cálcica hidratada a presión y la cal altamente cálcica hidratada a presión atmosférica.

Tabla 1: Comparación de cal hidratada a presión y a presión atmosférica

Variable	Sin hidratación	Hidratada a presión	Hidratada a presión atmosférica
Porcentaje hidratado, %	-	80%	90%
Capacidad de captura de CO ₂ , %	17%	45%	55%

30 Los resultados en la Tabla 1 indican que la hidratación produce un aumento en la capacidad de captura de CO₂ y con el aumento del grado de hidratación, la capacidad de captura del sorbente también aumenta. El ensayo de hidratación a presión atmosférica se realizó en condiciones ideales con agitación continua y, por lo tanto, el grado de hidratación es muy alto. El ensayo preliminar de hidratación a presión se realizó en un reactor de lecho fijo y, por lo tanto, el grado de hidratación es un 10% más bajo que la hidratación a presión atmosférica. Al operar en un reactor de lecho fluidizado, se aumentará el grado de hidratación y, por lo tanto, la capacidad de captura de CO₂ del sorbente. Esto sugiere
35 claramente que la hidratación a presión es muy eficaz para mejorar la capacidad de captura del sorbente al tiempo que se reduce el consumo de energía parasitaria del procedimiento.

La Figura 3 representa el diseño de un hidratador a presión 100 en el que el sorbente en polvo se bombea al hidratador 100 que se mantiene a alta presión. El vapor de agua a alta presión también se alimenta al hidratador 100 que tiene un mezclador de aspas 50 para producir el mezclamiento de los sólidos con el vapor de agua. El sorbente hidratado
40 luego sale del hidratador a través de una tolva de esclusa 60.

La Figura 4 ilustra un ejemplo de realización de la integración del procedimiento de CCR en una planta eléctrica convencional de combustión de carbón para la producción de electricidad sin emisiones de carbono. Comenzando con el horno de calcinación 700, se añade piedra caliza de nueva aportación 101, que varía de 1 a 5% del sorbente total en circulación, a la corriente de sorbente reciclado 103 y se alimenta al horno 700. La energía para la reacción de
45 calcinación a > 900°C en el horno 700 es proporcionada por una caldera de recalentamiento 720. El carbón 104 y el oxígeno 105 se alimentan a la caldera de recalentamiento 720 y el gas de combustión 106 se envía al horno indirectamente calentado. El gas de combustión 113 procedente del horno 700 se dirige luego a la caldera primaria 740. El CO₂ puro 108 producido en el horno 700 se enfría y comprime para el transporte 110 al sitio de secuestro. El sorbente calcinado 107 se enfría desde > 900°C hasta 600°C y se alimenta 109 al reactor de reactivación de sorbente
50 760 que se muestra con más detalle en la Figura 5. El calor de alta calidad obtenido de la caldera de recalentamiento 119 y del enfriamiento de los sólidos y el CO₂, se utiliza para generar vapor de agua 122 para la producción de

electricidad adicional o para suministrar la cantidad necesaria de energía parasitaria del procedimiento. El vapor de agua 111 se alimenta al reactor de reactivación de sorbente 760 que se muestra en la Figura 5. El sorbente de óxido de calcio reactivado 112 luego se alimenta al reactor de carbonatación 780. El gas de combustión generado a partir de quemar carbón 114 en la caldera primaria 740, además del gas de combustión 113 generado en la caldera de recalentamiento 720, se alimenta al reactor de carbonatación 780 donde el 99% del CO_2 y el SO_2 en el gas de combustión es eliminado por el sorbente de óxido de calcio. La energía exotérmica 120 producida en el carbonatador 780 se usa para generar electricidad adicional. El gas de combustión se separa del sorbente y se descarga en la atmósfera 116. Aproximadamente el 1-5% del sorbente se purga como desecho 118 y el resto se recicla 103 al horno 700 y se repite el procedimiento total.

La Figura 5 representa un ejemplo de realización de un sistema de hidratación a presión 760 que es energéticamente eficiente y reduce la necesidad de energía parasitaria del carbón al sistema eléctrico. Como se muestra en la Figura 5, la unidad de hidratación a presión 902 se puede combinar con la unidad de deshidratación a presión atmosférica 904 para recuperar la energía de hidratación. El óxido de calcio procedente del calcinador 700 se alimenta al sistema de hidratación 760 junto con vapor de agua. El sistema de hidratación consiste en dos reactores cilíndricos concéntricos 902 y 904. El reactor interno 902 es un recipiente presurizado donde se produce la hidratación a presiones por encima de 6 bares y a una temperatura de 600°C . El CaO reacciona con el vapor de agua para producir hidróxido de calcio que se separa del vapor de agua y se alimenta por gravedad al reactor exterior 904. El reactor concéntrico exterior 904 está a presión ambiente y el sorbente a 600°C sufre una deshidratación hasta formar CaO . El calor exotérmico generado en el reactor concéntrico interno 902 procedente de la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se transfiere al reactor externo 904 donde éste suministra la energía endotérmica requerida para la reacción de deshidratación. El sorbente de óxido de calcio producido en el reactor de hidratación-deshidratación 760 se alimenta luego al carbonatador 780 junto con el gas de combustión.

La Figura 6 representa otro ejemplo de realización para la integración del procedimiento de CCR en una planta eléctrica de combustión de carbón. El óxido de calcio 209 producido en el horno 700 se alimenta al hidratador a presión 800 junto con el vapor de agua 211 para formar $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 212 producido en el hidratador 800 se alimenta luego directamente al carbonatador 780 donde simultáneamente se deshidrata y captura el CO_2 y SO_2 del gas de combustión. La energía endotérmica para la reacción de deshidratación se obtiene a partir de la energía exotérmica liberada por la carbonatación. En este ejemplo de realización, tanto el carbonatador 780 como el hidratador a presión 800 son exotérmicos y el calor de alta calidad (600°C) producido 220 y 223 se utiliza para generar electricidad adicional. En esta y en otras realizaciones a modo de ejemplo, el hidratador a presión 800 puede ser un sencillo reactor de lecho fijo, fluidizado o móvil y se obvia la necesidad de un reactor separado de deshidratación.

La Figura 7 ilustra otra realización a modo de ejemplo para la integración del procedimiento de CCR en una planta eléctrica de combustión de carbón. En esta realización, la hidratación y deshidratación del sorbente se realiza en dos reactores separados 800 y 820 y el calor se transfiere desde el hidratador 800 al deshidratador 820 mediante un fluido de trabajo. El sorbente calcinado 309 procedente del calcinador 700 se alimenta al reactor de hidratación 800 con el vapor de agua 311 donde se mezclan entre sí a una presión superior a 6 bares y una temperatura de alrededor de 600°C . Esto provoca que el óxido de calcio se hidrate liberando calor que es absorbido por un fluido de trabajo. La cal hidratada 323 se reduce en presión a 1 atmósfera y se transporta al reactor de deshidratación 820 donde el hidrato a 600°C comienza a deshidratarse y la energía endotérmica requerida para la reacción de deshidratación es proporcionada por el fluido de trabajo. El sorbente de CaO 312 procedente del deshidratador 820 se alimenta a continuación al reactor de carbonatación 780 para la captura de CO_2 y SO_2 a partir del gas de combustión.

La Figura 8 ilustra un ejemplo de realización de integración de calor para una planta eléctrica de combustión de carbón con captura de CO_2 usando el procedimiento de CCR. El gas de combustión 405 procedente de la caldera de recalentamiento 720 proporciona la energía de calcinación y se envía de nuevo 408 a través de la caldera de recalentamiento 720 para calentarlo aún más y se alimenta 410 a la caldera primaria 740. Este es un método innovador de recuperar el calor generado en la caldera de recalentamiento 720 y producir electricidad adicional.

La Figura 9 ilustra un ejemplo de realización de la integración de eliminación de CO_2 mediante el procedimiento de combustión indirecta de calcio en un sistema de gasificación tradicional. El sintegas 505 procedente del gasificador 840 se alimenta al carbonatador 780 junto con el vapor de agua 506 procedente del generador de vapor de agua por recuperación de calor (HRSG, heat recovery steam generator) y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 507 procedente del hidratador 800. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se deshidrata en el carbonatador 780 proporcionando vapor de agua requerido para la reacción de desplazamiento del gas de agua y CaO para la eliminación de impurezas de CO_2 , azufre y haluro. La eliminación *in situ* de CO_2 durante la reacción de desplazamiento del gas de agua mejora el rendimiento de hidrógeno producido y la corriente de hidrógeno producto 510 se enfría 524 y se utiliza como combustible para producir electricidad, combustibles líquidos o productos químicos. Se purga una parte de la corriente de sorbente procedente del carbonatador 780 y se añade una composición de caliza de nueva aportación 512 antes de entrar en el calcinador 700. La energía para la reacción de calcinación se obtiene quemando carbón 517 en una caldera de recalentamiento 720 y utilizando el gas de combustión 518 para calentar indirectamente el calcinador 700. El gas de combustión caliente 514 procedente del calcinador 700 se enfría luego hasta 600°C en un HRSG 860 y se envía 523 al carbonatador 780 donde el sorbente de CaO reacciona con el CO_2 y SO_2 en el gas durante la producción de hidrógeno. El CO_2 514 producido en el calcinador 700 se enfría en un HRSG 860 y se comprime para su transporte y secuestro. Una pequeña cantidad del hidrógeno 516 también se puede quemar en el calcinador 700 para proporcionar calor.

directamente y vapor de agua (que es un producto de la combustión) que es un gas portador y que ayuda a reducir la temperatura de calcinación. El sorbente de CaO calcinado 519 se reactiva a continuación mediante hidratación a presión con vapor de agua a aproximadamente 600°C y a una presión mayor que aproximadamente 6 bares. El Ca(OH)₂ 507 producido se alimenta luego directamente al carbonatador 780. La energía exotérmica 509 procedente del reactor de carbonatación 780, hidratador 800, enfriamiento del CO₂, H₂, gas de combustión y sólidos se utiliza para producir electricidad adicional, una parte de la cual se utiliza para suministrar la cantidad necesaria de energía parasitaria del procedimiento.

El sorbente reaccionado que sale del reactor de carbonatación 780 contiene carbonato de calcio, sulfato de calcio y óxido de calcio sin reaccionar. Un método de funcionamiento es enviar sustancialmente todo el sorbente reaccionado que sale del carbonatador 780 de vuelta al calcinador 700, y a través del procedimiento de reactivación. Existe un segundo método de funcionamiento en el que el sorbente reaccionado que sale del carbonatador 780 se divide en dos corrientes. La primera corriente se puede enviar al calcinador 700 para reactivación, mientras que una segunda corriente se puede enviar directamente de vuelta al carbonatador 780. El enfoque de dos corrientes puede ayudar a reducir el requerimiento de energía parasitaria ya que todo el sorbente reaccionado no necesita ser calcinado y reciclado en cada ciclo.

En otro ejemplo adicional de hidratación del sorbente, esta se puede llevar a cabo en cada ciclo después de la calcinación o una vez cada pocos ciclos, dependiendo del grado de sinterización del sorbente.

En aún otros ejemplos adicionales de realizaciones, la hidratación se puede llevar a cabo a temperaturas de aproximadamente 300°C a aproximadamente 500°C y aproximadamente 1 atmósfera. Más específicamente, de aproximadamente 350°C a aproximadamente 512°C y aproximadamente 1 atmósfera. La hidratación a temperaturas superiores a aproximadamente 300°C es suficiente para que el calor generado por la reacción exotérmica pueda extraerse para generar vapor de agua para una turbina de vapor de agua o utilizarse para el intercambio de calor.

Trabajo experimental

Los experimentos se llevaron a cabo para determinar el sorbente con la máxima capacidad de captura de CO₂, el efecto de los ciclos de carbonatación y calcinación multicíclicos, el efecto de las variables de procedimiento y el grado de reactivación del sorbente por la hidratación a presión y a presión atmosférica. Se usaron tres configuraciones experimentales: una demostración a escala subpiloto del procedimiento de CCR integrado con una caldera con alimentador stoker de 9 kg/h (20 lb/h), una configuración a escala de banco de ensayos, con un reactor de lecho fijo como el carbonatador y un calcinador rotatorio y un analizador termogravimétrico ("TGA") que se muestra en la Figura 10.

