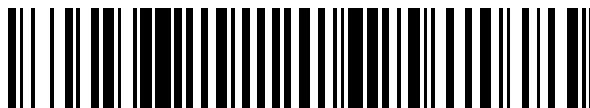


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 294**

21 Número de solicitud: 201131062

51 Int. Cl.:

**B01D 53/83** (2006.01)

**B01D 53/62** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**24.06.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**18.04.2013**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (33.3%)**

**SERRANO, 117**

**28006 MADRID ES;**

**ENDESA GENERACIÓN, S.A. (33.3%) y**

**HULLERAS DEL NORTE, S.A. (33.3%)**

72 Inventor/es:

**ABANADES GARCÍA, Juan Carlos;**

**ARIAS ROZADA, Borja y**

**GRASA ADIEGO, Gemma**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO PARA LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> POR CARBONATACION DE CaO**

57 Resumen:

Dispositivo y procedimiento para la captura de CO<sub>2</sub> por carbonatación de CaO.

La presente invención se encuadra dentro del campo de obtención de energía a partir combustibles carbonosos con captura de dióxido de carbono para su uso o almacenamiento permanente y en concreto se refiere a dispositivos y procedimientos que hacen posible la captura mejorada de CO<sub>2</sub> mediante CaO en procesos de calcinación-carbonatación debido al uso de un recarbonatador donde se pone en contacto a los sólidos parcialmente carbonatados provenientes del carbonatador con CO<sub>2</sub> altamente concentrado; de modo que la fracción de carbonato en los sólidos aumente ligeramente por encima de la capacidad de captura efectiva de CO<sub>2</sub> en el carbonatador y dicho aumento compense la pérdida de capacidad de captura de CO<sub>2</sub> que experimentan dichos sólidos en el siguiente ciclo de calcinación-carbonatación, frenando así el proceso de desactivación en un valor de capacidad de captura de CO<sub>2</sub> del sorbente más alto.

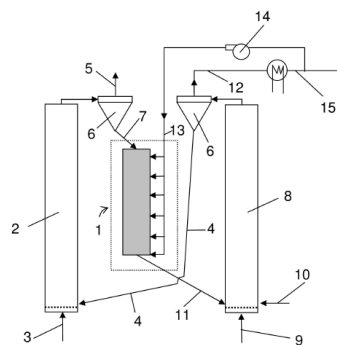


FIG. 3

**DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO PARA LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**  
**POR CARBONATACION DE CaO**

**DESCRIPCIÓN**

5

**OBJETO DE LA INVENCION**

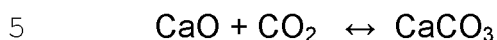
La presente invención se encuadra dentro del campo de obtención de energía a partir combustibles carbonosos con captura de dióxido de carbono para su uso o almacenamiento permanente. En concreto, la presente invención se refiere a dispositivos y procedimientos que hacen posible la captura mejorada de CO<sub>2</sub> mediante CaO en procesos de calcinación-carbonatación (o "calcium looping"). Los dispositivos objeto de invención están caracterizados por un reactor, el recarbonatador, donde se pone en contacto a los sólidos parcialmente carbonatados provenientes del carbonatador con CO<sub>2</sub> altamente concentrado; de modo que la fracción de carbonato en los sólidos aumente ligeramente por encima de la capacidad de captura efectiva de CO<sub>2</sub> en el carbonatador y dicho aumento compense la perdida de capacidad de captura de CO<sub>2</sub> que experimentan dichos sólidos en el siguiente ciclo de calcinación-carbonatación, frenando así el proceso de desactivación en un valor de capacidad de captura de CO<sub>2</sub> del sorbente más alto.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

25

Actualmente, la generación de electricidad a partir de combustibles carbonosos se lleva a cabo fundamentalmente mediante procesos de combustión, que generan importantes cantidades de CO<sub>2</sub>, que es el principal responsable del cambio climático. Por ello se han propuesto en el estado de la técnica diferentes métodos para la captura del CO<sub>2</sub> liberado en estos procesos, entre los que cabe destacar los que se basan

en la reacción reversible de carbonatación-calcinación de CaO y CaCO<sub>3</sub> (también llamados “carbonate looping” o “calcium looping”), por sus ventajas teóricas de bajo coste y baja penalización energética.



Este equilibrio ha sido utilizado con anterioridad en procesos de separación de CO<sub>2</sub>, especialmente en el reformado de hidrocarburos y/o en la producción de H<sub>2</sub>. Por ejemplo, López-Ortiz y Harrison (Hydrogen  
10 production using sorption-enhanced reaction. Ind. Eng. Chem. Res.,40, 5102-5109, 2001) han demostrado experimentalmente la aplicación del equilibrio anterior a la producción de hidrógeno en un único reactor de reformado de metano con vapor de agua en presencia de CaO, y recogen un buen número de patentes y referencias en este campo de separación  
15 de CO<sub>2</sub> en ambientes reductores, que se remontan a 1868.

Shimizu y col.; (Shimizu et al. A twin fluid-bed reactor for removal of CO<sub>2</sub> from combustion processes *Trans IChemE A*, 77, 62-68,1999) publican un procedimiento para la utilización de CaO como absorbente del  
20 CO<sub>2</sub> procedente de gases de combustión, con regeneración mediante calcinación en continuo de CaCO<sub>3</sub>, para obtener una corriente concentrada de CO<sub>2</sub>. El sistema propuesto utiliza como carbonatador y calcinador dos lechos fluidizados interconectados. El calcinador utiliza la oxi-combustión de carbón para suministrar el calor necesario a la etapa  
25 endotérmica de calcinación del CaCO<sub>3</sub> para dar CaO y CO<sub>2</sub>. Este concepto ha sido demostrado con éxito recientemente a escalas de plantas piloto de laboratorio (N. Rodríguez et al. Comparison of experimental results from three dual fluidized bed test facilities capturing CaO with CO<sub>2</sub>, *Energy Procedia*, 4, 393-401, 2011.), con ensayos en los  
30 que se ha capturado más del 90% del CO<sub>2</sub>, y se han alcanzado conversiones de sólidos en el carbonatador muy cercanas a su capacidad

máxima de captura efectiva de  $\text{CO}_2$  en el carbonatador, operando en condiciones de temperaturas, velocidades de gas, flujos de circulación de sólidos, y tiempos de contacto sólido-gas, cercanas a las esperadas a escala industrial.

5

Una importante desventaja de todos los sistemas anteriores de captura de  $\text{CO}_2$  con  $\text{CaO}$  es que el  $\text{CaO}$  muestra una tendencia a la pérdida de capacidad de captura efectiva de  $\text{CO}_2$ ,  $X_N$ , (también llamada “maximum  $\text{CO}_2$  carrying capacity” o “activity”) a medida que avanza el número de ciclos de calcinación-carbonatación,  $N$ . Es sabido que  $X_N$  marca la capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  que se obtiene al finalizar una etapa de carbonatación rápida, ya que la siguiente etapa de carbonatación lenta no tiene aplicaciones prácticas en las condiciones de reacción habituales en un reactor de carbonatación. También es sabido que la tendencia de  $X_N$  a descender a medida que crece  $N$ , es muy acentuada cuando el  $\text{CaO}$  proviene de precursores naturales como la caliza o la dolomita, que son los más atractivos por su bajo coste.

Sin embargo, es también conocido que para valores de  $N$  muy grandes, la capacidad de captura efectiva de  $\text{CO}_2$ ,  $X_N$ , no tiende a cero. Grasa y cols ( $\text{CO}_2$  capture capacity of  $\text{CaO}$  in long series of carbonation/calcination cycles, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 8846-8851, 2006) han demostrado que la caída de  $X_N$  con  $N$  cuando el  $\text{CaO}$  proviene de calizas naturales se frena en un valor de capacidad de captura efectiva de  $\text{CO}_2$  residual, de 0.05-0.1 (mol  $\text{CO}_2$  absorbidos/mol  $\text{CaO}$  en el sorbente). En teoría, es posible explotar estas bajas actividades residuales y operar un sistema de carbonatación-calcinación con flujos de circulación de sólidos suficientemente altos para compensar estas bajas capacidades de captura efectiva de  $\text{CO}_2$  del sorbente. Sin embargo, puesto que existe una diferencia de temperatura entre el carbonatador y el calcinador de unos  $300^\circ\text{C}$  (Shimizu et al, 1999), la demanda de calor

en el calcinador (y por tanto el consumo asociado de energía en la planta de separación de aire que alimenta oxígeno puro a dicho calcinador) aumenta a valores que pueden ser prohibitivos económicamente. Otra alternativa descrita en el estado del arte es la alimentación de altos flujos de caliza fresca al sistema de captura de CO<sub>2</sub>, junto con purgas comparables de material desactivado. Esto soluciona el problema de la actividad media de los sólidos en el sistema, pero conduce a altos requerimientos energéticos y consumos de caliza, que solo son aceptables cuando existe una posibilidad de sinergia con un gran consumidor de CaO, como una industria cementera o similar. Sin embargo, esta sinergia no es siempre posible.

