

- (81) Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(57) Resumen: La presente invención tiene por objeto un procedimiento que incrementa la capacidad de captura rápida de CO₂ por un reactor de lecho fluidizado de CaO a alta temperatura en el proceso "Ca-looping" (CaL). El procedimiento propuesto de asistencia a la captura de CO₂ se basa en la aplicación de vibraciones acústicas directamente



(84) **Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

sobre el material fluidizado en el reactor de carbonatación, para unos valores de la intensidad de la vibración acústica y de su frecuencia en torno a 150dB y 100Hz respectivamente. Con este procedimiento se consigue acelerar la carbonatación del material y reducir la pérdida de capacidad de captura tras ser sometido a sucesivos ciclos de calcinación/carbonatación. La presente invención tiene su aplicación en el área de la Energía y el Medioambiente, concretamente en sectores de actividad orientados a la mejora de eficacia de tecnologías energéticas.

TÍTULO

Procedimiento de captura de CO₂ por CaO a alta temperatura asistido por vibración acústica

5 OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención tiene por objeto un procedimiento que incrementa la capacidad de captura de CO₂ en un reactor de lecho fluidizado de CaO a alta temperatura durante la fase rápida de carbonatación dentro del proceso carbonatación/calcinación del CaO. Este procedimiento se basa en la aplicación de vibraciones acústicas directamente sobre el
10 material fluidizado en el reactor de carbonatación, para unos valores de la intensidad de la vibración acústica y de su frecuencia en torno a 150dB y 100Hz respectivamente. Con esta aplicación se consigue acelerar la carbonatación del material y reducir la pérdida de capacidad de captura tras ser sometido a sucesivos ciclos de calcinación/carbonatación. La presente invención tiene su aplicación en el área de la Energía y el Medioambiente,
15 concretamente en sectores de actividad orientados a la mejora de eficacia de tecnologías energéticas.

ESTADO DE LA TÉCNICA

La captura y almacenamiento de CO₂ emitido con los gases de combustión es reconocida
20 como una medida de gran eficacia a corto plazo destinada a paliar el calentamiento global originado por la creciente demanda de energía. La implantación de tecnologías a nivel industrial que permitieran lograr este objetivo podría representar una contribución estimada entre el 15% y el 55% sobre el conjunto de medidas destinadas a la reducción de emisiones de CO₂ generadas por combustibles fósiles a medio-largo plazo (Metz et al.
25 2005). Uno de los grandes objetivos del VII Programa Marco de la UE es que, en 2018, 12 centrales termoeléctricas de 500 megavatios de producción se implanten en territorio europeo incluyendo algún tipo de tecnología de captura y almacenamiento de CO₂ (<http://ec.europa.eu/research/fp7/>).

Entre los procesos tecnológicos más viables para la captura del CO₂ en poscombustión a
30 nivel industrial se encuentra la tecnología "Ca-looping" (CaL) basada en la reacción reversible de carbonatación/calcinación del óxido de calcio CaO (Blamey et al. 2010). En esta tecnología, que actualmente funciona de manera eficaz en plantas industriales a nivel piloto, se usa como material adsorbente básico una materia prima barata y disponible en gran cantidad como es la caliza natural (CaCO₃). La corriente de gas
35 proveniente de la combustión es usada para fluidizar un lecho de partículas de CaO

reactor de lecho fluidizado tiene lugar la carbonatación del CaO, que de esta forma captura el CO₂ del gas de combustión. Durante la carbonatación, el tiempo de contacto entre el gas y las partículas de CaO es corto, de manera que el CO₂ es adsorbido únicamente por la superficie de las partículas de CaO en una fase rápida determinada por la temperatura y la presión parcial de CO₂. De acuerdo con la cinética de la reacción y el valor típico de la concentración de CO₂ en los gases de poscombustión (en torno al 15% en volumen), el proceso de carbonatación es llevado a cabo de manera óptima a una temperatura de alrededor de 650°C. El CaO carbonatado es transportado a un segundo reactor de lecho fluidizado donde es calcinado sometándolo a un flujo de aire con una elevada concentración de O₂ a temperaturas en torno a 900°C. La calcinación da lugar a la descomposición del CaCO₃ en CaO+CO₂. El CO₂ efluye así del reactor de calcinación prácticamente puro y listo para su posterior almacenamiento. Ambos reactores de lecho fluidizado, el de carbonatación y el de calcinación, se encuentran interconectados, de manera que el CaO regenerado en el reactor de calcinación es de nuevo transportado al reactor de carbonatación para usarlo como adsorbente de CO₂ en un nuevo ciclo. La viabilidad de la tecnología CaL para la captura eficiente de CO₂ ha sido demostrada en los últimos años mediante su implantación en diversas plantas a escala piloto de hasta 1.7 Mw_t de potencia. Los resultados demuestran capacidades sostenidas de captura superiores al 90% y permiten albergar cierto optimismo de cara al empleo de esta técnica a nivel comercial antes del 2020 (Blamey et al. 2010, Sánchez-Biezma et al. 2011).