El ensayo de reactividad de los sorbentes de CaO para la carbonatación se llevó a cabo en un aparato analizador termogravimétrico de Perkin Elmer (TGA-7). El equilibrio puede medir con precisión hasta 1 µg. Se coloca una pequeña muestra del sorbente (5-20 mg) en un soporte de cuarzo. El peso de la muestra se registró cada segundo. La calcinación se realizó en presencia de 100% de N₂ a 700°C mientras que la carbonatación se realizó en presencia de 10% de CO₂ y 90% de N₂ a 650°C.

Configuración a escala de banco de ensayos:

La Figura 11 es una ilustración de una configuración integral de reactor de lecho fijo. La Figura 12 es una ilustración de una configuración experimental de un calcinador rotatorio. La configuración experimental a escala de banco de ensayos consiste en un reactor de lecho fijo conectado a un sistema de análisis de gas continuo y un calcinador rotatorio conectado a un analizador de CO₂. La calcinación en condiciones realistas se llevó a cabo en el calcinador rotatorio a diversas temperaturas que variaron de 800°C a 1.000°C. Se evaluaron diferentes gases portadores tales como vapor de agua y CO₂ y se mantuvo un tiempo de residencia de 30 minutos.

Se usó un reactor de lecho fijo para realizar la carbonatación, la hidratación a presión y los experimentos para la producción de hidrógeno a partir de gas de síntesis mediante la acción simultánea del desplazamiento del gas de agua y la reacción de carbonatación. Se reguló la mezcla de gases procedente de los cilindros y se envió al reactor de lecho fijo por medio de controladores de flujo másico. Los controladores de flujo másico pueden controlar una presión de aproximadamente 21 atmósferas. Desde los controladores de flujo másico, los gases reactantes fluyen hacia la unidad generadora de vapor de agua. La unidad generadora de vapor de agua se mantiene a una temperatura de 200°C y contiene un aislamiento de virutas de cuarzo que proporciona una gran superficie específica de contacto entre los gases reactantes y el agua. La unidad generadora de vapor de agua no sólo facilita la completa evaporación del agua que se bombea al interior de la unidad generadora de vapor de agua, sino que también sirve para precalentar los gases reactantes que entran en el reactor. El reactor ha sido provisto de un manómetro y un termopar para controlar la temperatura y la presión en el interior. Los gases reactantes que salen del reactor ingresan en el regulador de contrapresión que genera presión al regular el caudal de los gases. El regulador de presión es muy sensible y la presión dentro del reactor se puede cambiar rápidamente sin fluctuaciones. El regulador de contrapresión también es capaz de mantener una presión constante durante un largo período de tiempo, aumentando por lo tanto la precisión de los experimentos realizados. Este regulador de contrapresión es capaz de generar presiones de hasta 68,9 atmósferas (1.000 psig). Como se muestra en la Figura 11, la entrada del regulador de contrapresión se conecta a la

varilla del reactor y la salida se conecta a un intercambiador de calor. El gas producto a la salida del intercambiador de calor se acondiciona en una torre que contiene un desecante y se envía a un conjunto de analizadores continuos capaces de determinar las concentraciones de CO, CO₂, H₂S, CH₄ y H₂ en la corriente de gas. Se cargan 5 g de sorbente en el reactor y se ajustan la presión, la temperatura y los caudales del gas para cada ronda. Las composiciones de gas exentas de vapor de agua a la salida del reactor se controlan continuamente usando el sistema analizador de gases de CO, CO₂, H₂S, CH₄ y H₂ descrito anteriormente.

El gas portador que contiene una mezcla de CO₂ y vapor de agua se alimenta a un reactor rotativo que contiene el sólido a ser calcinado. El reactor está incluido en un horno y se calienta a la temperatura requerida la cual se controla por medio de un termopar fijado al reactor. El gas de salida se acondiciona y se alimenta al interior de un analizador de CO₂ que se utiliza para detectar el inicio y la finalización de la reacción de calcinación.

Demostración a escala subpiloto:

La Figura 13 es una foto de una demostración en una planta sub-piloto del procedimiento de CCR para la captura de CO₂ y SO₂. Un transportador subalimentado quema aproximadamente 9,07 kilogramos (20 libras) por hora de carbón apto para caldera de tipo stoker. La corriente de gas de combustión generada contiene de 10% a 15% de dióxido de carbono (CO₂) y aproximadamente 5.000 ppm de dióxido de azufre (SO₂). Un ventilador de tiro inducido (ID) de frecuencia variable, situado al final del procedimiento, extrae la corriente de gas de combustión a través de los conductos. Un punto de presión cero se mantiene en el alimentador, donde la presión negativa del ventilador de ID se equilibra mediante la presión positiva del soplador de aire, que se utiliza como fuente de oxígeno para la combustión del carbón.

Una tolva volumétrica de rango medio Schenck-Accurate, con una velocidad de alimentación máxima de aproximadamente 181,44 kilogramos (400 libras) por hora, alimenta mecánicamente por tornillo el sorbente sólido, hidróxido de calcio (Ca(OH)₂, comercialmente conocido como cal hidratada), al interior de un calcinador rotatorio FEECO. La velocidad de alimentación del sorbente se establece controlando las revoluciones por minuto del tornillo y se obtiene a través de correlaciones entre la velocidad de alimentación y las revoluciones por minuto.

El calcinador rotatorio FEECO se calienta indirectamente mediante electricidad y tiene un tiempo de residencia variable entre 30 minutos y 45 minutos. El tiempo de residencia está controlado por un variador de frecuencia que determina las revoluciones por minuto del calcinador rotatorio. El sorbente, mientras está en el calcinador, se puede precalentar para minimizar la caída de temperatura que se produce en el reactor carbonatador. Una válvula de doble compuerta, que actúa como un separador de gas sólido, y un escape de gases se sitúan en la salida del calcinador. La válvula de doble compuerta permite mantener la presión en el calcinador rotatorio sin verse afectada por la presión en la corriente de gas de combustión, mientras que también permite que los sólidos entren en el reactor de carbonatación, donde el sorbente entra en contacto con la corriente de gas de combustión.

El reactor de carbonatación entra en contacto con la corriente de gas de combustión y el sorbente sólido en el intervalo de temperaturas entre 400°C y 750°C. El sorbente sólido se inyecta en la zona de flujo descendente del reactor de carbonatación y es arrastrado por la corriente de gas de combustión. En el reactor de carbonatación, el sorbente sólido se descompone simultáneamente en óxido de calcio (CaO, comercialmente conocido como cal) y agua (H₂O) y reacciona tanto con el dióxido de carbono (CO₂) como con el (SO₂) presentes en la corriente de gas de combustión para formar carbonato de calcio (CaCO₃, conocido comercialmente como piedra caliza) y sulfato de calcio (CaSO₄, comercialmente conocido como yeso). El tiempo de residencia en el reactor de lecho arrastrado puede variar entre 0,3 segundos y 0,6 segundos.

Después del reactor de carbonatación hay un ciclón. El gas de combustión, y cualquier sólido no capturado por el ciclón, van a un colector tipo bolsa de flujo descendente Torit-Donaldson, donde cualquier sólido capturado va a un tambor de 3,8 litros (55 galones) y la corriente de gas de combustión exenta de partículas sale a la atmósfera exterior. Los sólidos capturados por el ciclón entran luego en el calcinador.

Al finalizar cada ciclo de carbonatación, la salida del calcinador se desconecta del reactor de carbonatación y se conecta directamente a un tambor de 3,8 litros (55 galones). Los sólidos recogidos en el colector de tipo bolsa se colocan a continuación en la tolva Schenck-Accurate. El calcinador se precalienta a una temperatura máxima de 950°C. Al finalizar el calentamiento, el sólido procedente del reactor de carbonatación se alimenta al calcinador.

En el calcinador, la piedra caliza se descompone en óxido de calcio y dióxido de carbono (CO₂). Debido a la estabilidad del sulfato de calcio, permanece como sulfato de calcio en el calcinador. El gas de CO₂ puro y seco sale por el escape del calcinador, mientras que la mezcla sólida, que consiste en óxido de calcio, carbonato de calcio y sulfato de calcio, va al tambor de 3,8 litros (55 galones). Los sólidos recogidos se hidratan posteriormente en condiciones atmosféricas para producir un hidrato seco, que completa el ciclo. El hidrato seco formado se usa como alimentación para el próximo ciclo.

Para controlar la composición del gas y analizar el porcentaje de eliminación de dióxido de carbono y dióxido de azufre, se emplean dos grupos de analizadores de gas. Un grupo de analizadores de gas se encuentra aguas arriba de la inyección de sorbente y se usa como línea de base. El otro grupo de analizadores de gas se encuentra aguas abajo

de la inyección de sorbente. La diferencia entre las dos mediciones determina el porcentaje de eliminación. Los analizadores de gas son analizadores CAI 600 y controlan continuamente las concentraciones de CO₂, SO₂ y CO. Además, un analizador CAI NOxygen controla el oxígeno aguas arriba y la concentración de óxidos de nitrógeno, mientras que un analizador Teledyne Analytical P100 controla la concentración de oxígeno aguas abajo. Todos los resultados se registran continuamente en un ordenador.

Asimismo, más de 20 termopares miden continuamente la temperatura en todo el sistema. Varios manómetros se utilizan para medir la caída de presión y la presión estática del sistema.

Ensayo de reactividad

La capacidad de captura de CO₂ del óxido de calcio obtenido a partir del hidróxido de calcio, PCC y cal molida según se recibe se determinó en un analizador termogravimétrico. Con el fin de mejorar la resistencia de las partículas de PCC, el PCC en polvo se granuló en gránulos de 2 mm y luego se molió hasta un tamaño de 150 micrómetros. También se determinó la capacidad de captura de CO₂ de los gránulos de PCC, así como el sorbente granulado y roto. Durante estos ensayos, se realizó la calcinación en condiciones ideales en 100% de N₂ a 700°C y la carbonatación se realizó en 10% de CO₂ a 650°C.

La capacidad de captura de CO₂ ha sido definida por el porcentaje de peso de captura, que son los gramos de CO₂ eliminados/gramo del sorbente de CaO. Se puede observar que el % en peso de captura obtenido por el sorbente obtenido a partir del polvo de PCC es del 74% cuando se compara con el 60% alcanzado por el sorbente de hidróxido de calcio y el 20% alcanzado por el sorbente de cal molida. La capacidad de captura de CO₂ del PCC granulado y roto es casi la misma (71%) que la del PCC en polvo, como se muestra en Figura 14. El gránulo de PCC requiere un tiempo de residencia muy grande debido a la resistencia de transferencia de masa, pero alcanza la misma capacidad final de captura de CO₂ del 71% como la del sorbente de PCC granulado y roto.

Se investigó el efecto de las condiciones realistas de calcinación en un calcinador de lecho rotativo sobre la reactividad del sorbente. La capacidad de captura de CO₂ de la piedra caliza de nueva aportación calcinada en N₂ a 700°C es del 50% en peso. La calcinación en presencia de CO₂ puro a 900°C, disminuye la capacidad de captura de CO₂ del sorbente al 28% en peso. Con el fin de evitar el exceso de sinterización del sorbente en presencia de CO₂ puro, se exploró la calcinación en presencia de vapor de agua. Como se muestra en la Figura 15 la capacidad de captura de CO₂ aumentó del 28% cuando se calcinó en CO₂ puro al 45% en presencia del 50% de vapor de agua y 50% de CO₂. El efecto de la concentración de vapor de agua en el gas portador también se investigó sobre la capacidad de captura de CO₂ del sorbente. Con el aumento de la concentración de vapor de agua en el gas portador, se reduce la sinterización del sorbente y aumenta la capacidad de captura de CO₂ del sorbente.