Por tanto, hay un interés en encontrar mejores sorbentes de CO<sub>2</sub> con CaO o en encontrar formas de reactivar a bajo coste el CaO desactivado en cualquier proceso de carbonatación-calcinación. Se han descrito en el estado del arte numerosas propuestas de sorbentes sintéticos que demuestran reducir drásticamente dicha tendencia a la desactivación (ver revisión reciente de EJ Anthony: "Ca looping technology: current status, developments and future directions" Grennhouse Gas Sci and Technology 2011, 1, 36-47). Sin embargo, dichos sorbentes tienden a ser mucho más costosos que las calizas naturales y no suele ser rentable su sustitución, al menos en procesos concebidos para su aplicación a gases de combustión de carbón u otros combustibles con alto contenido en impurezas. De la revisión del estado del arte, se concluye también que el uso de aditivos (por ejemplo sales inorgánicas de Na) tampoco ha generado resultados concluyentes o suficientemente positivos respecto al comportamiento de sorbentes naturales.

Existen en el estado del arte propuestas de reactivación de CaO mediante etapas intermedias de hidratación situadas a continuación de la

etapa de calcinación, formando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que es capaz de recuperar un alto grado de capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  en una etapa posterior de carbonatación. Los principales procesos de hidratación se han revisado recientemente por parte de Smedley et al, que en WO 2009/148334A1  
5 revelan uno de estos procesos de regeneración de  $\text{CaO}$  por hidratación, que pasa por su hidratación y deshidratación a alta temperatura, en presencia de  $\text{CO}_2$ , sin deteriorar las propiedades mecánicas del sorbente. Anthony et al revelaron en WO2005046862 (A1) un método y un aparato para conseguir un alto grado de reactivación del  $\text{CaO}$  proveniente del  
10 calcinador mediante su hidratación y posterior carbonatación (opcional) y posterior segunda calcinación (opcional) antes de su realimentación a un combustor-carbonatador operado a alta presión y con alta presión parcial de  $\text{CO}_2$ .

15 Además, uno de los métodos propuestos en WO2005046862 para alcanzar mayores grados de carbonatación del  $\text{CaO}$ , consiste en aprovechar la alta presión de  $\text{CO}_2$  en la etapa de carbonatación cuando se realiza dicha reacción en la propia combustión a presión del combustible en un lecho fluidizado (PFBC/C). Aunque no se presentan  
20 datos concluyentes, se divulga en esta patente que a las altas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  y temperaturas a las que se produce la carbonatación en el combustor (PFBC/C), se puede promover un mayor grado de carbonatación de  $\text{CaO}$ . Existe información en el estado del arte previo que confirma indirectamente esta tendencia a la mejora en la capacidad  
25 de absorción de  $\text{CO}_2$  por parte de  $\text{CaO}$  cuando se trabaja a altas temperaturas y presiones parciales de  $\text{CO}_2$ : Curran et al (Carbon dioxide-acceptor gasification process: studies of acceptor properties. Adv Chem Ser. 1967;69:141–165) operaron un gasificador de lecho fluidizado donde la carbonatación tiene lugar a alta presión parcial de  $\text{CO}_2$  y  
30 temperaturas, y reportaron curvas de  $X_N$  vs  $N$  con valores de  $X_N$  ligeramente más elevados que los reportados en la literatura en ensayos

realizados en ambientes a presión atmosférica y baja presión parcial de CO<sub>2</sub>. Por tanto, es probable que los procesos que operan con una etapa de carbonatación a presión, vayan a ser capaces de trabajar con capacidades de captura de CO<sub>2</sub> ligeramente mejores a los procesos equivalentes a presión atmosférica. Pero es evidente también que estos procesos a alta presión están mucho menos desarrollados y son de menor interés práctico a día de hoy que los procesos de captura de CO<sub>2</sub> diseñados para gases de combustión provenientes de centrales térmicas convencionales, que operan a presión cercana a la atmosférica y generan gases de combustión diluidos en CO<sub>2</sub>, con presiones parciales de CO<sub>2</sub> de solo 0.05-0.15 atmósferas.

Por último, son relevantes para el objeto de esta invención, trabajos científicos relacionados con el propio mecanismo de la reacción de carbonatación. Arias y cols (An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves. Chem. Eng. Journal, 167, 255-261, 2010,) han mostrado que la aplicación de un modelo de reacción que describe la etapa rápida de carbonatación, la etapa lenta controlada por la difusión y una etapa de transición entre ambas, es capaz de ajustar curvas experimentales,  $X_N$  vs  $N$ , de evolución de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> publicadas por distintos autores, obtenidas en condiciones muy diversas de reacción de carbonatación. Como ejemplo, este ajuste incluye los datos de Baker (R. Barker, Reversibility of the reaction  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ , J. Appl. Chem. Biotechnol., 23, 733-742, 1973), que demostraron que la caída de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> con el número de ciclos carbonatación calcinación se frena casi completamente cuando el proceso de carbonatación se extiende a tiempos muy largos (24 horas en CO<sub>2</sub> puro a 866 °C). No son conocidos procesos que puedan hacer uso de estos tiempos tan largos de contacto gas-sólido, pero el fundamento de esta invención se basa principalmente en la aplicación práctica de esta última parte del estado del arte.

A la vista de todo lo expuesto, sigue existiendo la necesidad en el estado de la técnica de proporcionar un dispositivo y un método alternativo para frenar la desactivación del CaO utilizado en procesos de captura de CO<sub>2</sub> por calcinación-carbonatación, y poder operar así dichos procesos en condiciones más favorables desde un punto de vista energético y económico.

### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención se refiere a un dispositivo para la captura de CO<sub>2</sub> por carbonatación de CaO que comprende:

- un reactor carbonatador que comprende un conducto de entrada para la alimentación de una corriente de gases de combustión y otro conducto de entrada para la alimentación de una corriente de sólidos rica en CaO que proviene de un reactor calcinador, y
- un reactor calcinador que comprende un conducto de entrada por donde entra una corriente de sólidos con CaCO<sub>3</sub>, que son calcinados en una corriente de sólidos rica en CaO y una corriente de gases concentrada en CO<sub>2</sub>,

donde se incluye un reactor recarbonatador que comprende:

- un conducto de entrada para la alimentación de una corriente de sólidos parcialmente carbonatados provenientes del reactor carbonatador,
- otro conducto de entrada para la alimentación de un flujo de CO<sub>2</sub> concentrado proveniente del reactor calcinador, de manera que la fracción de carbonato en los sólidos parcialmente carbonatados aumenta por encima de la capacidad de captura efectiva de CO<sub>2</sub> de los sólidos en el reactor carbonatador, y
- un conducto de salida para la alimentación de la corriente de sólidos recarbonatados, del reactor recarbonatador al reactor calcinador.

El calcinador comprende además otros conductos de entrada para la entrada de un combustible y una mezcla comburente rica en  $O_2$ - $CO_2$  para calcinar los sólidos recarbonatados provenientes del reactor recarbonatador y generar un flujo concentrado de  $CO_2$ .

5

El reactor recarbonatador puede implementarse también en otros sistemas relacionados con procesos de calcinación-carbonatación, como los que se aplican a la producción de hidrógeno a partir de gas natural u otros hidrocarburos mediante procesos de reformado con vapor  
10 mejorados con la presencia de  $CaO$  ("sorption enhanced reforming"), procesos de gasificación de carbón o biomasa en presencia de  $CaO$  o procesos de combustión de biomasa con captura "in situ" de  $CaO$ .