Otro proceso dentro de la tecnológica energética en el que la aplicación de la tecnología CaL supone una considerable mejora es el de producción de hidrógeno mediante el reformado de metano. La eficiencia de este proceso se ve significativamente incrementada mediante la captura en línea del CO₂ producido en reacciones intermedias del proceso (Romano et al. 2011).

Uno de los problemas que diezma la eficiencia de la tecnología CaL es la progresiva degradación que sufre el material conforme es ciclado debido a su sinterización al ser sometido temperaturas muy elevadas (necesarias para su descarbonatación durante la calcinación). Esto causa un descenso de su área superficial y por tanto también de su capacidad de captura de CO₂ en la fase rápida conforme el número de ciclos de calcinación/carbonatación se incrementa. Esta pérdida de capacidad de captura debe ser compensada por la introducción de material fresco en cada ciclo y haciendo circular el material a velocidades elevadas. Mejorar la capacidad de captura del material representaría pues un beneficio substancial en la eficiencia del proceso tecnológico CaL

modificación/síntesis de materiales avanzados mediante métodos físico-químicos (Valverde 2013a). Estos nuevos materiales poseen en general una mayor resistencia a la sinterización y una mayor capacidad de captura en la fase rápida. No obstante, su uso en la práctica presenta una enorme desventaja desde el punto de vista económico frente a la utilización de caliza natural. Además, existen otros problemas asociados como la presencia de material inerte en la mayoría de los adsorbentes modificados/sintéticos propuestos, lo cual incrementaría el requerimiento energético para la calcinación y requeriría del manejo de un mayor volumen de material. Por ello, no representan una alternativa realista a día de hoy frente al uso de la caliza natural en la tecnología CaL.

Otras posibles estrategias útiles para la reactivación de la capacidad de captura de la caliza natural son su hidratación (Donat et al. 2011) y el pretratamiento térmico (Manovic and Anthony 2008). La hidratación del material requiere la implantación de una unidad de generación de vapor de agua, lo cual reduce su competitividad económica (Blamey et al. 2010), y tiene además como desventaja que el material hidratado posee una menor resistencia mecánica (Yu et al. 2011) por lo que las partículas pueden romperse con facilidad. Esto reduce la eficacia del proceso de captura debido a la pérdida de material por elutriación. En cuanto al pretratamiento térmico del material sometiéndolo a altas temperaturas durante períodos muy prolongados de tiempo, ello requeriría de un consumo energético adicional y de una modificación del proceso actualmente ya validado a escala piloto. Además, la eficacia del pretratamiento térmico se reduce al caso en el que los períodos de carbonatación son largos y las condiciones de calcinación no son severas (Arias et al. 2011).

Una técnica de combustión avanzada que tiene como objeto reducir las emisiones de CO_2 es la conocida como "Chemical Looping Combustión" (CLC) cuya implantación a escala piloto ya ha dado lugar a resultados prometedores (Abad et al. 2007). En esta técnica, la combustión tiene lugar en un reactor de lecho fluido donde un polvo de partículas de óxido metálico (M_xO_y) es fluidizado por una corriente de carburante gasificado. Las partículas de M_xO_y aportan el oxígeno para la combustión del gas. Así pues, el carburante gaseoso se oxida a CO_2 y H_2O en este reactor de reducción. Las partículas de óxido metálico que han oxidado el combustible gaseoso y han quedado reducidas (M_xO_{y-1}) son transportadas a un segundo lecho fluidizado, el reactor de oxidación, donde son oxidadas al ser fluidizadas por una corriente de aire enriquecido en O_2 . Una vez regeneradas en el reactor de oxidación, las partículas de M_xO_y son de nuevo transportadas al reactor de reducción volviéndose a repetir el ciclo de manera continuada.

De este modo, al no ponerse en contacto el combustible con nitrógeno del aire, como ocurre en la combustión tradicional, los gases a la salida del reactor de reducción son

solamente CO₂ y vapor de agua. Esta mezcla es fácilmente separable por condensación del agua, quedando así el CO₂ listo para su almacenamiento.

Obsérvese que tanto las tecnologías CaL como CLC destinadas ambas a la reducción de emisiones de CO₂, se encuentran basadas en reacciones que se producen por el
5 contacto entre fases sólida y gaseosa en reactores de lecho fluidizado. Por tanto, la eficiencia de estas técnicas se encuentra determinada en gran medida por que el contacto entre el gas y el sólido se produzca de manera eficaz así como porque exista una rápida transferencia rápida de temperatura en el reactor (Komarov 2011). Usualmente, el lecho fluidizado es un sistema bifásico altamente heterogéneo (Geldart
10 1973, Valverde 2013b). La formación de agregados por ejemplo no permite el contacto entre el gas fluidizante y la superficie de las partículas situadas en el interior de los agregados. Otros fenómenos comunes en lechos fluidizados son la formación de canales estables y de burbujas que consienten al gas encontrar un atajo a través del lecho sin mezclarse de manera homogénea con las partículas. Así pues, es previsible que la
15 aplicación de un método mediante el cual se lograra incrementar la superficie efectiva de contacto entre las fases sólida y gaseosa en el reactor de lecho fluidizado daría lugar a una mejora de la eficiencia de estas tecnologías.