Puesto que se descubrió que la calcinación con vapor de agua casi duplica la capacidad de captura de CO₂ del sorbente durante el primer ciclo, el efecto de los ciclos de carbonatación y calcinación posteriores se determinó sobre la capacidad de captura del sorbente. Como se muestra en la Figura 16, la capacidad de captura de CO₂ del PCC de nueva aportación es del 60% en peso de captura y después de la primera calcinación a 900°C en presencia de vapor de agua y CO₂ disminuye al 45%. Durante la calcinación del segundo ciclo, se reduce aún más al 35% y durante el tercero al 25%. Esta disminución en la capacidad de captura de CO₂ se puede atribuir a la sinterización progresiva del sólido a altas temperaturas en presencia de CO₂ y vapor de agua. Debido a esta disminución en la capacidad de captura de CO₂ del sorbente, la cantidad de sólidos en circulación y la velocidad de reposición del sorbente sería alta y, por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar un método para la completa reactivación del sorbente.

Para revertir el efecto de la sinterización, se investigó un método de reactivación del sorbente por hidratación. Los estudios de hidratación a escala de banco de ensayos ilustrados en la Figura 17 muestran que la capacidad de captura del sorbente calcinado a 900°C en una atmósfera de CO₂ aumentó de 30% (6,8 moles/Kg de CaO) a > 55% (12,5 moles/Kg de CaO) en la hidratación con agua. Se descubrió que la capacidad de captura después de la hidratación fue más alta que la capacidad de captura original del sorbente, que es del 52%.

La hidratación también se investigó en presencia de vapor de agua a 150°C y se descubrió que fue muy eficaz en aumentar la capacidad de captura de CO₂ del sorbente. Se descubrió que el aumento de la capacidad de captura de CO₂ a partir de la hidratación con vapor de agua fue similar al producido a partir de la hidratación con agua. Como se muestra en la Figura 18, la hidratación con vapor de agua aumentó la capacidad de captura de CO₂ desde una captura del 18% en peso a una captura de 52% en peso, mientras que la hidratación con agua aumentó la capacidad de captura de CO₂ desde una captura del 18% en peso a una captura del 55% en peso.

Se ha descubierto que tanto la hidratación con agua a temperatura ambiente como la hidratación con vapor de agua a bajas temperaturas son muy eficaces para mejorar la capacidad de captura de CO₂ del sorbente. Sin embargo, el procedimiento de deshidratación que se produce a una temperatura superior de 400°C-600°C es endotérmico, lo que resulta en un aumento en el consumo de energía parasitaria del procedimiento. Como la hidratación se realiza a temperaturas más bajas, el calor exotérmico de reacción es de baja calidad y no se puede usar en el procedimiento. Además, el enfriamiento y recalentamiento de los sólidos añade ineficiencias adicionales. Se ha descubierto a partir de las simulaciones ASPEN del procedimiento que el consumo de energía parasitaria aumenta en un 13%, de 20-24% a 35% debido a la adición de hidratación a la planta eléctrica de combustión de carbón con captura y secuestro de

- 5 carbono (CCS, carbon capture and sequestration) usando el procedimiento CCR. Esto es en comparación a un consumo de energía parasitaria del 30% para una planta eléctrica de combustión de carbón con CCS usando disolventes de aminas y 28% para una planta de oxidación. Una solución para disminuir el consumo de energía parasitaria es hidratar el sorbente a una temperatura superior a la temperatura de deshidratación para que la energía de hidratación exotérmica se pueda usar para suministrar la energía requerida para la reacción de deshidratación endotérmica.
- 10 Además, si la temperatura de hidratación está entre la temperatura de calcinación y carbonatación, se evita la refrigeración y el recalentamiento de los sólidos. Al llevar a cabo la hidratación a 600°C se descubrió a partir de las simulaciones ASPEN que el requerimiento de energía parasitaria se redujo al 24%. Por lo tanto, la adición de hidratación al procedimiento general no causa un aumento en el requerimiento de energía parasitaria. A 600°C, el CaO no sufre hidratación a presión atmosférica como se muestra en la Figura 19. Por lo tanto, en el procedimiento de combustión indirecta del calcio la hidratación se realiza a una presión de 6 bares y superior para hidratar completamente el sorbente. Por consiguiente, al realizar la hidratación a altas presiones y temperaturas, la reactividad del sorbente se restablece por completo y aumenta la eficacia del procedimiento.
- 15 La Figura 20 muestra el efecto de la hidratación a presión a 600°C para presiones que van desde 790,80 kPa (100 psig) a 2.169,75 kPa (300 psig). Se descubrió que la reactividad del sorbente aumenta de 18% a 45% por hidratación a presión a 600°C y 100 psig. Se descubrió que la reactividad del sorbente aumenta con la disminución de la presión aunque el grado de hidratación se mantuvo igual a todas las presiones.
- 20 El procedimiento de CCR para la eliminación de CO₂ de los gases de combustión también se investigó en una demostración a escala de planta subpiloto. Se realizaron experimentos de ciclo único para determinar el efecto de variables de procedimiento tales como la relación calcio:carbono, tiempo de residencia, precursor de sorbente. Se realizaron experimentos de carbonatación y calcinación cíclicos para determinar el efecto del número de ciclos sobre el % en peso de eliminación de CO₂ del gas de combustión. Finalmente, el efecto de la hidratación después de cada calcinación también se investigó sobre el % en peso de captura de CO₂.
- 25 La Figura 21 muestra el efecto de la relación de calcio:carbono sobre la eliminación de dióxido de carbono para múltiples sorbentes sobre la base de una sola vez. El hidróxido de calcio de calidad comercial supera claramente a la cal de calidad comercial en eliminar el dióxido de carbono de una corriente de gas residual de combustión de carbón. A una relación en moles de calcio:carbono de aproximadamente 1,7, puede eliminarse prácticamente todo el CO₂ usando hidróxido de calcio.
- 30 La Figura 22 muestra el porcentaje de CO₂ eliminado de una corriente de gas residual de combustión de carbón para hidróxido de calcio y proporciona una relación logarítmica entre el CO₂ eliminado y la relación en moles de calcio:carbono con un alto grado de correlación. Aproximadamente se requerirá una relación en moles de calcio:carbono de 1,5:1 para la completa eliminación de CO₂, de acuerdo con la ecuación de regresión.
- 35 La Figura 23 muestra la eliminación del dióxido de azufre de la corriente de gas de combustión para múltiples sorbentes y relaciones de calcio:carbono. Para el hidróxido de calcio, la eliminación de SO₂ es independiente de la relación en moles de calcio:carbono debido al alto grado de reactividad del hidróxido de calcio. Además, dado que el contenido de azufre del carbón es significativamente menor que el contenido de carbono del carbón, la relación en moles de calcio:azufre siempre será mayor. Por ejemplo, si un carbón tiene un 75% de carbono y un 5% de azufre, una relación en moles de calcio:carbono de 1:1 sería equivalente a una relación de calcio:azufre de 40:1. Esto permite incluso a la cal de calidad comercial, que tenía poca eliminación de CO₂, eliminar el dióxido de azufre en un alto grado a una relación modesta de calcio:carbono. La Figura 23 se obtiene para estudios de un solo ciclo; sin embargo, se ha obtenido la eliminación completa de SO₂ para múltiples ciclos.
- 40 Finalmente, es importante tener en cuenta el efecto del tiempo de residencia sobre la eliminación de CO₂. En la configuración del reactor de lecho arrastrado, el tiempo de residencia se varió entre 0,3 y 0,6 segundos, mientras que se mantuvo una relación constante en moles de calcio:carbono. Los resultados se muestran en la Figura 24. Claramente, al aumentar el tiempo de residencia aumenta el CO₂ eliminado.
- 45 La Figura 25 muestra los resultados de los estudios cíclicos. La relación en moles de calcio:carbono se mantuvo constante, con un valor de aproximadamente 0,65. El sorbente de hidróxido de calcio con hidratación durante cada ciclo mantuvo su reactividad en el curso de 4 ciclos, sin indicación de pérdida de reactividad. Esto muestra que la hidratación reactiva completamente el sorbente y revierte el efecto de la sinterización. Para los ciclos de hidróxido de calcio/cal, el sorbente inicial en el primer ciclo fue hidróxido de calcio. Sin embargo, el hidróxido de calcio no se regeneró, y el carbonato de calcio que se formó en la reacción de carbonatación se calcinó para formar óxido de calcio. El óxido de calcio a continuación se carbonató, y se repitió el ciclo. Claramente, sin la formación de sorbente de hidróxido de calcio, la captura de dióxido de carbono disminuye drásticamente.
- 50 La Figura 26 muestra la reactividad del sorbente para la captura de CO₂ multicíclica con hidratación para la cual el % de eliminación de CO₂ se ilustra en la Figura 25. La calcinación en el horno de la planta subpiloto reduce la capacidad de captura de CO₂ del sorbente desde 55% (12,5 moles/kg de CaO) hasta 20% (4,54 moles/kg de CaO). La posterior hidratación del sorbente en las instalaciones de The Carmeuse Limestone Company dio como resultado el aumento
- 55

en la capacidad de captura del sorbente de nuevo hasta un 55% (12,5 moles/kg de CaO). Se han sido realizado tres ciclos de carbonatación y calcinación en OSU e hidratación en The Carmeuse Limestone Company y la capacidad de captura de CO₂ se ha mantenido constante en 55% (12,5 moles/kg de CaO). De ahí que la regenerabilidad del sorbente debido a la hidratación se haya validado a escala de laboratorio, banco de ensayos y subpiloto.

5

REIVINDICACIONES

1. Un método de reactivación de sorbente energéticamente eficiente, que comprende:
 - proporcionar un sorbente que incluye un óxido metálico;
 - proporcionar dos reactores cilíndricos concéntricos que incluyen un reactor interno (902) y un reactor externo (904), en donde
 - el reactor interno es un recipiente presurizado;
 - recibir vapor de agua y el óxido metálico en el reactor interno;
 - hidratar el óxido metálico para formar un hidróxido metálico en el reactor interno;
 - alimentar, por gravedad, el hidróxido metálico hidratado desde el reactor interno al reactor externo;
 - deshidratar, en el reactor externo, el hidróxido metálico para formar un óxido metálico;
 - transferir el calor exotérmico generado por la hidratación en el reactor interno para suministrar al reactor externo la energía requerida para la reacción de deshidratación; y
 - recibir el óxido metálico deshidratado procedente del reactor externo en un carbonatador (780).
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además hidratar el óxido metálico a presiones superiores a 6 bares y a una temperatura de aproximadamente 600°C para formar el hidróxido metálico.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además llevar a cabo la deshidratación a presión ambiente y a una temperatura de aproximadamente 600°C para formar el óxido metálico.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido metálico es óxido de calcio.
5. Un método para eliminar las emisiones de carbono mediante la integración de un procedimiento de carbonatación y calcinación en una planta eléctrica convencional de combustión de carbón, que comprende;
 - calcinar un sorbente reaccionado y un sorbente de nueva aportación en un horno (700) a temperaturas superiores a aproximadamente 900°C para producir un sorbente calcinado, proporcionándose energía para dicho horno mediante una caldera de recalentamiento (720); dirigir el gas de combustión del horno a una caldera primaria (740), enfriándose y comprimiéndose el CO₂ puro producido en el horno para su transporte a un secuestro sitio;
 - enfriar el sorbente calcinado desde más de aproximadamente 900°C hasta aproximadamente 600°C;
 - alimentar dicho sorbente enfriado a un sistema de reactivación de sorbente (760); en donde el sorbente se hidrata en un hidratador a presión y luego se deshidrata para producir un sorbente reactivado por el método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende
 - proporcionar el sistema de reactivación de sorbente que es un reactor de reactivación de sorbente que comprende dos reactores cilíndricos concéntricos que incluyen un reactor interno y un reactor externo, en donde el reactor interno es un recipiente presurizado;
 - recibir el vapor de agua y el sorbente en el reactor interno;
 - hidratar el sorbente en el reactor interno;
 - alimentar, por gravedad, el sorbente hidratado del reactor interno al reactor externo;
 - deshidratar el sorbente en el reactor externo;
 - y transferir el calor exotérmico generado por la hidratación en el reactor interno para suministrar al reactor externo la energía endotérmica requerida para la reacción de deshidratación;
 - enviar el sorbente reactivado al reactor de carbonatación (780); y
 - alimentar el gas de combustión desde la caldera primaria y la caldera de recalentamiento al reactor de carbonatación, en donde aproximadamente el 99% del CO₂ y SO₂ en el gas de combustión es eliminado por el sorbente reactivado que produce el sorbente reaccionado,
 - en donde el calor obtenido de la caldera de recalentamiento, de enfriar el sorbente calcinado, de enfriar el CO₂ puro producido en el horno y la energía exotérmica producida en el reactor de carbonatación se usan para generar electricidad.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende además hidratar el sorbente calcinado a presiones superiores a 6 bares y a una temperatura de aproximadamente 600°C para producir un sorbente hidratado.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende además alimentar el sorbente hidratado al reactor externo, en el que el sorbente hidratado se deshidrata a presión ambiente y a aproximadamente 600°C.
- 5 8. El método de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende además proporcionar un fluido de trabajo, en el que el fluido de trabajo absorbe el calor liberado de la hidratación del sorbente calcinado.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende además reducir el sorbente hidratado a presión ambiente y enviar el sorbente hidratado al reactor de deshidratación, en el que a aproximadamente 600°C el sorbente hidratado comienza a deshidratarse.
- 10 10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende además transferir el fluido de trabajo al reactor de deshidratación para proporcionar la energía endotérmica requerida para la reacción de deshidratación.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el sorbente reactivado es CaO.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende además reciclar sustancialmente todo el sorbente reaccionado al horno para la calcinación.
- 15 13. El método de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende además reciclar una primera porción del sorbente reaccionado al horno para la calcinación y reintroducir una segunda porción del sorbente reaccionado directamente en el reactor de carbonatación.