El reactor recarbonatador comprende al menos un reactor de lecho  
15 móvil o de lecho fluidizado, que puede ser de tipo burbujeante o circulante, o bien comprender un conjunto de lechos fluidizados en serie respecto al flujo de sólidos parcialmente carbonatados.

La invención tiene por objeto también el procedimiento para la  
20 captura de  $CO_2$  por carbonatación de  $CaO$  que comprende las etapas de:

- carbonatación de una corriente de sólidos rica en  $CaO$  que captura el  $CO_2$  contenido en una corriente de gases de combustión para formar una corriente de sólidos parcialmente carbonatados,

- calcinación de una corriente de sólidos con  $CaCO_3$  mediante la  
25 quema de un combustible en presencia de una mezcla de  $O_2/CO_2$

donde se introduce una etapa de recarbonatación entre la etapa de carbonatación y la etapa de calcinación donde se ponen en contacto la corriente de sólidos parcialmente carbonatados obtenidos en la etapa de carbonatación con un flujo de  $CO_2$  concentrado obtenido en la etapa de  
30 calcinación para obtener una corriente de sólidos recarbonatados con una fracción de carbonato por encima de la capacidad de captura efectiva de

CO<sub>2</sub> de los sólidos en el reactor carbonatador.

## DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5            Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado  
10 lo siguiente:

**Figura 1:** muestra una gráfica en la que se representan la evolución con el tiempo de la conversión de CaO a CaCO<sub>3</sub>, X, (o fracción molar de carbonato) en dos ensayos cinéticos llevados a cabo en termobalanza,  
15 para partículas con un número de ciclos de calcinación-carbonatación de 15 y 105. Estos ensayos cinéticos comprenden una primera etapa de carbonatación durante 300 segundos, con una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 0.1 atmósferas a 650°C, seguida por una etapa de recarbonatación durante 180 segundos adicionales con una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 1 atmósfera a  
20 800 °C. La caliza precursora de CaO tiene más de un 98% de CaCO<sub>3</sub> y un diámetro de 0.063-0.200 mm en ambas gráficas.

**Figura 2:** muestra una gráfica en la que se representan la evolución de la capacidad de captura efectiva de CO<sub>2</sub>, X<sub>N</sub>, frente al número de ciclos calcinacion-carbonatación en dos ensayos de termobalanza. Uno  
25 corresponde a un ensayo típico, con resultados idénticos a otros descritos en el estado del arte, donde la etapa de carbonatación dura 5 minutos, con una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 0.1 atmósferas a 650°C. El otro corresponde a un ensayo con las mismas condiciones de carbonatación y calcinación  
30 que el anterior, pero donde se realiza una etapa adicional de recarbonatación durante tres minutos con una presión parcial de CO<sub>2</sub> de 1

atmósfera a 800°C entre la etapa de carbonatación y de calcinación. Caliza y tamaño de partícula como en Figura 1.

**Figura 3:** muestra un esquema del dispositivo objeto de invención, que comprende un recarbonatador de lecho móvil integrado en un esquema de procedimiento de captura de CO<sub>2</sub> de gases de combustión de carbón.

**Figura 4:** muestra otro esquema del dispositivo objeto de invención, que comprende un recarbonatador de lecho fluidizado integrado en un esquema de procedimiento de captura de CO<sub>2</sub> de gases de combustión de carbón.

### REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

Los fundamentos de operación de los dispositivos de la invención se ilustran en las gráficas de las Figura 1 y 2, que incluyen, tal y como se muestra en la Figura 1, un ejemplo de curva experimental de la evolución temporal de la conversión molar de CaO a CaCO<sub>3</sub> durante un ensayo típico en termobalanza en condiciones cercanas a las existentes en un reactor de carbonatación como los descritos en el estado del arte para la captura de CO<sub>2</sub> de gases de combustión. En esta Figura 1 se aprecian dos tramos de reacción bien conocidos en el estado del arte sobre la reacción de carbonatación C: un primer periodo de reacción de carbonatación rápida, que en este ejemplo transcurre en los primeros 60 segundos, donde se alcanzan unas conversiones  $X_N$ , de aproximadamente  $X_{15}=0.27$  y  $X_{105}=0.18$  (moles de CaCO<sub>3</sub> formados/mol de CaO total) respectivamente, seguido de un periodo de reacción lento controlado por la difusión de CO<sub>2</sub> a través de la capa de CaCO<sub>3</sub> formado sobre la superficie interna de CaO, siendo el ciclo 15 el mostrado en puntos rellenos y el ciclo 105 el mostrado en puntos huecos. Es también conocido en el estado del arte que el único tramo útil

para la captura de  $\text{CO}_2$  de los gases de combustión a presión atmosférica donde este gas se encuentra diluido, mediante la carbonatación de  $\text{CaO}$  puesto en contacto con dichos gases, es el tramo de reacción rápida. Por tanto,  $X_N$  define la capacidad de captura efectiva de  $\text{CO}_2$  de una partícula de  $\text{CaO}$  en el carbonatador.

Como puede verse también en la Figura 1, la investigación realizada sobre el mecanismo de carbonatación revela que cuando se cambian las condiciones de carbonatación hacia condiciones de mayor temperatura ( $800^\circ\text{C}$ ) y presión parcial de  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$  puro a 1 atm), que denominaremos etapa de recarbonatación RC, la conversión de carbonatación evoluciona por encima de la llamada capacidad de captura efectiva de  $\text{CO}_2$ ,  $X_N$ , ganando el material una pequeña conversión adicional,  $\Delta X^{\text{carb}}$ . Esto coincide cualitativamente con observaciones similares descritas en el estado del arte, aunque es importante destacar aquí que, como se observa en estos ejemplos, el proceso de recarbonatación producido en estas nuevas condiciones de carbonatación, y que origina un aumento de conversión,  $\Delta X^{\text{carb}}$ , se produce en tiempos relativamente cortos de reacción.

Por otra parte, como ya se ha discutido anteriormente, es conocido que a medida que aumenta el número de ciclos de calcinación-carbonatación,  $N$ , disminuye el valor de la capacidad de captura efectiva de  $\text{CO}_2$ ,  $X_N$ . Esto se observa comparando los dos ciclos, 15 y 105, del ejemplo de la Figura 1. Para ilustrar este efecto para un mayor número de ciclos, en la Figura 2 se muestra un ejemplo de la evolución de  $X_N$  con el número de ciclos en la caliza utilizada en el ejemplo, que presenta más de un 98% de  $\text{CaCO}_3$  y un diámetro de 0.063-0.200 mm y que tiene un comportamiento similar a muchas otras reportadas en el estado del arte. En esta Figura 2 se representa también la evolución de  $X_N$  con el número de ciclos en la caliza utilizada en el ejemplo cuando se lleva a cabo una etapa

adicional de recarbonatación como las indicadas en la Figura 1, justo después de una etapa de carbonatación y justo antes de una la etapa de calcinación en cada ciclo. Es posible observar en esta figura del ejemplo, que la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> del sorbente ha mejorado  
5 sustancialmente gracias a la inclusión en cada ciclo de una nueva etapa de recarbonatación. A pesar del modesto valor de conversión adicional,  $\Delta X^{\text{carb}}$ , alcanzado en cada ciclo tras la recarbonatación, se consiguen mejoras en la capacidad de captura efectiva de CO<sub>2</sub>,  $X_N$ , de más de 0.1 puntos netos de conversión después de 100 ciclos.

Por tanto, el fundamento teórico de la presente invención consiste en forzar una pequeña recarbonatación del CaO por encima de su capacidad de captura efectiva de CO<sub>2</sub>,  $X_N$ , en una magnitud igual a la pérdida de capacidad de captura efectiva de CO<sub>2</sub> que dicho sorbente está a punto de  
15 experimentar en el siguiente ciclo de calcinación y carbonatación. En condiciones ideales de reacción y reversibilidad, atendiendo ahora como ejemplo al caso del ciclo 105 en las Figuras 1 y 2, es posible demostrar que una recarbonatación de solo unos 0.005 puntos de conversión,  $\Delta X^{\text{carb}}$ , por encima de la capacidad de captura efectiva de CO<sub>2</sub>,  $X_{105}=0.18$ , de ese  
20 ciclo, sería suficiente para compensar la pérdida de actividad que el CaO va a experimentar en su siguiente ciclo de calcinación-carbonatación ( $X_{106}$ ). Por tanto, y en teoría, la reacción de recarbonatación introducida entre cada etapa de carbonatación y calcinación, tal y como se muestra en la curva de puntos rellenos de la Figura 2, tendría el efecto de frenar la caída  
25 de capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en el CaO en un valor estable de conversión de 0.18, muy favorable respecto al valor típico de actividad residual de este sorbente, que se sitúa entorno a 0.07 como indica la tendencia de la curva de puntos huecos de la Figura 2.