En la literatura científica existen descritas numerosas técnicas destinadas a la homogeneización de la fluidización de medios granulares de probada eficacia. Entre
20 estas técnicas encontramos la aplicación de vibraciones mecánicas, la agitación mediante útiles mecánicos (hélices, turbinas, etc.), la centrifugación del lecho fluido, la agitación mediante bolas magnéticas emplazadas en el interior del lecho que son excitadas por un campo magnético variable (Pfeffer et al. 2005), la aplicación de campos eléctricos (Espín et al. 2009), y la aplicación de micro-chorros de gas a muy alta
25 velocidad (Quevedo et al. 2010). En general, estas técnicas consiguen homogeneizar la fluidización de medios granulares mediante la rotura de grandes agregados de partículas y la desestabilización de canales y burbujas. No obstante, la aplicación de estas técnicas de asistencia a la fluidización a nivel industrial requeriría la realización de modificaciones importantes en los reactores cuya implementación y viabilidad deben ser todavía
30 investigadas. Existe, sin embargo, una técnica de asistencia a la fluidización de bajo coste y fácil aplicabilidad a escala industrial basada en la aplicación de vibraciones acústicas sobre el lecho fluidizado (Massimila et al. 1990, Chirone et al. 1993). La aplicación de esta técnica con el fin de incrementar la eficacia de captura de CO₂ en el proceso CaL es el objeto de la presente invención.

La perturbación ejercida por vibraciones acústicas uniformiza el estado de fluidización, aumentando así la superficie efectiva de contacto gas-sólido. Además, es previsible que el campo acústico origine una aceleración de la transferencia de masa y energía en el reactor por la alteración que produce sobre la fluido-dinámica del sistema (Komarov 2011), es decir tendrá lugar una transferencia más rápida de las moléculas de CO₂ a través de la capa límite en la superficie de las partículas. Se encuentra ya probado que la aceleración de la transferencia de masa y temperatura causada por la aplicación de vibración acústica da lugar a un aumento de la eficiencia de procesos en reactores gas-sólido a alta temperatura como, por ejemplo, en reactores de combustión (Komarov 2011, Koepke y Zhu 1998). Además, la mejora de la transferencia de temperatura contribuye a que la reacción tenga lugar de manera más homogénea en todo el reactor, lo cual contribuye a la reducción de emisiones de NO_x, CO, CO₂ y ceniza, emisiones que son potenciadas por la existencia de fuertes gradientes de temperatura (Komarov 2011).

Como demuestran los resultados obtenidos en los experimentos realizados como ejemplo de realización de la presente invención, la capacidad de captura rápida de CO₂ por CaO en condiciones de la tecnología CaL aumenta significativamente cuando el material es sometido a una vibración acústica. Es de prever así mismo que esta técnica tendrá efectos positivos sobre cualquier proceso basado en la reacción gas-sólido en reactores de lecho fluidizado orientados a la reducción de emisiones de CO₂ como, por ejemplo, el CLC. Otras ventajas de la aplicación de vibraciones acústicas en la tecnología CaL como asistencia a la fluidización y transferencia de masa y temperatura son su carácter no intrusivo, su alta competitividad económica y sencilla implantación a nivel técnico. Como ventaja adicional, el generador de vibración acústica puede ser emplazado en una posición alejada de la zona de alta temperatura puesto que las ondas sonoras pueden transmitirse en fase gaseosa a lo largo de guías de onda.

Referencias

-Abad et al. 2007. A. Abad, J. Adánez, F. García-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayán, J. Celaya. Chemical Engineering Science 62 (2007) 533 – 549.

-Arias et al. 2011. B. Arias, J. C. Abanades and G. S. Grasa. Chem. Eng. J. 167 (2011) 255—261.

-Blamey et al. 2010. J. Blamey, N. P. M. Paterson, D. R. Dugwell, P. S. Fennell. Energy Fuels 24 (2010) 4605–4616.

-Chirone et al. 1993. Chirone R, Massimilla L., Russo S. Chemical Engineering Science 48 (1993) 41- 52.

-Donat et al. 2011. F. Donat, N. H. Florin, E. J. Anthony, P. S. Fennell. Environmental Science & Technology 46 (2012) 1262 – 1269.

-Espin et al. 2009. M.J. Espin et al. Phys. Rev. E 79 (2009) 011304.

-Geldart 1973. D. Geldart. Powder Technol. 7 (1973) 285-293.

-Koepeke y Zhu 1998. S. A. Koepeke y J. Y. Zhu Combust. Sci. and Tech.140 (1998) 315-331.

5 -Komarov 2011. Advanced Topics in Mass Transfer. Editado por Mohamed El-Amin. ISBN 978-953-307-333-0. Publicado por InTech.

-Manovic and Anthony 2008. V. Manovic and E. J. Anthony. Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 4170—4174.

-Massimilla et al. 1990. L. Massimilla, R. Chirone, G. Raso. Brevetto Italiano 19498 A/90 1990.