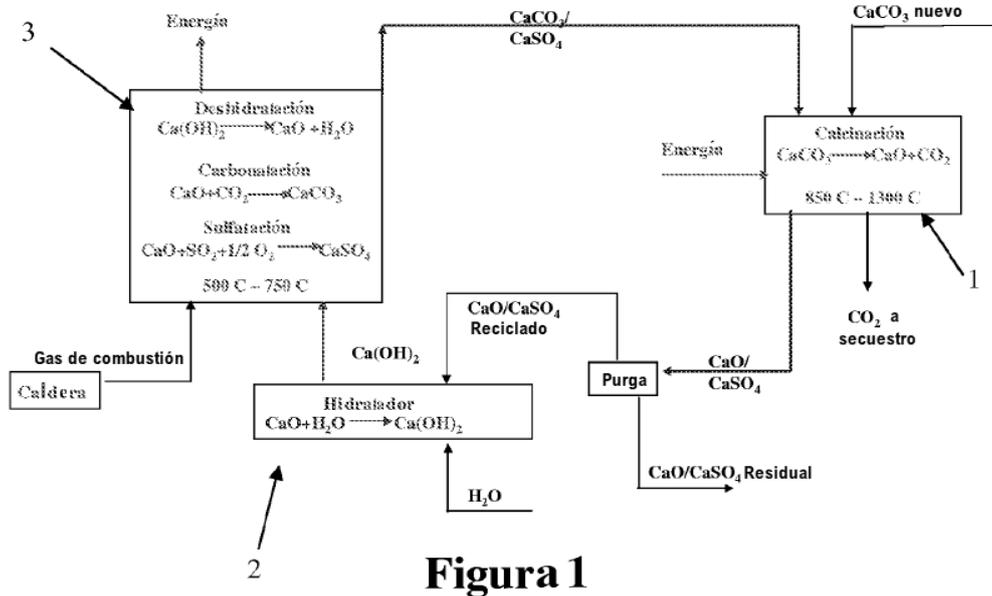


Figura 1

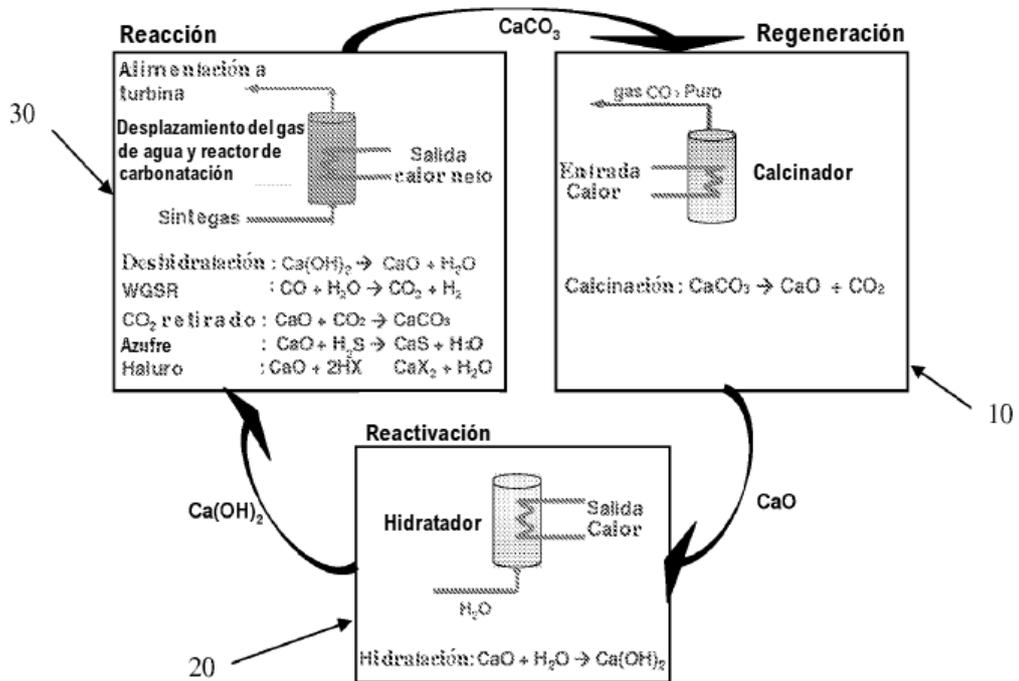


Figura 2

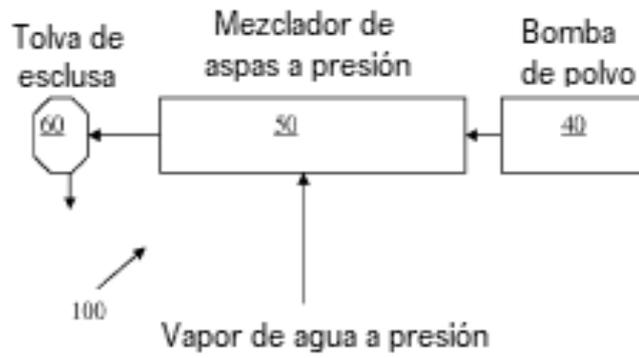


Figura 3

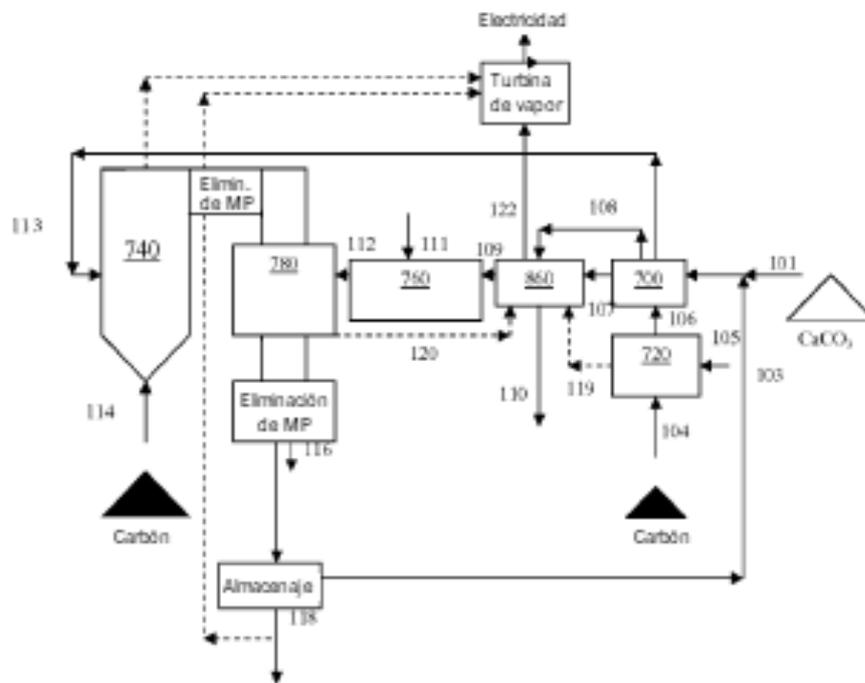


Figura 4

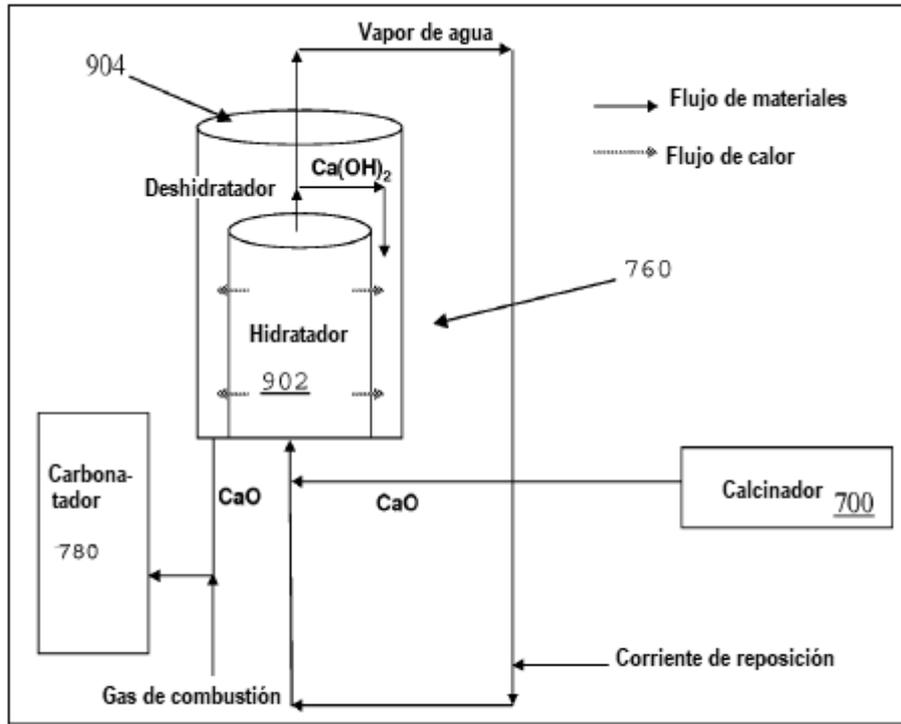


Figura 5