30 En la práctica, por desviaciones naturales de un modelo homogéneo ideal de carbonatación, para conseguir la estabilidad deseada en la

capacidad de captura efectiva de CO<sub>2</sub>, es necesario trabajar con valores de  $\Delta X^{\text{carb}}$  superiores al teórico mínimo. En el ejemplo ilustrativo de la Figura 2 y con la caliza elegida de ejemplo, se ha observado que el incremento en la fracción de carbonato en la etapa de recarbonatación se encuentra en el intervalo 0.02-0.04 mol CaCO<sub>3</sub>/mol Ca, y la capacidad de captura efectiva de CO<sub>2</sub> del sorbente se mantiene entre 0.15 y 0.20 mol CaCO<sub>3</sub>/mol Ca. La Figura 1 indica que esto sería posible manteniendo el sorbente en un ambiente de CO<sub>2</sub> puro a 800°C durante unos 60 segundos.

Es importante destacar que se puede diseñar el recarbonatador para trabajar con unas condiciones de operación diferentes a las del ejemplo mostrado en las Figuras 1 y 2, de manera que se alcancen diferentes conversiones de recarbonatación  $\Delta X^{\text{carb}}$  y con ello mantener la capacidad de captura efectiva de CO<sub>2</sub> del sorbente en un valor diferente al usado en las Figuras 1 y 2. Como se ilustra en el ejemplo de la Figura 1, la elección de tiempos de residencia de sólidos en el carbonatador muy inferiores a 50 s, buscando tamaños pequeños del recarbonatador, no aprovecha suficientemente las ventajas de la etapa de recarbonatación. La elección de tiempos de residencia muy superiores a 200 s, puede llevar a grandes tamaños del reactor de recarbonatación, sin grandes mejoras en el valor de  $\Delta X^{\text{carb}}$ . Los resultados de la Figura 1 y 2 indican unos valores razonables de capacidad de captura efectiva de CO<sub>2</sub> del sorbente en un sistema de captura entorno a 0.15 y 0.20, alcanzables con tiempos de residencia de sólidos en el recarbonatador entre 50-200 s, temperaturas entre 650°-850 °C en el recarbonatador operando en atmósfera rica en CO<sub>2</sub>.

Como se ha mostrado, los tiempos de contacto entre CaO parcialmente carbonatado y CO<sub>2</sub> durante la recarbonatación son suficientemente cortos para plantear condiciones de diseño y operación de un nuevo dispositivo para la captura mejorada de CO<sub>2</sub> mediante CaO objeto de la presente invención, como se ilustra en la Figura 3, que intenta

explotar los beneficios descritos cuando se introduce una etapa de recarbonatación mediante un recarbonatador entre cada etapa de carbonatación y calcinación.

5 El dispositivo reactor recarbonatador (1) objeto de invención y mostrado en las Figuras 3 y 4 se ha integrado en un sistema de captura de  $\text{CO}_2$  de gases de combustión mediante calcinación-carbonatación (o “postcombustion carbonate looping” o “postcombustion calcium looping”) que forma parte del estado del arte. Dicho sistema de captura de  $\text{CO}_2$   
10 incorpora un reactor carbonatador (2) de lecho fluidizado circulante que captura el  $\text{CO}_2$  contenido en la corriente de gases de combustión (3), que opera a temperaturas cercanas a  $650^\circ\text{C}$ , se alimenta de una corriente de sólidos rica en  $\text{CaO}$  (4), y que genera una corriente de gases descarbonatados (5), que se separan en un ciclón (6) de una corriente de  
15 sólidos parcialmente carbonatados (7), que constituye la alimentación al reactor recarbonatador (1). La corriente de sólidos rica en  $\text{CaO}$  (4), es decir, de sólidos calcinados, proviene de un reactor calcinador (8) de lecho fluidizado circulante que opera a temperaturas normalmente por encima de  $900^\circ\text{C}$  y que quema combustible (9), con una mezcla de  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  (10) para  
20 calcinar la corriente de sólidos recarbonatados (11) proveniente de la salida del reactor recarbonatador (1) y generar una corriente de gases concentrada en  $\text{CO}_2$  (12), que se separa de la corriente de sólidos rica en  $\text{CaO}$  (4) en otro ciclón (6).

25 En la Figura 3, el reactor recarbonatador (1) es un lecho móvil vertical con alimentación de flujo de  $\text{CO}_2$  concentrado (13) a distintas alturas. Dicha alimentación puede distribuirse axialmente en lo que se refiere a localización de los puntos de inyección y al caudal de  $\text{CO}_2$ , intentando adaptar el  $\text{CO}_2$  inyectado por unidad de longitud al consumo  
30 esperado en la reacción de carbonatación y recarbonatación de los sólidos parcialmente carbonatados (7) que entran en el reactor

recarbonatador (1). En una realización preferente, la alimentación de flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13) se realiza reciclando con una soplante (14) o similar una parte del flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (15) que es enfriado en una etapa de enfriamiento y purificación de la corriente de gases concentrada en CO<sub>2</sub> (12).

Puesto que la reacción de recarbonatación es exotérmica, y el reactor recarbonatador (1) opera en condiciones adiabáticas, dependiendo de la temperatura inicial de la corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7) que proviene del reactor carbonatador (2) y de la temperatura del flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13) alimentado al reactor recarbonatador (1), que puede ser introducido a temperatura ambiente o precalentado, la temperatura de recarbonatación está entre 650° y 850° C y la duración de esta etapa está entre 50 y 200 segundos.

El flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13) que se alimenta a distintas alturas del reactor recarbonatador (1), consigue recarbonatar progresivamente la corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7) hasta valores de conversión de carbonatación ligeramente por encima de la capacidad de captura efectiva CO<sub>2</sub> de los sólidos al finalizar la etapa de carbonatación que tiene lugar en el reactor carbonatador (2). Como el reactor recarbonatador (1) emite una corriente de sólidos recarbonatados (11) que se alimenta al reactor calcinador (8) para su regeneración en una corriente de gases concentrada en CO<sub>2</sub> (12) y una corriente de sólidos rica en CaO (4), parte de la corriente de gases concentrada en CO<sub>2</sub> (12) generada en el reactor calcinador (8) se recicla una vez enfriada y acondicionada al reactor recarbonatador (1), por lo que este procedimiento particular de la Figura 3 se caracteriza también porque el flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13) se alimenta a temperatura inferior a la temperatura de salida de la corriente de sólidos recarbonatados (11) del reactor recarbonatador (1).

La recarbonatación adicional de la corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7) en el reactor recarbonatador (1) compensa la pérdida de capacidad de captura efectiva de  $\text{CO}_2$  que van a experimentar los sólidos durante su calcinación en el reactor calcinador (8) y posterior carbonatación en el reactor carbonatador (2), manteniendo por tanto la capacidad de captura efectiva de  $\text{CO}_2$  de los sólidos parcialmente carbonatados (7) en el reactor carbonatador (2) en un valor superior al que se obtendría con un sistema de reactor carbonatador (2)-calcinador (8) sin reactor recarbonatador (1). Esto permite también una mayor velocidad de reacción de los sólidos en el reactor carbonatador (2), lo que lleva a mayores eficacias de captura de  $\text{CO}_2$  en dicho reactor carbonatador (2) y mayores grados de carbonatación de los sólidos que abandonan el reactor carbonatador (2). Esto reduce el flujo de sólidos entre el reactor carbonatador (2) y el reactor calcinador (8) y por tanto los requerimientos de calor en la etapa que transcurre en el reactor calcinador (8). En general, la inclusión del reactor recarbonatador (1) a cualquiera de los procesos descritos en el estado del arte de la captura de  $\text{CO}_2$  por carbonatación o “carbonate looping” o “calcium looping” descritos en el estado del arte, tiene los mismos beneficios que otros procesos de reactivación del sorbente o de uso de sorbentes sintéticos con mayores capacidades de captura efectiva de  $\text{CO}_2$ , o supone un ahorro en las necesidades de alimentación de sorbente fresco al sistema para mantener una cierta capacidad de captura efectiva de  $\text{CO}_2$  fijada en el diseño. Pero frente a dichos procesos, hay que destacar las siguientes ventajas adicionales:

- La reacción de recarbonatación en el reactor recarbonatador (1) es exotérmica y se produce a temperaturas iguales o superiores a las existentes en el reactor carbonatador (2). Por tanto no hay penalizaciones energéticas relevantes asociadas al enfriamiento de esta corriente de sólidos para su reactivación (como es el caso, por ejemplo, en procesos propuestos en el estado del arte

para la reactivación de CaO haciendo uso de la reacción de CaO con H<sub>2</sub>O para formar Ca(OH)<sub>2</sub>, que suelen operar a temperaturas inferiores a 500°C).