10 -Metz et al. 2005. B. Metz and O. Davidson and H. D. Coninck and M. Loos and L. Meyer. Special report on carbon dioxide capture and storage. Intergovernmental Panel on Climate Change, New York, NY, USA, 2005.

-Pfeffer et al, 2005. R. Pfeffer et al. Patent WO2005022667-A2. Publication Date: 10/03/2005. Patent Assignee: New Jersey Inst Technology.

15 -Romano et al. 2011. M. C. Romano, E. N. Cassotti, P. Chiesa, J. Meyer y J. Mastin. Energy Procedia 4 (2011) 1125—1132.

-Quevedo et al. 2010. Quevedo J.A., Omosebi A., Pfeffer R. AIChE J. 56 (2010) 1456—1468.

20 -Sánchez-Biezma et al. A. Sanchez-Biezma and J.C. Ballesteros and L. Diaz and E. de Zarraga and F.J. Alvarez and J. Lopez and B. Arias and G. Grasa and J.C. Abanades. Energy Procedia, 4 852 – 859 (2011).

-Valverde 2013a. J. M. Valverde. Journal of Material Chemistry A. DOI: 10.1039/C2TA00096B

25 -Valverde 2013b. J. M. Valverde. Fluidization of Fine Powders: Cohesive versus Dynamical Aggregation. Springer. 2013. volume 18. Particle Technology Series. isbn 978-94-007-5586-4. <http://www.springer.com/materials/book/978-94-007-5586-4>

-Yu et al. 2011. F.-C. Yu, N. Phalak, Z. Sun and L.-S. Fan. Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) (2133 – 2142),

30 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Montaje experimental del procedimiento a escala de laboratorio.

1: Mezcla de gas comprimido (15% CO₂/85% N₂ en volumen); 2: Aire seco comprimido. 3: Controlador de flujo másico de gas. 4: Regulador de presión (manorreductor). 5 Controlador (o centralita). 6: Controlador de temperatura del horno. 7: Horno. 8: Placa
35 porosa de cuarzo. 9: Reactor de cuarzo. 10: Adaptador de teflón. 11: Tubo guía para el sonido. 12: Membrana elástica de silicona. 13: Micrófono. 14: Altavoz. 15: Transductor de presión diferencial. 16: Filtro de humedad y partículas. 17: Medidor de flujo másico de gas. 18 Analizador de gases. 19: Amplificador de señales. 20: Generador de señales. 21: Osciloscopio. 22: Adquisición de datos y control.

40 Figura 2.- Ejemplo de reactor de cuarzo en el que tiene lugar el experimento a escala de laboratorio. Dimensiones indicadas en mm.

Figura 3.- Gráfico que representa la caída de presión a través del lecho de CaO en función del flujo de gas en condiciones ordinarias (sin vibración acústica aplicada) y bajo la acción de vibración acústica aplicada.

En a) se fija la intensidad del sonido en un valor en torno a 140 dB y en b) se fija la frecuencia en un valor de 100 Hz. La línea horizontal indica el valor en el que la caída de presión igualaría al peso por unidad de área del material.

Figura 4.- Gráfico de la concentración de CO₂ (vol%) medida en el gas efluente del reactor de carbonatación en función del tiempo en condiciones ordinarias (sin vibración acústica) y bajo la acción de vibración acústica cuya intensidad y frecuencia se encuentran indicadas. También se muestra el resultado de una prueba en blanco (sin material en el reactor). El flujo de gas de entrada es de 2000 cm³/min y tiene una concentración de CO₂ del 15% en volumen.

Figura 5.- Gráfico que representa la concentración de CO₂ (vol%) medida en el gas efluente del reactor de carbonatación en función del tiempo en condiciones ordinarias (sin vibración acústica) y bajo la acción de vibración acústica de 140 dB de intensidad y 160 Hz de frecuencia. En un experimento la vibración acústica se mantuvo durante todo el ciclo. En dos de los experimentos se activó la vibración acústica (off/on) cuando el % de CO₂ alcanzó el 5% en un caso y 10% en otro, respectivamente (puntos indicados por la flecha). En otro caso, el experimento se inicio con vibración acústica y ésta se desactivo a los 6 minutos de iniciarse la carbonatación (on/off). La curva de la prueba en blanco corresponde al caso en el que el reactor estaba vacío.

Figura 6.- Gráfico que representa la caída de presión a través del lecho fluidizado de CaO fresco y tras ser sometido a un ciclo de calcinación/carbonatación/calcinación en: a) condiciones ordinarias (sin vibración acústica aplicada) b): bajo la acción de vibración acústica aplicada. Puede observarse que la aplicación de vibración acústica regenera la fluidizabilidad del material que éste ha perdido tras ser sometido al ciclo de calcinación/carbonatación/calcinación.

Figura 7.- Gráfico de concentración de CO₂ (vol%) en función del tiempo medida en el gas efluente del reactor de carbonatación en condiciones ordinarias (sin vibración acústica) y bajo la acción de vibración acústica cuya intensidad y frecuencia se encuentran indicadas. Se muestran los resultados obtenidos durante la fase de

carbonatación correspondiente a dos ciclos de calcinación/carbonatación efectuados de manera consecutiva.