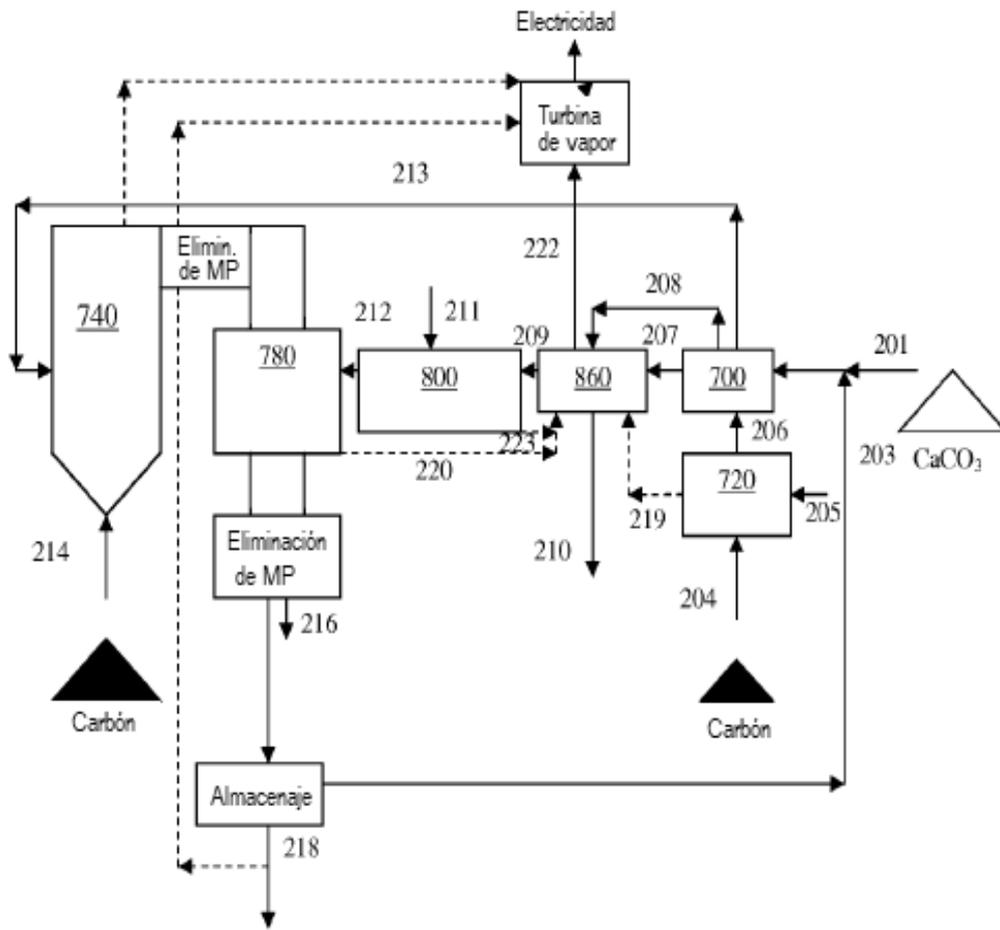


Figura 6

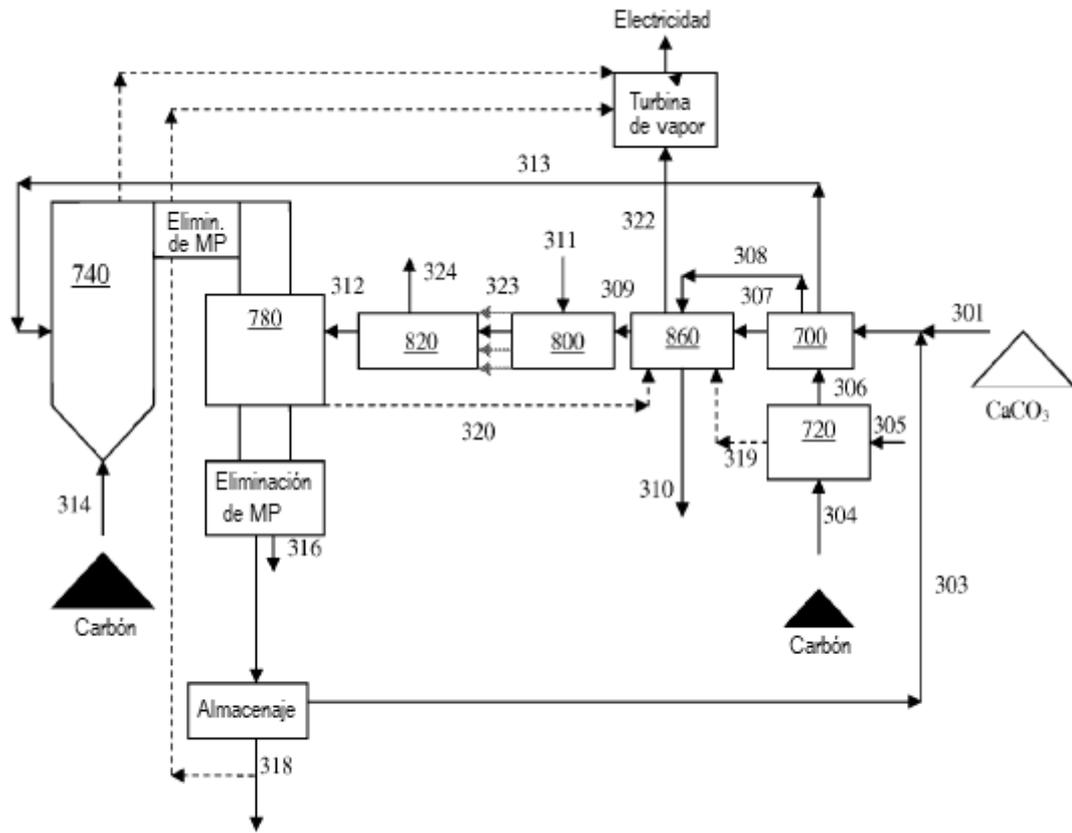


Figura 7

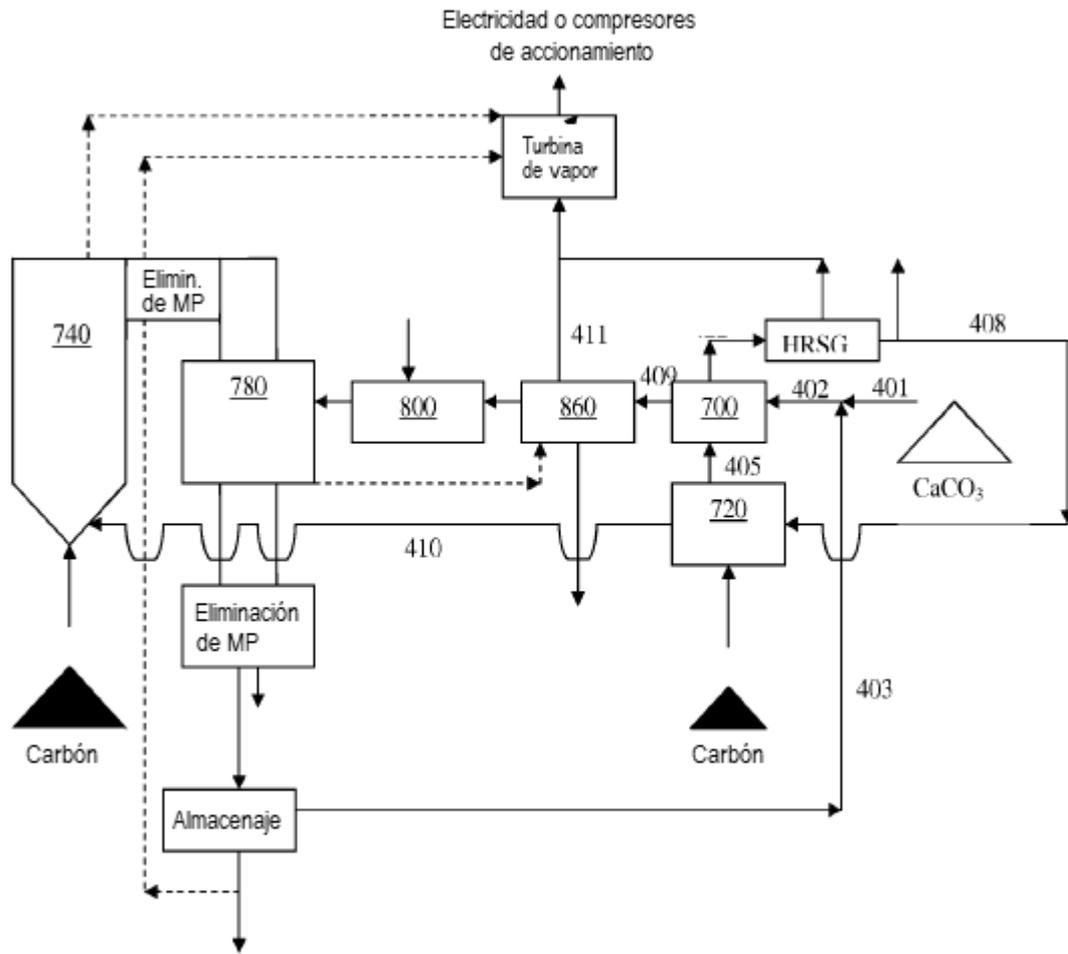


Figura 8

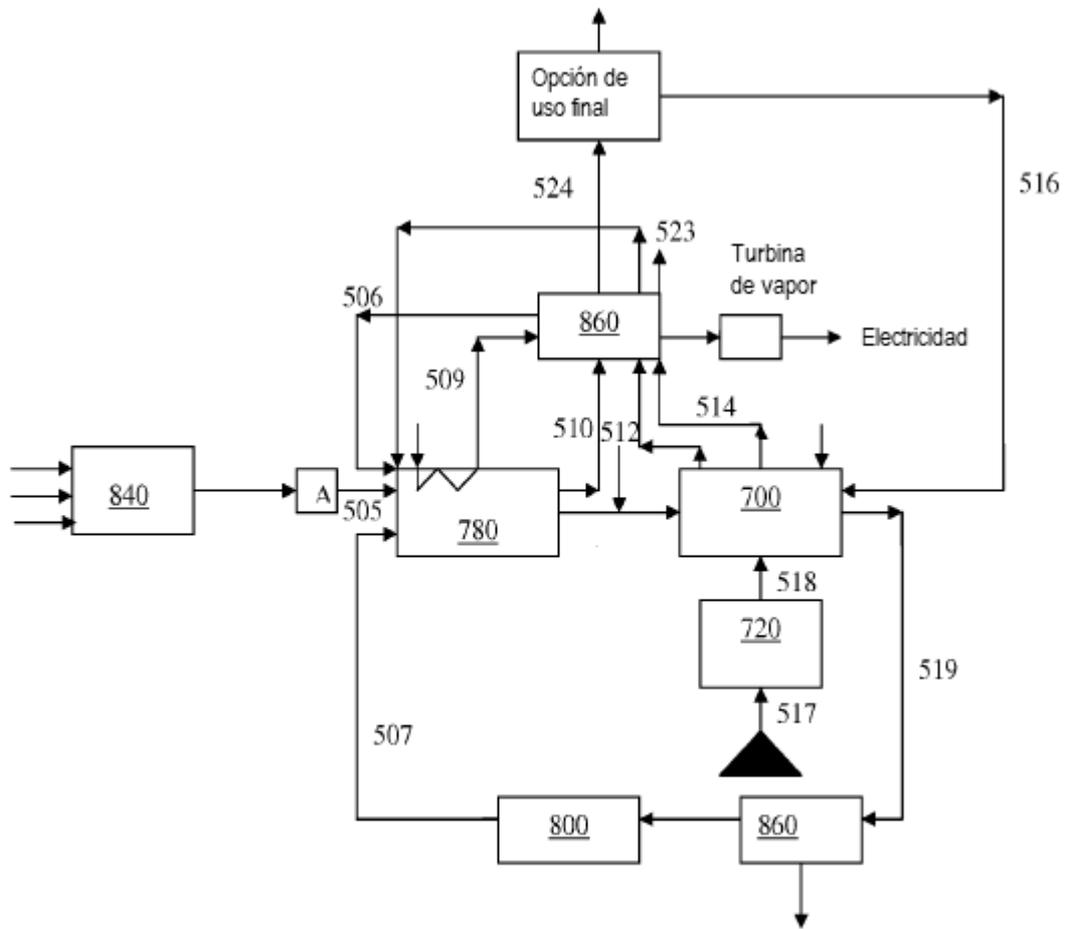


Figura 9

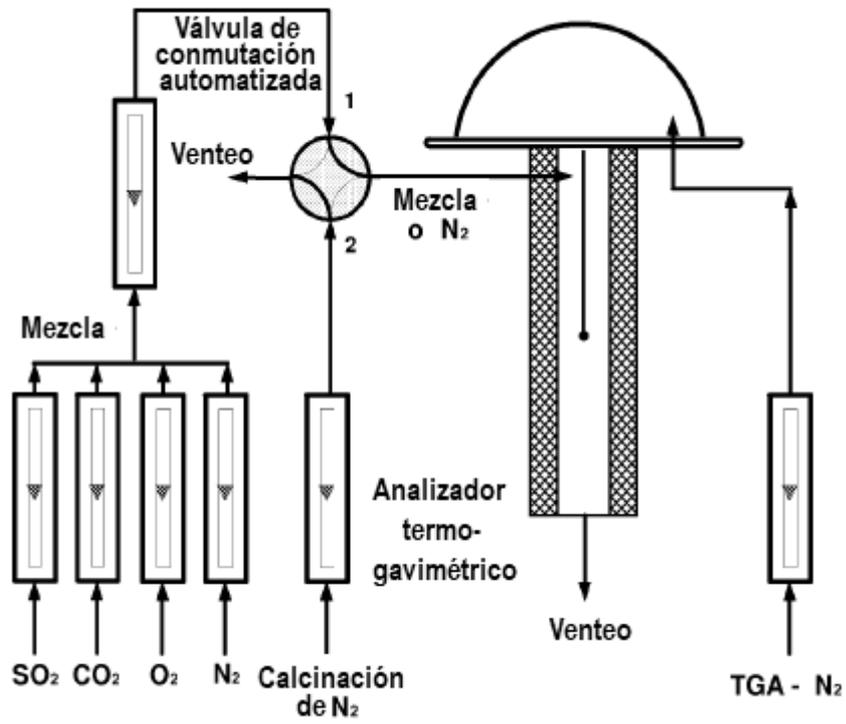


Figura 10

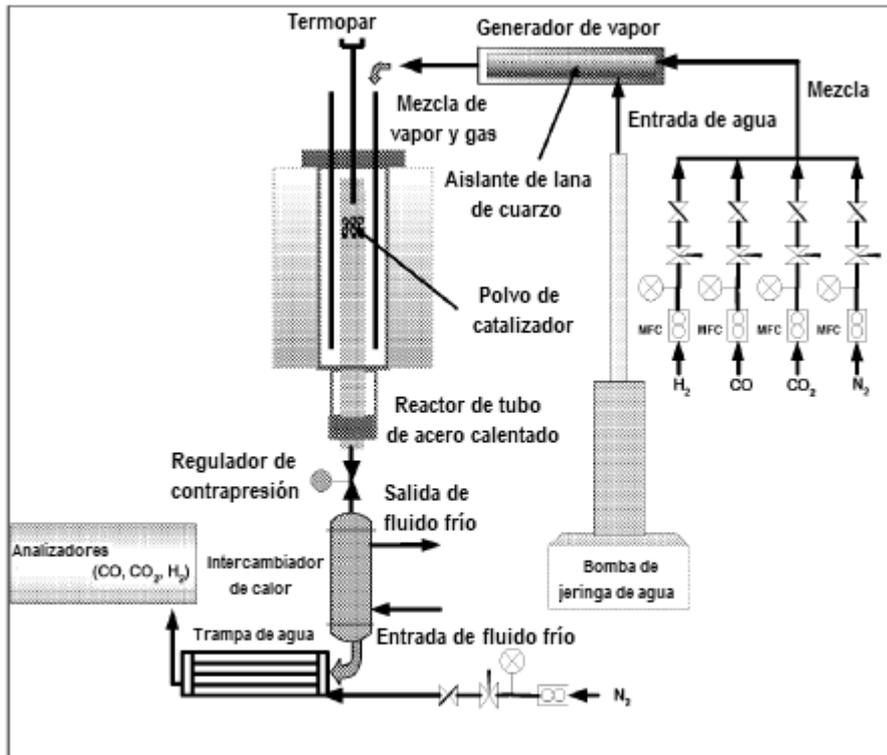