5                   - Puesto que se opera en condiciones adiabáticas, la demanda de calor adicional asociada a la calcinación del CaCO<sub>3</sub> recarbonatado en el reactor recarbonatador (1) debe ser próxima al calor desprendido en el propio proceso de recarbonatación en el reactor recarbonatador (1). Por tanto no hay tampoco  
10 penalizaciones energéticas relevantes asociadas a la calcinación de la corriente de sólidos recarbonatados (11) adicional formado en el reactor recarbonatador (1).

                  - No hay consumo de reactivos (como en procesos de reactivación con vapor o como en procesos  
15 que requieren soportes sintéticos o aglomerantes para el CaO) diferentes a los materiales y corrientes gaseosas ya disponibles en el proceso.

                  - El consumo de CO<sub>2</sub> en el reactor recarbonatador (1) es solo una pequeña fracción del CO<sub>2</sub>  
20 contenido en la corriente de gases de combustión (3) capturado en el reactor carbonatador (2) o de la corriente de gases concentrada en CO<sub>2</sub> (12) generada en el reactor calcinador (8).

25           En otras realizaciones se consideran metodologías de diseño de reactores de lecho móvil y los dispositivos auxiliares para fijar una alimentación de CO<sub>2</sub> al reactor recarbonatador (1) en las condiciones adecuadas de presión y temperatura, teniendo en cuenta la disponibilidad de CO<sub>2</sub> a alta temperatura en la corriente de gases concentrada en CO<sub>2</sub>  
30 (12) que abandona el reactor calcinador (8) de la Figura 4 y en la corriente gases concentrada en CO<sub>2</sub> (12) a baja temperatura de la que se extrae el

flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13) que alimenta al reactor recarbonatador (1) en el ejemplo de la Figura 3. También se puede incluir una etapa de intercambio de calor (no incluida en la figura por simplicidad) para el flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13), utilizando calor de la corriente de sólidos rica en CaO (4) o similar. El CO<sub>2</sub> desaparece progresivamente de la fase gas del flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13), lo que hace recomendable la alimentación en diversos puntos a lo largo de la altura del reactor recarbonatador (1), minimizando así además los requerimientos de presión de bombeo de la soplante (14) de CO<sub>2</sub> al reactor recarbonatador (1).

En otra realización particular mostrada en la Figura 4, el reactor recarbonatador (1) es un lecho fluidizado burbujeante con el caudal del flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13) entrando por un conducto de entrada que se encuentra dispuesto en la parte inferior del lecho al que fluidiza. Puede haber un gas auxiliar, preferiblemente vapor de agua, en la fluidización de este lecho de sólidos, que puede tener además efectos positivos en la aceleración de la reacción de recarbonatación.

En el ejemplo de dispositivo y procedimiento de la Figura 4 el reactor recarbonatador (1) comprende un reactor de lecho fluidizado burbujeante operado en condiciones adiabáticas alimentado por la corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7), que avanzan hacia la salida reaccionando con el flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13) que se alimenta al reactor recarbonatador (1) en cantidad suficiente para fluidizar la corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7), y donde se produce la recarbonatación progresiva de dicha corriente de sólidos. Este recarbonatador puede operar, tal y como se ilustra en la Figura 4, como una "loop seal" ó rama de sellado de sólidos de gran tamaño para dotar de tiempo de residencia suficiente a los sólidos o como un lecho fluidizado auxiliar, como los que se usan para la extracción de calor en el estado del arte de calderas de combustión de lecho fluidizado circulante. El reactor

recarbonatador (1) puede acomodar dispositivos que forman parte del estado del arte para distribuir el  $\text{CO}_2$  de modo que los sólidos se dirijan preferentemente desde el punto de entrada hacia el punto de descarga de sólidos, homogeneizando así el tiempo de contacto de los sólidos con el gas rico en  $\text{CO}_2$ . El reactor recarbonatador (1) emite una corriente de sólidos recarbonatados (11) que se alimenta al reactor calcinador (8) para su regeneración como corriente de sólidos rica en  $\text{CaO}$  (4) y corriente de gases concentrada en  $\text{CO}_2$  (12). Parte de la corriente de gases concentrada en  $\text{CO}_2$  (15) generada en el reactor calcinador (8) se recicla al reactor recarbonatador (1) como flujo de  $\text{CO}_2$  concentrado (13).

En otra realización particular, el reactor recarbonatador (1) es un conjunto de lechos fluidizados en serie respecto a la corriente de sólidos recarbonatados (11). Al lecho situado a más altura, se alimenta la corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7), que reaccionan con una parte del flujo de  $\text{CO}_2$  concentrado (13) proveniente de la etapa de calcinación. La corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7) se recarbonatan en esta etapa y aumentan su temperatura debido al calor liberado durante la recarbonatación y descienden tras un cierto tiempo de contacto hacia etapas inferiores, donde se repite el proceso entrando en contacto con nuevas fracciones de gas del flujo de  $\text{CO}_2$  concentrado (13). Este tipo de dispositivos o similares, donde se produce un íntimo contacto gas-sólido y un efectivo intercambio de calor entre gases y sólidos, son parte del estado del arte en otros procesos de la industria química y cementera (por ejemplo, proceso Dorr-Oliver). Como es el caso en dichos procesos, lo que se busca en esta configuración es conseguir un tiempo de contacto sólido-gas suficientemente alto minimizando la altura de lecho si se compara con la opción de un único lecho fluidizado y más cercano a la ideal entre dos fluidos intercambiando calor a contracorriente. Para el caso del dispositivo objeto de esta invención, es evidente la mayor complejidad mecánica de estos sistemas respecto a las configuraciones de las Figuras

3 y 4; pero esta mayor complejidad y coste puede verse compensada por el mayor grado de carbonatación de la corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7) y por el mayor grado de precalentamiento de la corriente de sólidos recarbonatados (11).

5

Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

### EJEMPLO

10 Se realiza a continuación un ejercicio de diseño del dispositivo de la invención al que se le ha asignado la referencia (1) en la Figura 3, planteando el uso de dicho dispositivo en un ejemplo de aplicación a un sistema de captura de CO<sub>2</sub> de gases de combustión de carbón. En lo que se refiere a las partículas de CaO circulando en el sistema, supongamos  
15 una capacidad efectiva de captura de CO<sub>2</sub> de 0.18 (ver Figura 1 y 2). Supongamos una conversión de dichas partículas a la salida del carbonatador (1) (0.17 para este ejemplo) cercana a su capacidad efectiva de captura (0.18). De acuerdo a la discusión realizada anteriormente y adoptando como ejemplo las condiciones elegidas en las Figuras 1 y 2, es  
20 necesario diseñar el reactor recarbonatador (1) para conseguir una conversión final a la salida del reactor recarbonatador (1) de al menos 0.21 ( $\Delta X^{\text{carb}} = 0.03$ ). Esto requiere tiempos de contacto entre los sólidos y el CO<sub>2</sub> que se alimenta al carbonatador (1) mayores de 60 segundos. Anticipando ineficiencias en el proceso de reacción y/o un cierto factor de seguridad  
25 para alcanzar una conversión de 0.21, nos permite elegir un tiempo de residencia de los sólidos en el reactor recarbonatador (1) de 100 segundos.