5 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es potenciar la capacidad de captura de CO₂ por un lecho fluidizado de partículas de CaO a alta temperatura en las condiciones que tienen lugar en el proceso tecnológico conocido con el nombre en inglés de "Ca-looping" (CaL). La captura de CO₂ en dicho proceso tiene lugar en un reactor de lecho fluidizado a una
10 temperatura en torno a 650°C y donde las partículas de CaO son sometidas a un flujo de gas con una concentración de CO₂ en torno al 15% en volumen. La tecnología CaL es aplicable a la captura de CO₂ de gases provenientes de la combustión de fósiles así como en la producción de hidrógeno mediante reformado de metano. La eficiencia de dicha tecnología ha sido probada en plantas industriales a escala piloto y se prevé su
15 implementación a escala comercial antes de 2020.

Debido a que el tiempo de contacto entre las fases gaseosa y sólida en este reactor es reducido, la carbonatación ha de tener lugar de manera rápida, es decir, principalmente a nivel de la superficie de las partículas. Por tanto, la eficiencia de este proceso se encuentra limitado en gran medida por la efectividad del contacto entre el gas y la
20 superficie de las partículas adsorbentes así como por la eficiencia de transferencia de masa y temperatura a nivel fluido-dinámico.

El método propuesto en la presente invención destinado a optimizar la captura de CO₂ en condiciones de CaL se encuentra basado en la aplicación de vibraciones acústicas directamente sobre el reactor de carbonatación. De esta manera, se consigue
25 incrementar homogeneizar el estado de fluidización y la transferencia de masa y temperatura entre las fases sólida y gaseosa. Por una parte, las vibraciones contribuyen a homogeneizar el estado de fluidización desestabilizando canales y/o burbujas de gas que de otro modo permiten el paso de un volumen considerable de gas a través del material sin entrar en contacto con las partículas. Por otra parte, la alteración producida
30 por el campo acústico en la fluido-dinámica del sistema favorece la transferencia de masa y temperatura gas-sólido. Como consecuencia, se observa que la aplicación de vibraciones acústicas da lugar a un considerable aumento de la capacidad de captura del material durante la fase rápida de carbonatación. En los experimentos realizados a escala de laboratorio la vibración acústica es emitida por un altavoz de bajo coste tipo
35 woofer excitado por una señal eléctrica de frecuencia y amplitud controladas. El período de tiempo durante el cual el porcentaje de CO₂ en el gas efluente del reactor se mantiene

en valores relativamente bajos se ve prolongado en gran medida cuando el material fluidizado es sometido a la vibración acústica, e incluso sufre un descenso acentuado si la vibración acústica es iniciada una vez ya ha comenzado dicho nivel a tomar valores altos en condiciones de captura ordinarias. Además, el material mantiene su capacidad de captura tras ser sometido a un ciclo de calcinación/carbonatación mientras que dicha capacidad disminuye en un segundo ciclo realizado en condiciones ordinarias, lo cual contribuye a diezmar la eficacia del proceso CaL en las condiciones en que se lleva a cabo actualmente a nivel industrial. Así pues, la aplicación de vibración acústica daría lugar a una mejora previsiblemente notable de la eficacia del proceso tecnológico CaL.

De acuerdo con estos experimentos, se obtienen resultados óptimos para frecuencias de vibración acústica en torno a 100 Hz e intensidades en torno a 150 dB. De cara a la implantación del método propuesto, los altavoces podrían ser conectados al reactor de carbonatación en la tecnología CaL mediante guías de onda y encontrarse así situados fuera de la zona de alta temperatura puesto que el sonido se transmite de modo muy eficiente a través del gas. La implantación de este sistema de asistencia a la captura de CO₂ tendría un coste económico bajo y una dificultad técnica no elevada.

MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

La eficiencia del procedimiento objeto de la presente invención fue validado a escala laboratorio mediante el esquema del montaje experimental detallado en la Fig. 1. El reactor de lecho fluidizado, de 50 mm de diámetro interno y fabricado en cuarzo al objeto de que resista temperaturas elevadas, se encuentra esquematizado en mayor detalle en la Fig. 2. El material adsorbente de CO₂ usado en los experimentos es 100 g de CaO en polvo de alta pureza (Sigma-Aldrich). Dicho material viene depositado en el reactor sobre la placa porosa de cuarzo. El flujo de gas fluidizante es controlado y el flujo de gas efluente es medido usando dos controladores y medidores de flujo másico MKS, respectivamente. El flujo de gas se mantuvo fijo en un valor de 2000 cm³/min. Para la calcinación de la muestra se ha utilizado aire seco y para la carbonatación una mezcla en volumen de 15% CO₂/85% N₂. El reactor se encuentra emplazado en un horno que permite alcanzar una temperatura máxima de 1150°C. En los experimentos realizados, la carbonatación se ha realizado a 650°C y la calcinación a 900°C de acuerdo con las condiciones típicas que tienen lugar en la tecnología CaL. Mediante un termopar en la pared del reactor se comprueba que la temperatura de operación en el interior del horno alcanza el valor deseado. La caída de presión del gas tras atravesar el reactor es medida mediante un transductor de presión diferencial MKS (la medida de esta caída de presión,

y su evolución con la temperatura permite corroborar que la viscosidad del gas sigue la tendencia esperada con la temperatura, es decir, el gas, aunque entra a temperatura ambiente en el reactor, llega a calentarse a la temperatura deseada cuando entra en contacto con el material).