Figura 11

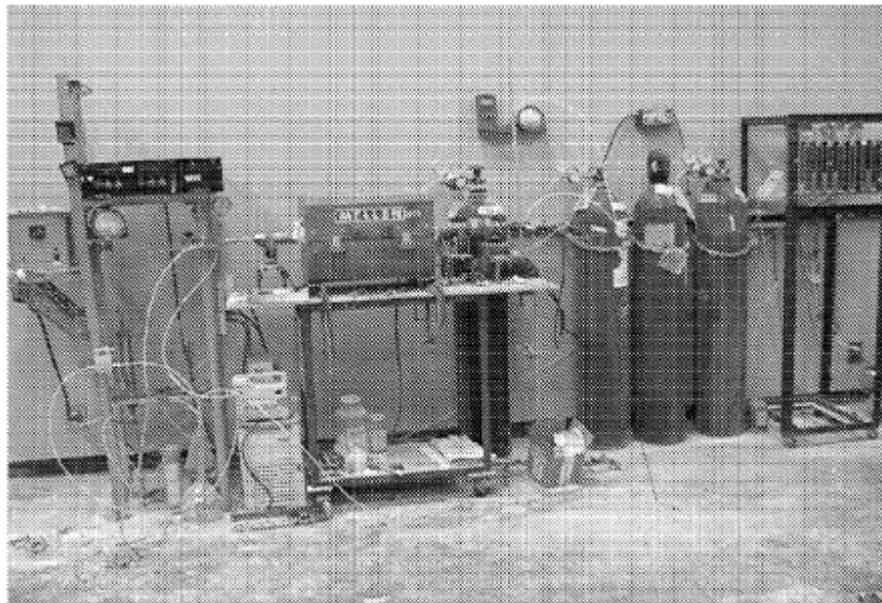


Figura 12

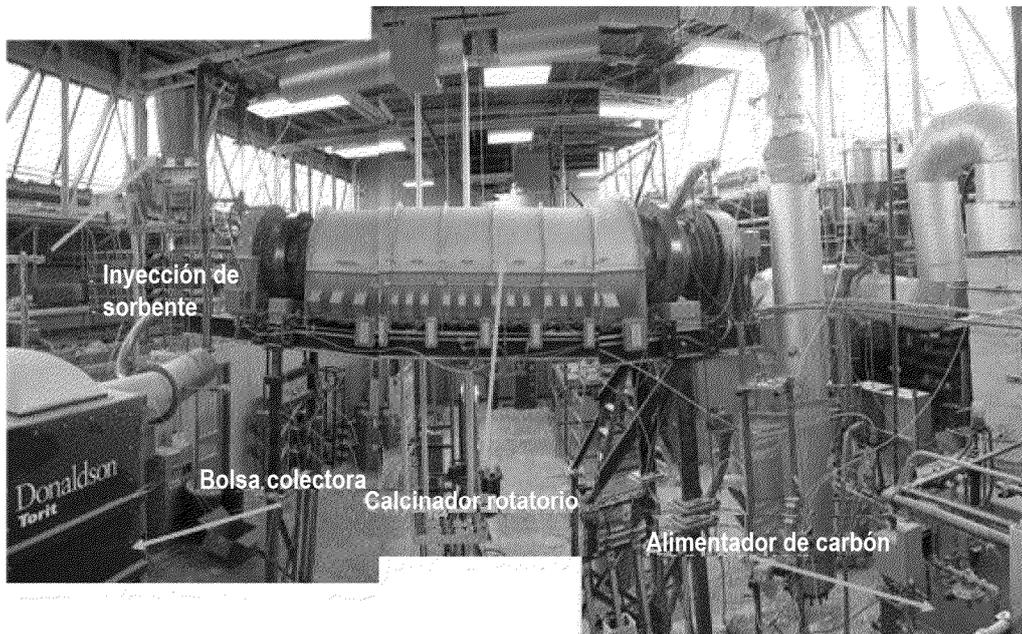


Figura 13

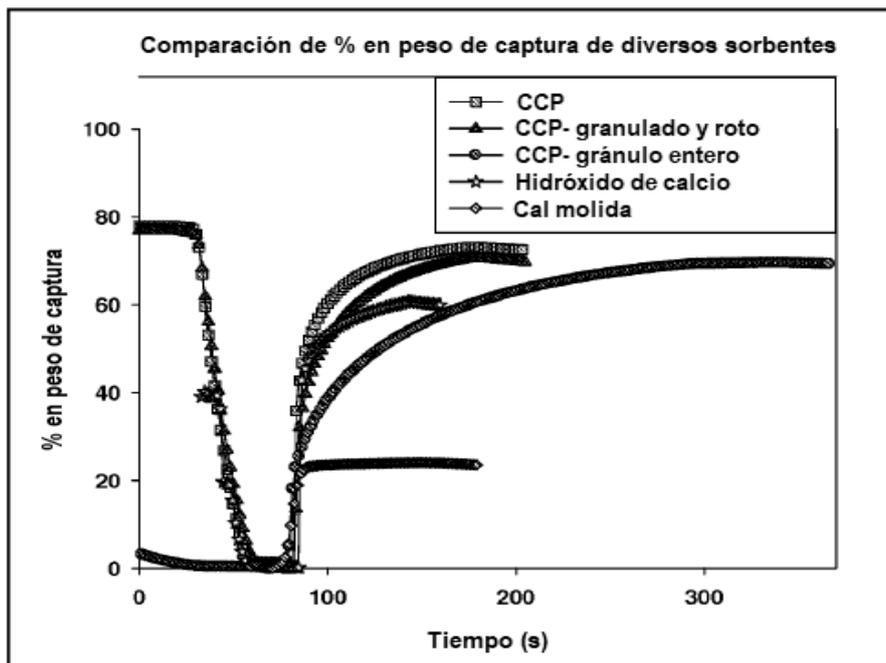


Figura 14

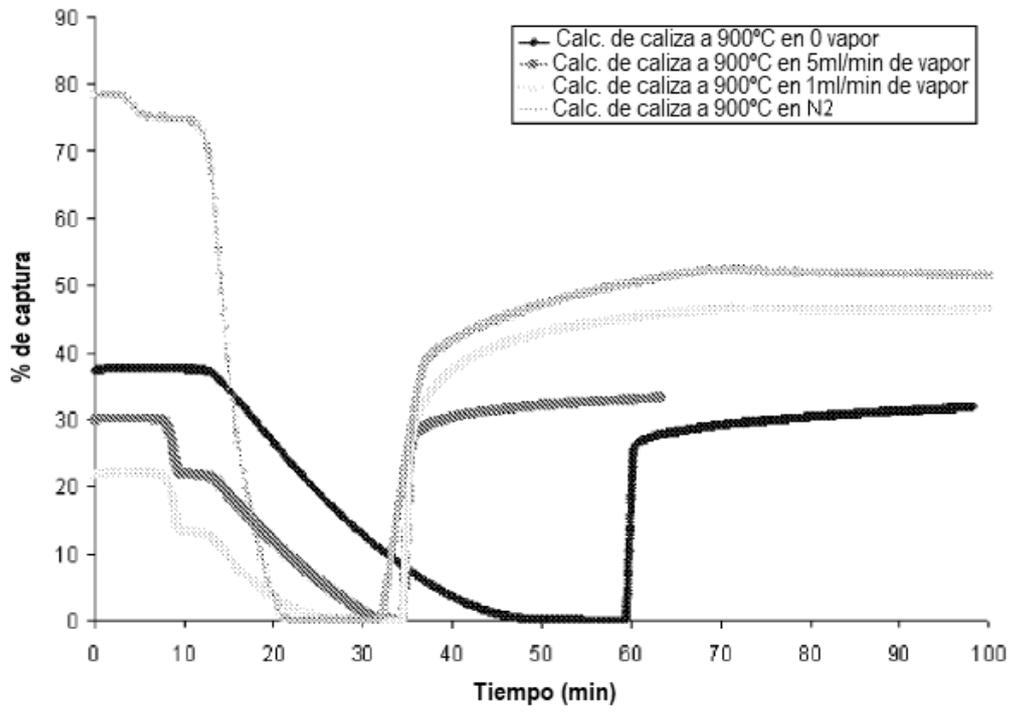


Figura 15

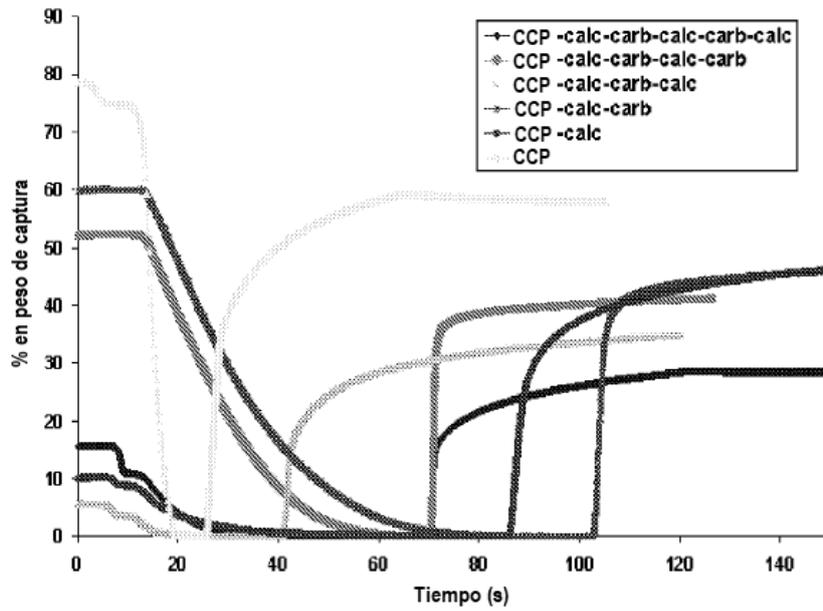