Para ilustrar la aplicación del dispositivo a un caso concreto, supongamos que la corriente de gases de combustión (3) proviene de una  
30 central térmica de carbón de unos 1000 MW de potencia y transporta 2 Kmol CO<sub>2</sub>/s. Supongamos también, por simplicidad, que la corriente de

sólidos rica en CaO (4) que llega al reactor carbonatador (2) encargada de capturar un 90% de dicho flujo de CO<sub>2</sub>, esta constituida solo por CaO. Esto fija la corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7) en 11 Kmol Ca/s o lo que es lo mismo 710 kg/s de sólidos parcialmente carbonatados. En condiciones de lecho móvil, esto supone que el reactor recarbonatador (1) debe acomodar 72000 kg de sólidos, que suponiendo una densidad media de lecho (bulk) de 800 kg/m<sup>3</sup> supone aproximadamente 90 m<sup>3</sup> de reactor recarbonatador (1). Si suponemos una altura de 10 m de reactor recarbonatador (1), resulta una superficie transversal de 9 m<sup>2</sup>, que se compara favorablemente con los 200 m<sup>2</sup> que son necesarios en el reactor carbonatador (2) de lecho circulante usado para la absorción de CO<sub>2</sub> (suponiendo un flujo molar de CO<sub>2</sub> típico en estos reactores de 8-10 mol CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>s)

El consumo de flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13) en el reactor recarbonatador (1) descrito en este ejemplo, sería de 20 kg/s, lo que supone un 3 % del CO<sub>2</sub> total que abandona el reactor calcinador (8) a través de la corriente de gases concentrada en CO<sub>2</sub> (12). El flujo de CO<sub>2</sub> del reactor calcinador (8), de 600 Kg/s, se ha calculado operando en condiciones adiabáticas quemando combustible (9) con una mezcla de O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (10) en condiciones habituales (25% O<sub>2</sub>) y teniendo en cuenta que se ha demostrado en el estado del arte que dicho reactor calcinador (8) suele tener una potencia comparable a la de la central térmica de la que provienen los gases de combustión (3), es decir, 1000 MW. Respecto al flujo de CO<sub>2</sub> capturado de la corriente de gases de combustión (3), en el reactor carbonatador (2) y el producido por la combustión del combustible (9) en el reactor calcinador (8), el flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13) supone menos del 10%.

A partir del flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13), y asumiendo una velocidad máxima del gas de 0.03 m/s (en condiciones normales) en los puntos de

inyección de  $\text{CO}_2$  en el reactor recarbonatador (1), se puede estimar que el número de puntos de inyección necesarios en el reactor recarbonatador (1) es de aproximadamente 40. Sin embargo, las cinéticas de reacción son lentas en la mayor parte del reactor recarbonatador (1) excepto en el tramo  
5 de carbonatación completa de los sólidos hasta a su capacidad de captura efectiva de  $\text{CO}_2$ ,  $X_N$ , (de 0.17 a 0.18 en el ejemplo), que puede hacerse mediante un mayor aporte de  $\text{CO}_2$  en la parte superior del reactor recarbonatador (1). En el resto del reactor recarbonatador (1), la inyección de  $\text{CO}_2$  puede diseñarse para permitir la desaparición completa del  $\text{CO}_2$   
10 inyectado en un punto cercano de la llegada de los sólidos al punto siguiente, minimizando así flujos de  $\text{CO}_2$  y pérdidas de presión en la etapa necesaria de bombeo de  $\text{CO}_2$  al reactor recarbonatador (1).

Puesto que la reacción de carbonatación que tiene lugar en el reactor  
15 recarbonatador (1) es exotérmica, puede demostrarse con un balance de calor que incluso la alimentación de  $\text{CO}_2$  en el flujo de  $\text{CO}_2$  concentrado (13) a temperatura ambiente supone un calentamiento de  $65^\circ\text{C}$  de la corriente de sólidos recarbonatados (11) resultante del reactor recarbonatador (1) (suponiendo una capacidad calorífica media de los  
20 gases de  $850 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$  y los sólidos de  $1000 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$ ). Dicha corriente de sólidos recarbonatados (11) se dirigen finalmente al reactor calcinador (8), que opera a temperaturas superiores a  $900^\circ\text{C}$  para permitir la calcinación de sólidos recarbonatados (11) en una corriente de sólidos rica en  $\text{CaO}$  (4) y corrientes de gases concentrada en  $\text{CO}_2$  (12) que pueden sufrir una o  
25 varias etapas de enfriamiento, condensación de vapor y acondicionamiento, parte del estado del arte, antes de su reciclo al reactor recarbonatador (1).

En otras realizaciones los sólidos que circulan entre el reactor  
30 carbonatador (2) y el reactor calcinador (8) tienen además otros componentes calcáreos inactivos (como  $\text{CaSO}_4$ ) y otros componentes no

calcáreos (como cenizas).

Puede diseñarse un ejemplo similar al anterior, donde el reactor recarbonatador (1) es un lecho fluidizado burbujeante (Figura 4). En este ejemplo, se intenta minimizar el volumen del reactor recarbonatador buscando condiciones que resulten en una capacidad efectiva de captura de CO<sub>2</sub> de 0.15, ligeramente inferior al ejemplo de las Figuras 1 y 2. Supongamos una conversión de dichas partículas a la salida del reactor carbonatador (1) de 0.14 para este ejemplo, cercana a su capacidad efectiva de captura (0.15). Suponemos ahora que  $\Delta X^{\text{carb}} = 0.02$ , de modo que la conversión final a la salida del reactor recarbonatador (1) es 0.17. Esto requiere tiempos de contacto entre los sólidos y el CO<sub>2</sub> que se alimenta al reactor carbonatador (1) inferiores a los utilizados en el ejemplo de la Figura 3. En vista de los resultados mostrados en la Figura 1, se puede estimar que el tiempo de residencia de los sólidos en el reactor recarbonatador (1) debe ser de 50 segundos. Supongamos para el ejemplo de la Figura 4 que la corriente de gases de combustión (3) proviene de una central térmica de carbón de unos 1000 MW de potencia y transporta 2 Kmol CO<sub>2</sub>/s. Supongamos también, por simplicidad, que la corriente de sólidos rica en Cao (4) que llega al reactor carbonatador (2) encargada de capturar un 90% de dicho flujo de CO<sub>2</sub>, esta constituida solo por CaO. Esto fija la corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7) en 14 Kmol Ca/s o lo que es lo mismo 730 (kg de sólidos)/s. En condiciones de lecho fluidizado y para un tiempo de residencia medio de 50 s, esto supone que el reactor recarbonatador (1) debe acomodar 43000 kg de sólidos, que suponiendo una densidad media de lecho (bulk) de 800 kg/m<sup>3</sup> supone aproximadamente 55 m<sup>3</sup> de reactor recarbonatador (1).

El consumo de flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13) en el reactor recarbonatador (1) descrito en este ejemplo, para carbonatar los sólidos hasta un valor de 0.17 sería de 18 kg/s. Sin embargo, para fluidizar el

reactor recarbonatador es necesario introducir un exceso de flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13), que en este ejemplo se ha supuesto de un 30 %.

En este ejemplo se ha adoptado también la suposición de que el CO<sub>2</sub> concentrado que se alimenta al reactor recarbonatador es precalentado para conseguir mayores temperaturas de operación en el reactor recarbonatador. Si el reactor recarbonatador se diseña como lecho fluidizado burbujeante operando a 1.5 m/s (valor típico que se puede encontrar en las loop-seals de los combustores de lecho fluidizado circulante) la sección del mismo debería de ser de 30 m<sup>2</sup>. A partir de esta sección y del volumen necesario para tener un tiempo de residencia de 50 s, se puede estimar una altura de lecho de 2.0 m. Suponiendo que el flujo de CO<sub>2</sub> concentrado (13) puede precalentarse a 500 °C antes de entrar al reactor recarbonatador (1), puede calcularse una temperatura de salida de los sólidos recarbonatados (11) del orden de 710 °C.