- 5 A través de su apertura superior el reactor recibe la vibración acústica a través de una guía de onda conectada al altavoz. El sistema de generación y propagación de la vibración acústica está constituido de un generador de señales, de un amplificador y de un altavoz. El generador de señales produce una onda senoidal de frecuencia fija que es enviada al amplificador sonoro de 400W (sobre 8 Ohm) de potencia de salida y que sirve para controlar la intensidad de la vibración acústica. La señal amplificada es transmitida a un altavoz tipo woofer, de 250 mm de diámetro, que es situado en el interior de una caja conectada mediante un embudo a un tubo de PVC que sirve de guía de la onda acústica y que se une a la apertura superior del reactor mediante un adaptador de Teflón. Una membrana de silicona, interpuesta en una conexión de la guía de onda a la salida del altavoz sirve para proteger el altavoz de la entrada de partículas elutriadas. Dicha membrana fuerza además al gas fluidizante a que éste sea dirigido hacia el analizador de gas, evitando fugas de gas a través de la caja del altavoz. La intensidad de la vibración acústica es registrada mediante un micrófono. El altavoz se encuentra situado a una distancia suficiente del horno de manera que está alejado de la zona de alta temperatura. Para ello, la longitud de la guía de onda acústica puede ser lo bastante grande dada la efectividad con la que se transmite el sonido a través del aire.

El gas efluente es analizado usando un analizador Servomex 4900 (fondo de escala 25% vol. CO₂) tras pasar por un filtro que retiene la partículas elutriadas y el exceso de humedad que puede producirse por evaporación o deshidroxilación del Ca(OH)₂ presente como impureza en el material.

En una primera serie de experimentos, se estudió el comportamiento del lecho de material fluidizado a temperatura ambiente. Estas pruebas fueron realizadas en un reactor de policarbonato (de 4 cm de diámetro) en el que se introdujo una sonda justo encima de la placa porosa al objeto de medir la caída de presión del gas a través del material Δp en función del flujo de gas. Esta curva permite obtener el flujo de gas mínimo de fluidización y evaluar el grado de homogeneidad del estado de fluidización una vez el flujo ha superado el valor mínimo necesario para fluidizar el material. En la Fig. 3 se muestran ejemplos de este tipo de curvas. Típicamente, se observa un primer tramo en el que Δp crece linealmente con el flujo de gas. En este intervalo el lecho se encuentra en estado sólido y se comporta simplemente como un filtro sólido poroso. Una vez se

alcanza el flujo mínimo de fluidización Δp deja de crecer y oscila en torno a un valor constante. Como puede observarse en la Fig. 3, en ausencia de asistencia acústica, Δp sufre fuertes fluctuaciones y normalmente oscila en torno a un valor notablemente inferior al peso por unidad de área del material W . Ello es debido a que durante la fluidización se desarrollan canales de gas muy estables a través de los cuales el gas encuentra un atajo para salir del material sin que exista pues una transferencia de masa significativa entre el gas y la superficie de las partículas. Como consecuencia, la expansión del lecho fluidizado no es notable y la eficiencia de contacto entre las fases gaseosa y sólida poco relevante. Nótese en la Fig. 3 que la aplicación de la vibración acústica produce una disminución del flujo mínimo de fluidización así como una reducción remarcable de las fluctuaciones de Δp una vez alcanzado el estado de fluidización. Además, el valor en torno al cual oscila Δp se aproxima a W , siendo esta aproximación mayor conforme se aumenta la frecuencia y/o la intensidad de la vibración acústica. Estos resultados experimentales demuestran por tanto que la vibración acústica sirve para desestabilizar la formación de canales, homogeneizar el estado de fluidización y por tanto aumentar la eficiencia de contacto entre las fases sólida y gaseosa. Es de esperar pues que la reacción de carbonatación se vea favorecida por un aumento de la transferencia de masa en el reactor debido a la vibración acústica asociada a la homogeneización de la fluidización.