Figura 16

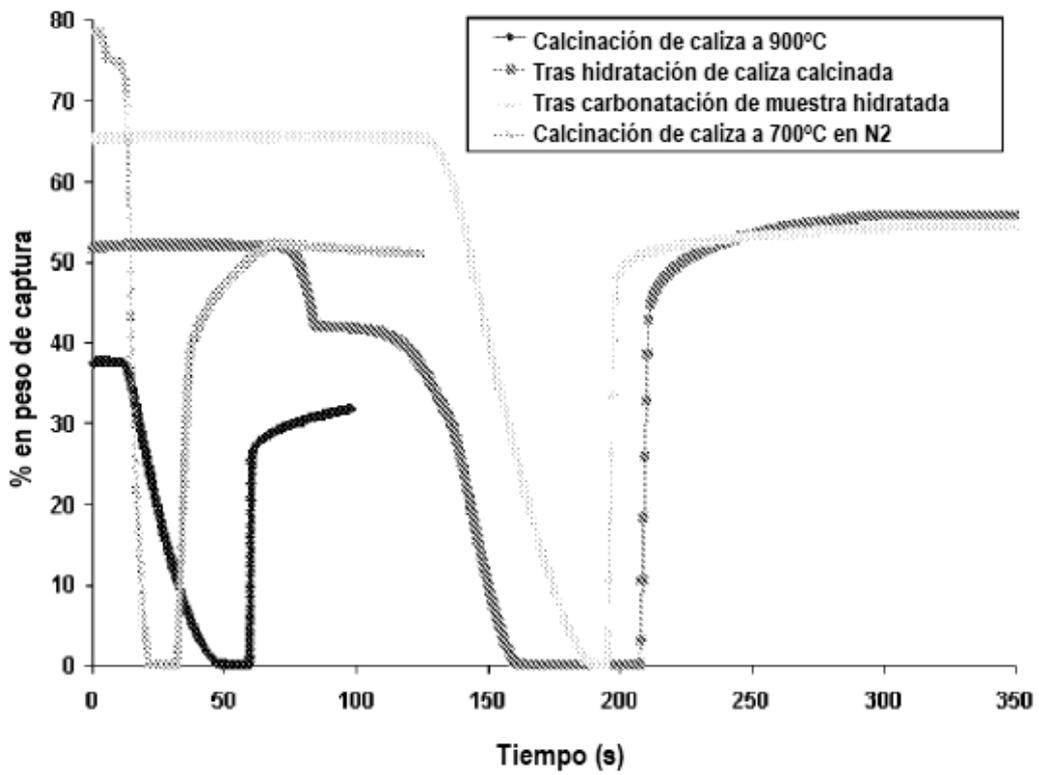


Figura 17

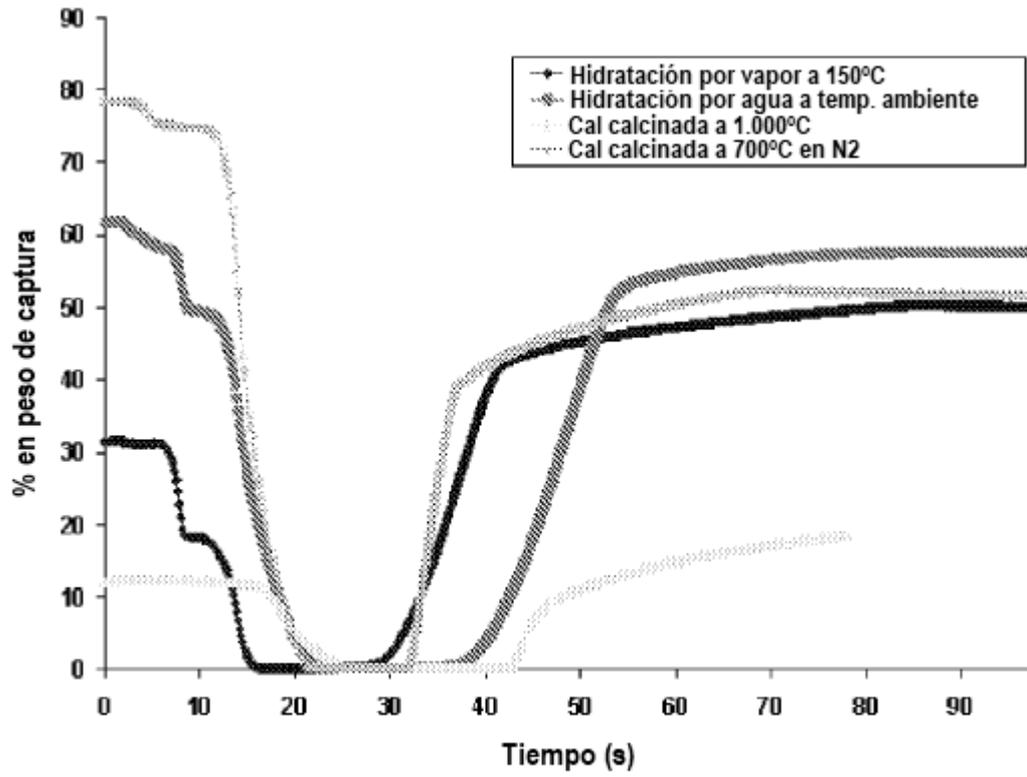


Figura 18

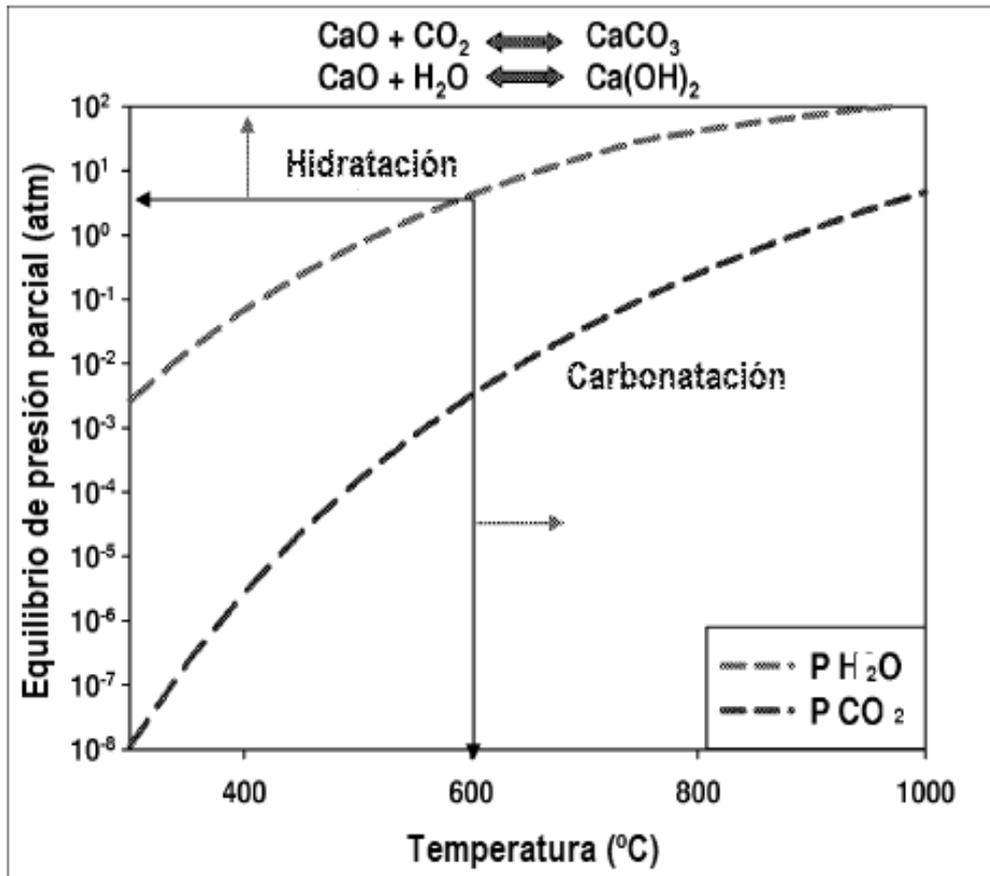


Figura 19

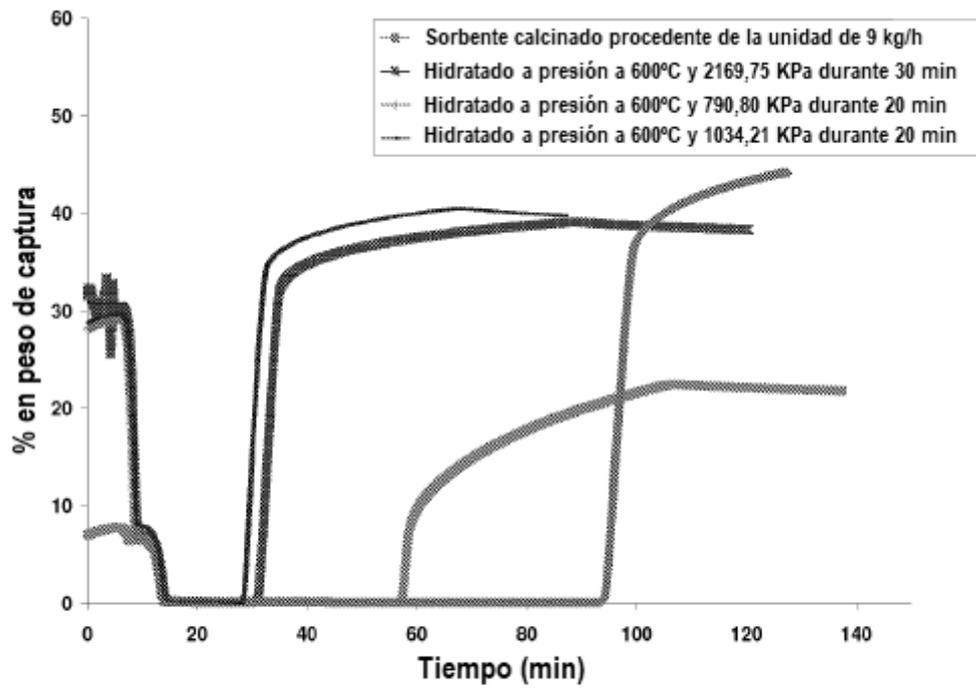


Figura 20

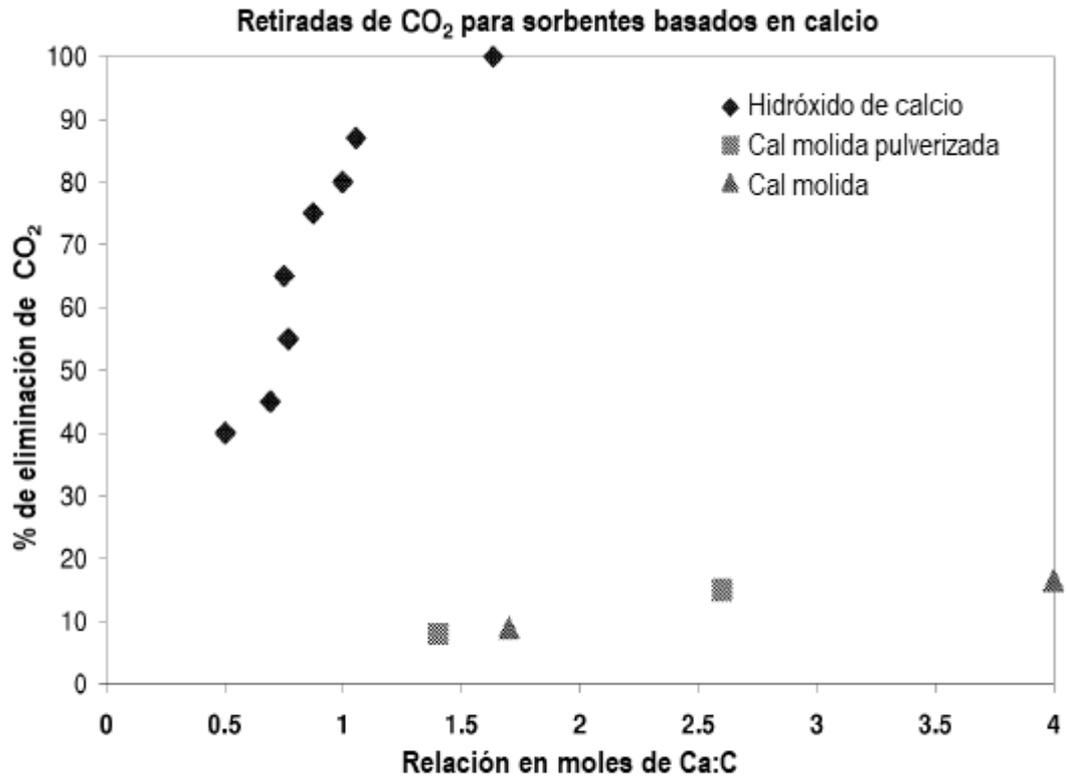