## **REIVINDICACIONES**

1. Dispositivo para la captura de  $\text{CO}_2$  por carbonatación de  $\text{CaO}$  que comprende:

- 5       • un reactor carbonatador (2) que comprende un conducto de entrada para la alimentación de una corriente de gases de combustión (3) y otro conducto de entrada para la alimentación de una corriente de sólidos rica en  $\text{CaO}$  (4) que proviene de un reactor calcinador (8), y
- 10       • un reactor calcinador (8) que comprende un conducto de entrada por donde entra una corriente de sólidos con  $\text{CaCO}_3$  (11), que son calcinados en una corriente de sólidos rica en  $\text{CaO}$  (4) y una corriente de gases concentrada en  $\text{CO}_2$  (12)

**caracterizado** por la inclusión de un reactor recarbonatador (1) que comprende:

- 15       • un conducto de entrada para la alimentación de una corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7) provenientes del reactor carbonatador (2),
- 20       • otro conducto de entrada para la alimentación de un flujo de  $\text{CO}_2$  concentrado (13) proveniente del reactor calcinador (8), de manera que la fracción de carbonato en la corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7) aumenta por encima de la capacidad de captura efectiva de  $\text{CO}_2$  de los sólidos en el reactor carbonatador (2), y
- 25       • un conducto de salida para la alimentación de la corriente de sólidos (11) recarbonatados, del reactor recarbonatador (1) al reactor calcinador (8).

2. Dispositivo según la reivindicación 1 caracterizado porque el reactor recarbonatador (1) es un lecho móvil vertical con alimentación de  
30 flujo de  $\text{CO}_2$  concentrado (13) a distintas alturas.

3. Dispositivo según la reivindicación 1 caracterizado porque el reactor recarbonatador (1) es un lecho fluidizado burbujeante.

5 4. Dispositivo según la reivindicación 3 caracterizado porque el lecho fluidizado burbujeante es una rama de sellado de sólidos entre el reactor carbonatador (2) y el reactor calcinador (8).

10 5. Dispositivo según la reivindicación 1 caracterizado porque el reactor recarbonatador (1) es un conjunto de lechos fluidizados en serie respecto a la corriente de sólidos recarbonatados (11).

6. Procedimiento para la captura de  $\text{CO}_2$  por carbonatación de  $\text{CaO}$  que comprende las etapas de:

15 - carbonatación de una corriente de sólidos rica en  $\text{CaO}$  (4) que captura el  $\text{CO}_2$  contenido en una corriente de gases de combustión (3) para formar una corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7),

- calcinación de una corriente de sólidos con  $\text{CaCO}_3$  (11) mediante la quema de un combustible (9) en presencia de una mezcla de  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  (10) caracterizado por la introducción de una etapa de recarbonatación  
20 entre la etapa de carbonatación y la etapa de calcinación donde se ponen en contacto la corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7) obtenidos en la etapa de carbonatación con un flujo de  $\text{CO}_2$  concentrado (13) obtenido en la etapa de calcinación para obtener una corriente de sólidos (11) recarbonatados con una fracción de carbonato por encima de  
25 la capacidad de captura efectiva de  $\text{CO}_2$  de los sólidos en el reactor carbonatador (2).

7. Procedimiento según reivindicación 6 caracterizado porque la temperatura de la etapa de recarbonatación está entre  $650^\circ$  y  $850^\circ$  C y  
30 con una duración entre 50 y 200 segundos.

8. Procedimiento según reivindicación 7 caracterizado porque el incremento en la fracción de carbonato en la etapa de recarbonatación se encuentra en el intervalo 0.02-0.04 mol  $\text{CaCO}_3$ /mol Ca, y la capacidad de captura efectiva de  $\text{CO}_2$  del sorbente se mantiene entre 0.15 y 0.20 mol  $\text{CaCO}_3$ /mol Ca.

9. Procedimiento según reivindicaciones 6 a 8 caracterizado porque el flujo de  $\text{CO}_2$  concentrado (13) es enfriado en una etapa de enfriamiento y purificación de la corriente de gases concentrada en  $\text{CO}_2$  (12).

10. Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque el flujo de  $\text{CO}_2$  concentrado (13) es precalentado antes de introducirlo en el reactor recarbonatador (1).