En los experimentos de carbonatación, el material se sometió a un flujo de gas de 2000 cm^3/min y se sometió a una primera etapa de calcinación a 900°C en aire seco durante unos 10 minutos al objeto de deshidroxilar el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y descarbonatar el CaCO_3 presente como impurezas. Posteriormente se bajó la temperatura a 650°C y se cambió el gas a la mezcla de CO_2/N_2 con un 15% vol. de CO_2 (en el período de transición la muestra se defluidiza durante un intervalo de aproximadamente 20 segundos). Ejemplos de curvas obtenidas para el % en volumen de CO_2 registrado por el analizador en el gas efluente durante la etapa de carbonatación se muestran en la Fig. 4. Se observa que la vibración acústica ocasiona un descenso notable en la concentración de CO_2 en el gas efluente. Este descenso se encuentra directamente correlacionado con la homogeneización producida en el estado de fluidización previamente descrita. Ello es debido a un aumento de la capacidad de captura del material principalmente ocasionado por la desestabilización de canales y posible rotura de agregados cohesivos que genera la vibración acústica. Una contribución adicional al aumento de la capacidad de captura es la mejora de transferencia de masa y de temperatura que la vibración acústica origina en el reactor a través de su efecto sobre la fluido-dinámica del sistema. En cualquier

caso, los resultados demuestran que la vibración acústica da lugar a un aumento ostensible en la capacidad de captura durante los primeros instantes, es decir en la fase rápida dominada por el contacto gas-sólido y que es de interés de cara a la tecnología CaL.

5 En la Fig. 5 se muestra una evidencia más del efecto que la vibración acústica tiene sobre la captura rápida de CO₂. En dicha figura se representa el resultado de un test llevado a cabo en condiciones ordinarias (sin vibración acústica) hasta que la concentración de CO₂ alcanzó un valor del 5%. En ese momento se activó la vibración acústica y, como puede observarse en la figura, el % de CO₂ sufrió un brusco descenso
10 debido al efecto causado por la vibración acústica. Nótese la reproducibilidad de los resultados obtenidos en condiciones ordinarias en las dos pruebas (para un %CO₂ <5%). En otro experimento en condiciones ordinarias en el que el sonido fue activado cuando el % de CO₂, no se observó un efecto sobre el % de CO₂ a partir de la activación del sonido (véase Fig. 5). Estos resultados confirman que el efecto de la vibración acústica principal
15 es el de aumentar la transferencia de masa y temperatura de manera que la reacción sólido-gas tiene lugar de manera más eficiente en la fase rápida dominada por el contacto superficial entre ambas fases. En cambio, durante la fase lenta de captura (a la que se llega cuando aproximadamente el % de CO₂ a la salida ha alcanzado un 10%), dominada por la difusión del CO₂ a través de la capa superficial de CaCO₃ en las partículas, la
20 vibración acústica no tiene efecto como cabía esperar. Así pues, la vibración acústica actúa acelerando la capacidad de captura en la fase rápida, que es la fase de interés en la tecnología CaL. En la Fig. 5 se ha representado también el resultado obtenido en un experimento iniciado con la vibración acústica, la cual fue desactivada a los 6 minutos de haberse iniciado la carbonatación. Como puede observarse, y a pesar de haber
25 desactivado el sonido, la curva de % de CO₂ se sigue manteniendo por debajo de la obtenida para el experimento iniciado sin vibración acústica. Esto indica que el efecto de la vibración acústica en homogeneizar la fluidización del material perdura en el tiempo una vez ésta ha sido desactivada.

Una vez completada la etapa de carbonatación llevada a cabo en los experimentos, el
30 material volvió a ser calcinado durante unos 15 minutos hasta que se completó su descarbonatación. Tras esta calcinación se realizaron pruebas de fluidización al objeto de observar como el ciclo de carbonatación/calcinación había afectado a su comportamiento. En la Fig. 6 se muestran curvas de la caída de presión en función del flujo de gas para el material ciclado. Como puede observarse, la fluidizabilidad del material ciclado en
35 condiciones ordinarias (sin vibración acústica) ha empeorado ostensiblemente. A altas

velocidades del gas fluidizante, la caída de presión del gas toma valores muy por debajo del peso por unidad de área del material, lo cual es indicativo de una fluidización altamente heterogénea caracterizada por la formación de canales de gas muy estables que perjudican en gran medida la transferencia de masa en el reactor. Esto afectará

5 previsiblemente de manera negativa a la capacidad de captura del material en un segundo ciclo. No obstante, puede notarse que la aplicación de vibración acústica al material ciclado regenera su fluidizabilidad, presentando la curva correspondiente al material ciclado y sometido a vibración acústica un aspecto similar a la del material fresco sometido a vibración acústica, es decir la caída de presión se aproxima al peso por

10 unidad de área debido a la homogeneización del estado de fluidización. Este efecto positivo sobre la fluidizabilidad producido por la vibración acústica constituirá de manera previsible una ventaja adicional que contribuirá a mejorar la regenerabilidad del material durante el proceso tecnológico CaL, en el cual éste es sometido a sucesivos ciclos de calcinación/carbonatación. La Fig. 7 confirma este resultado. Como se observa en esta

15 figura, la acción de la vibración acústica regenera la capacidad de captura del material en un segundo ciclo de calcinación/carbonatación, mientras que en ausencia de vibración acústica el material pierde capacidad de captura en el segundo ciclo. Según se desprende de estos resultados. La vibración acústica no solamente mejoraría la capacidad de captura de CO₂ en la fase rápida sino que también, y esto tiene aún mayor

20 relevancia, mantendría la capacidad de captura de la muestra en un nivel alto después de sucesivos ciclos de calcinación/carbonatación.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de captura de CO₂ por CaO a alta temperatura asistido por vibración acústica caracterizado porque:

- 5 a) el CaO es sometido en un reactor de lecho fluido de carbonatación a un flujo de gas con una concentración de CO₂, preferentemente en torno al 15% en volumen.
b) la captura tiene lugar a alta temperatura, preferentemente a 650°C.
c) el reactor es sometido a vibración acústica a través de una guía de onda conectada a una fuente de sonido, preferentemente un altavoz.