Figura 21

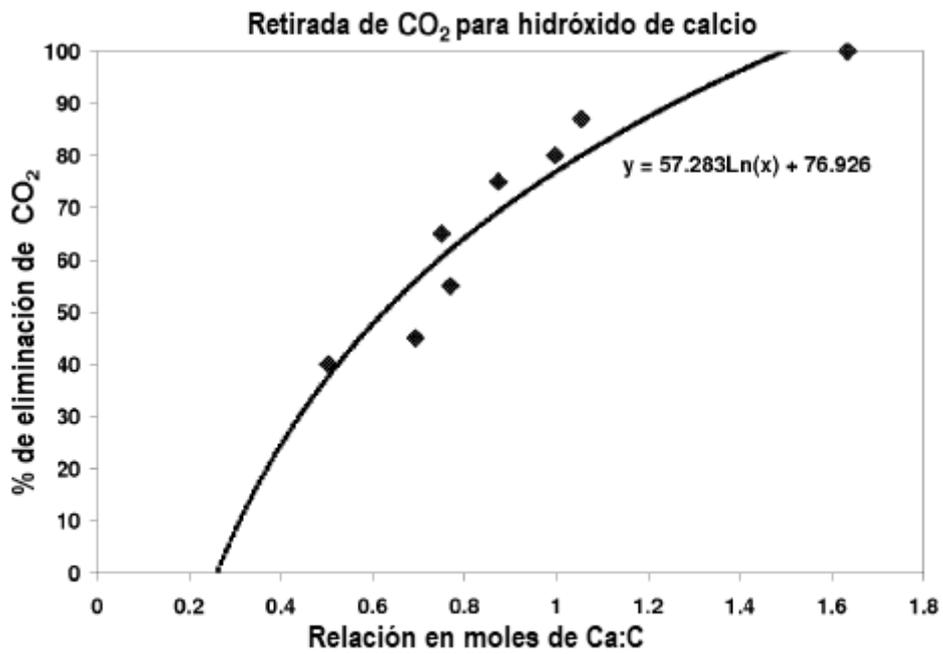


Figura 22

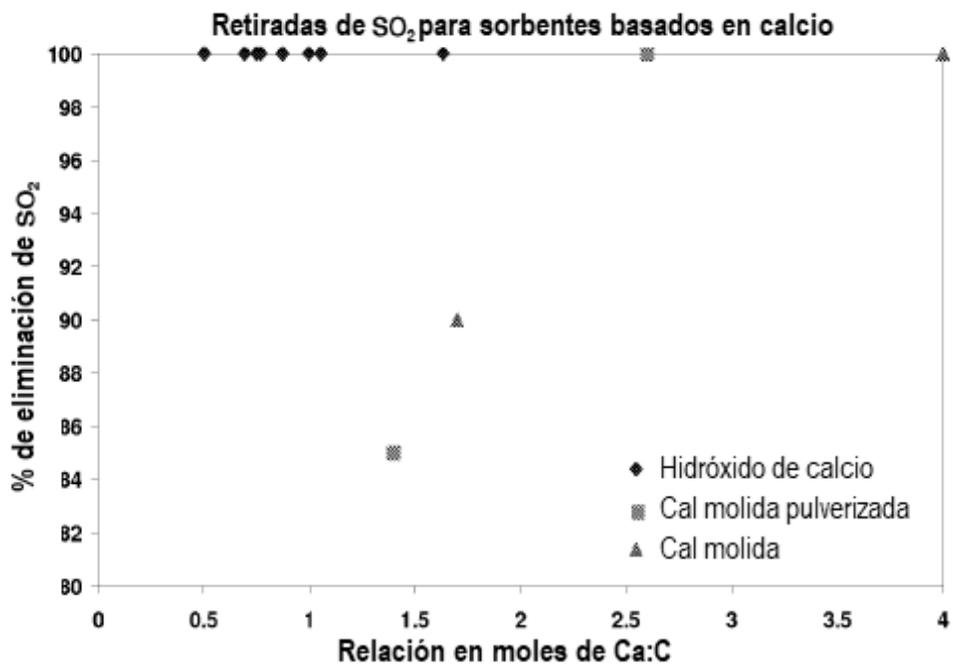


Figura 23

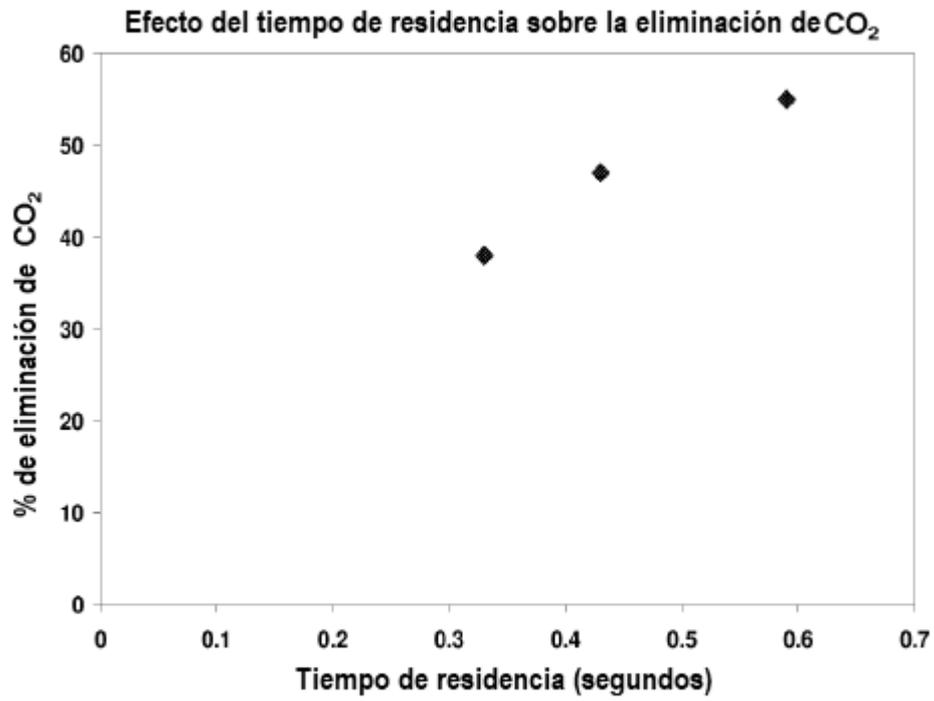


Figura 24

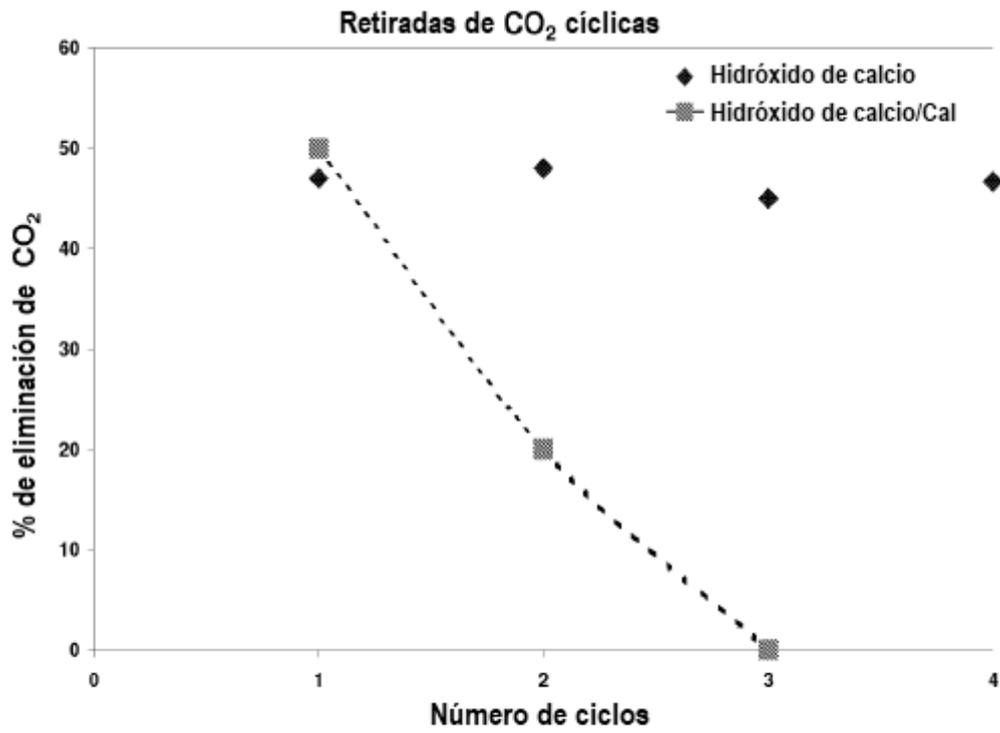


Figura 25

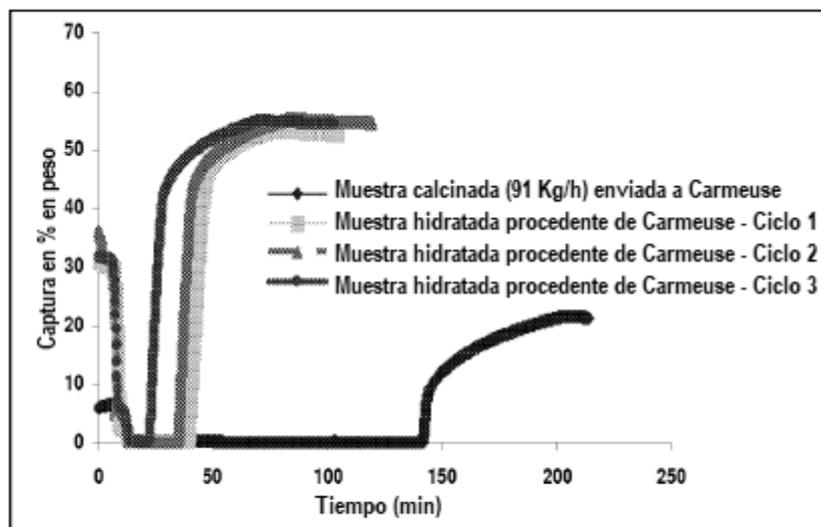


Figura 26