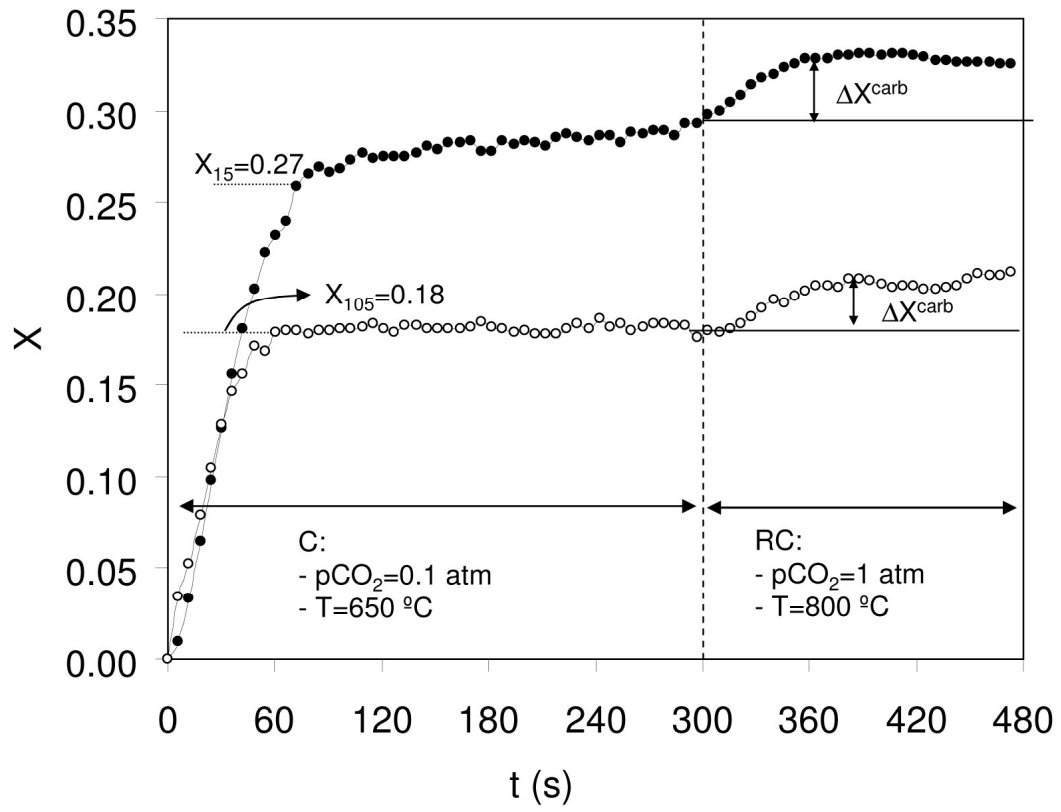


**FIG. 1**

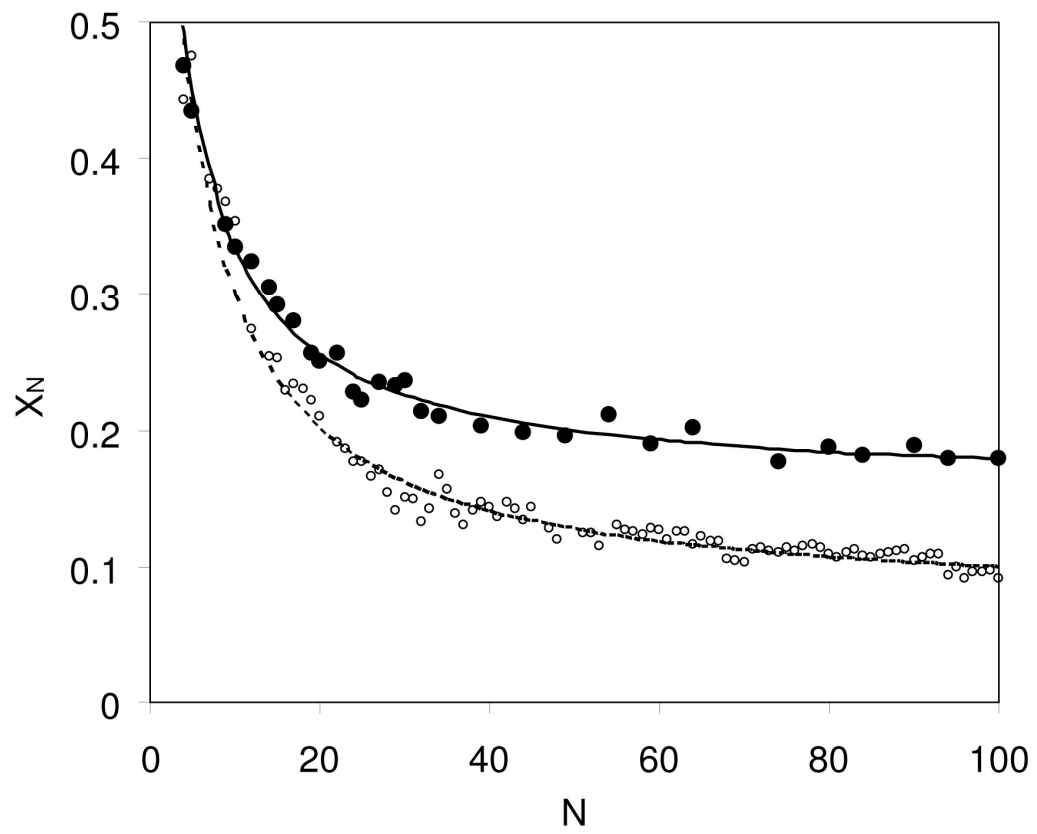


FIG. 2

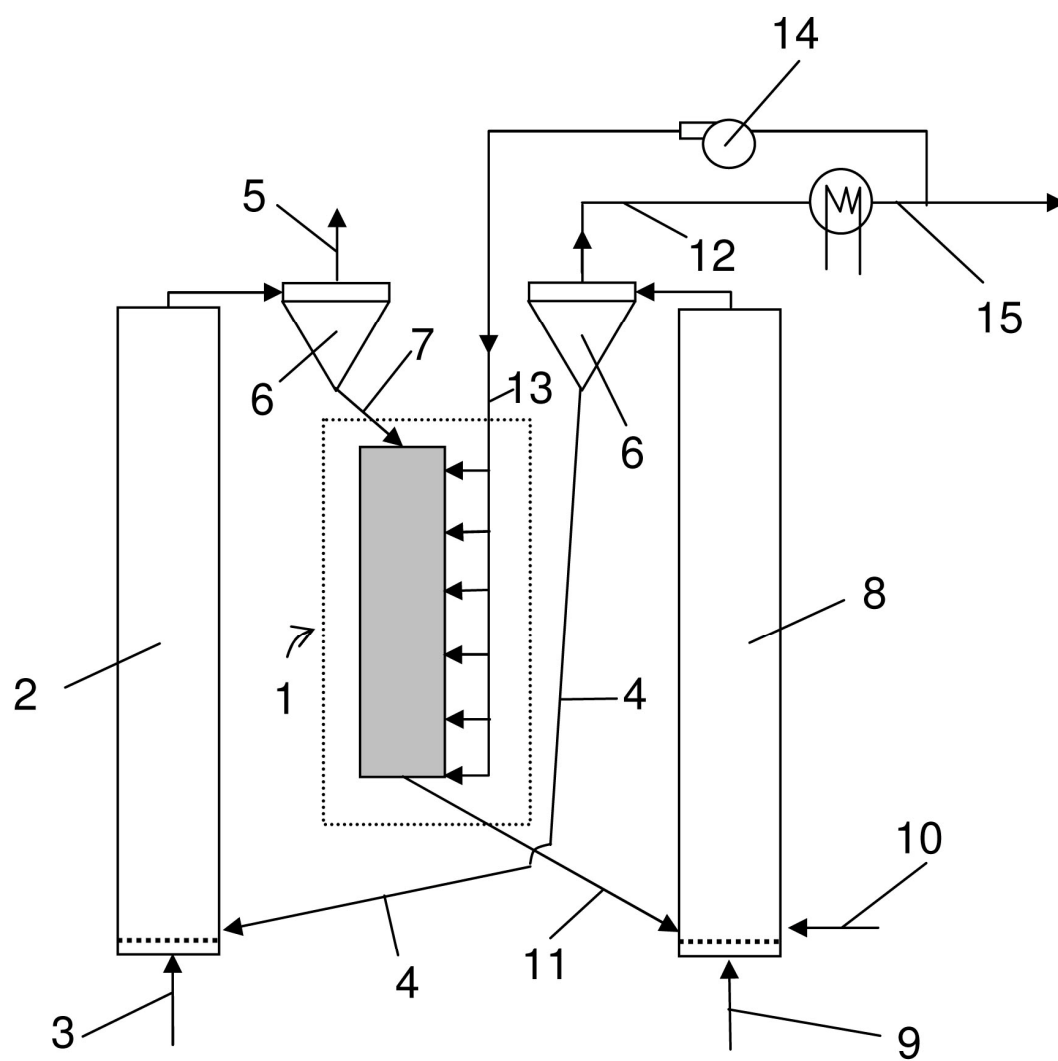


**FIG. 3**

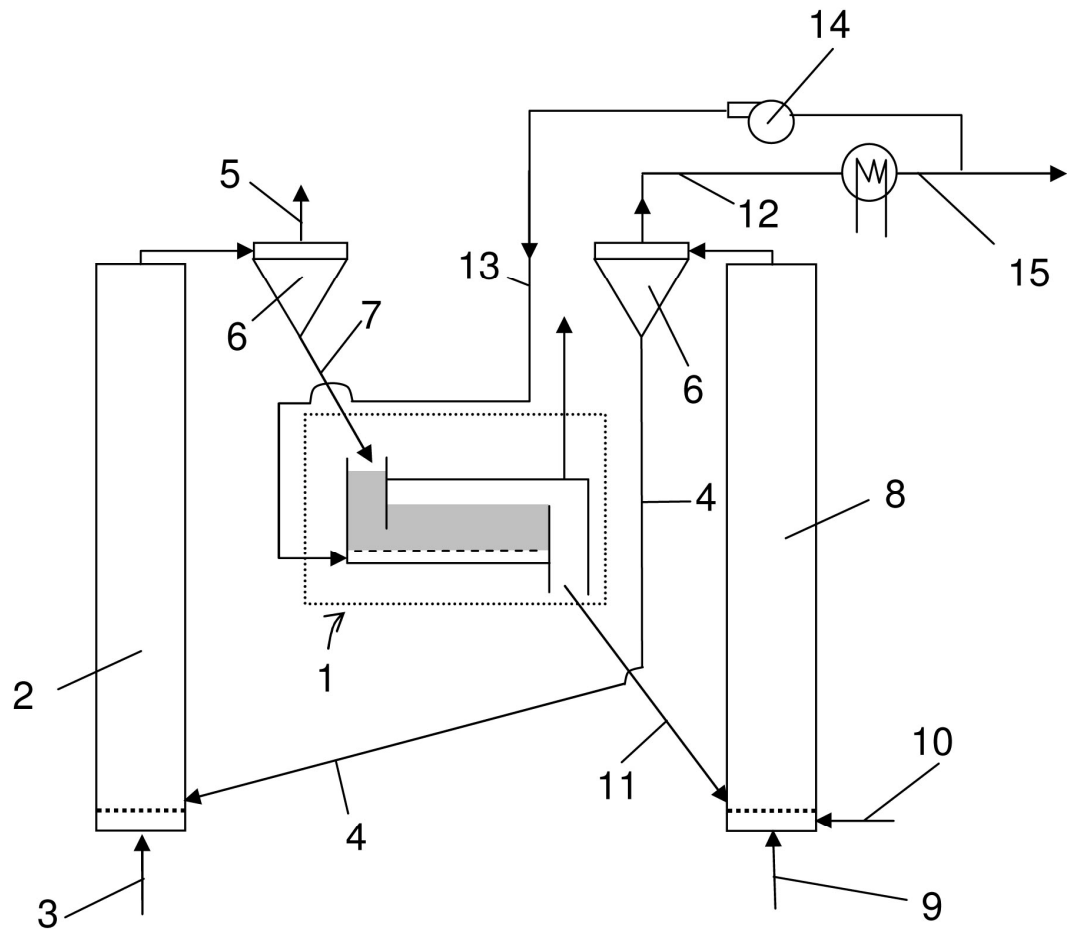


**FIG. 4**