10

2.- Procedimiento de captura de CO₂ por CaO a alta temperatura asistido por vibración acústica según la reivindicación 1 caracterizado porque la vibración acústica tiene una intensidad en torno a 150 dB, preferentemente.

15

3.- Procedimiento de captura de CO₂ por CaO a alta temperatura asistido por vibración acústica según la reivindicación 1 caracterizado porque la vibración acústica tiene una frecuencia en torno a 100Hz, preferentemente.

20

4.- Uso del procedimiento descrito en las reivindicaciones anteriores en tecnologías basadas en el proceso "Ca-looping" de captura de CO₂ en poscombustión y de producción de hidrógeno por reformado de metano.

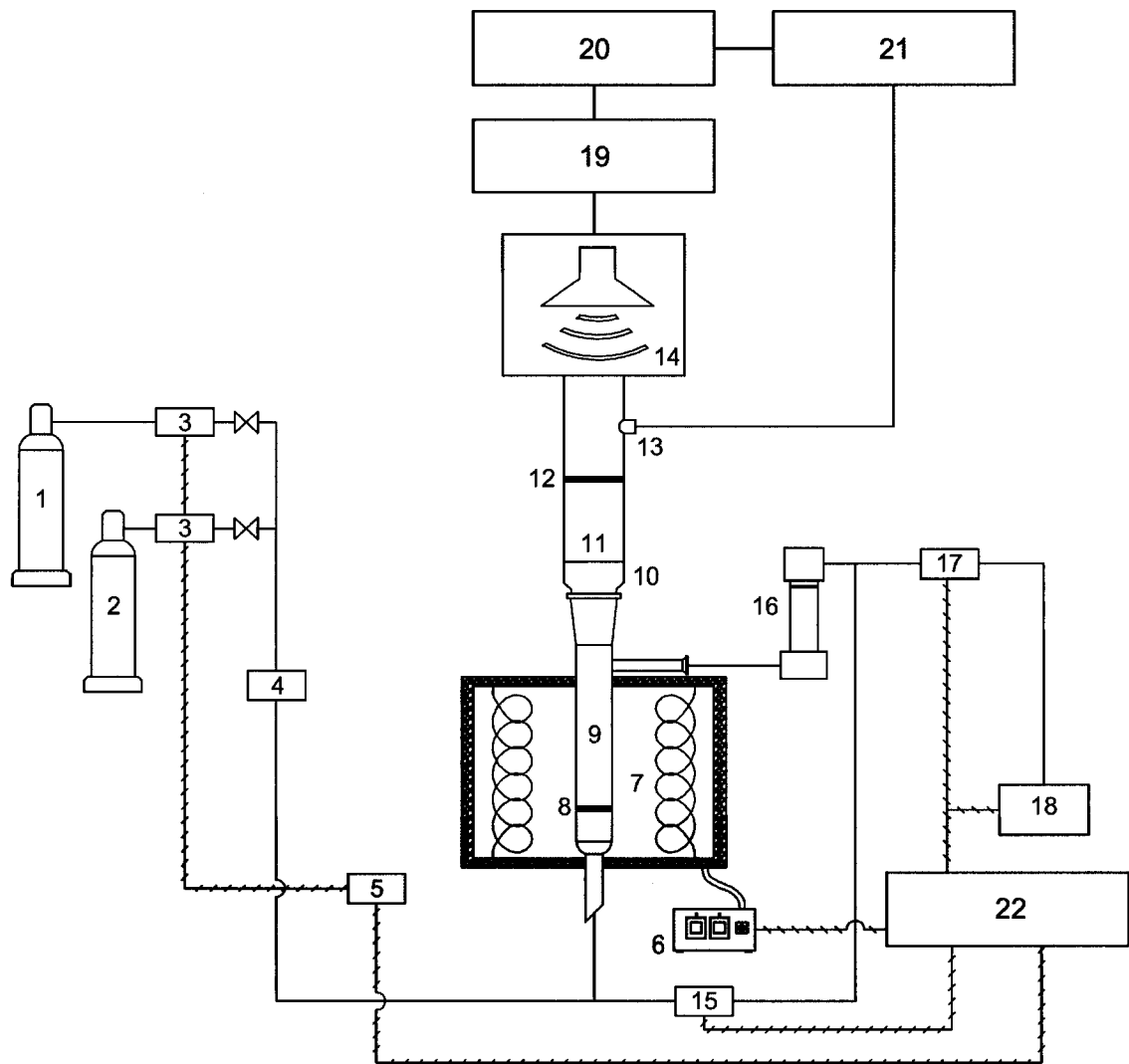


Figura 1

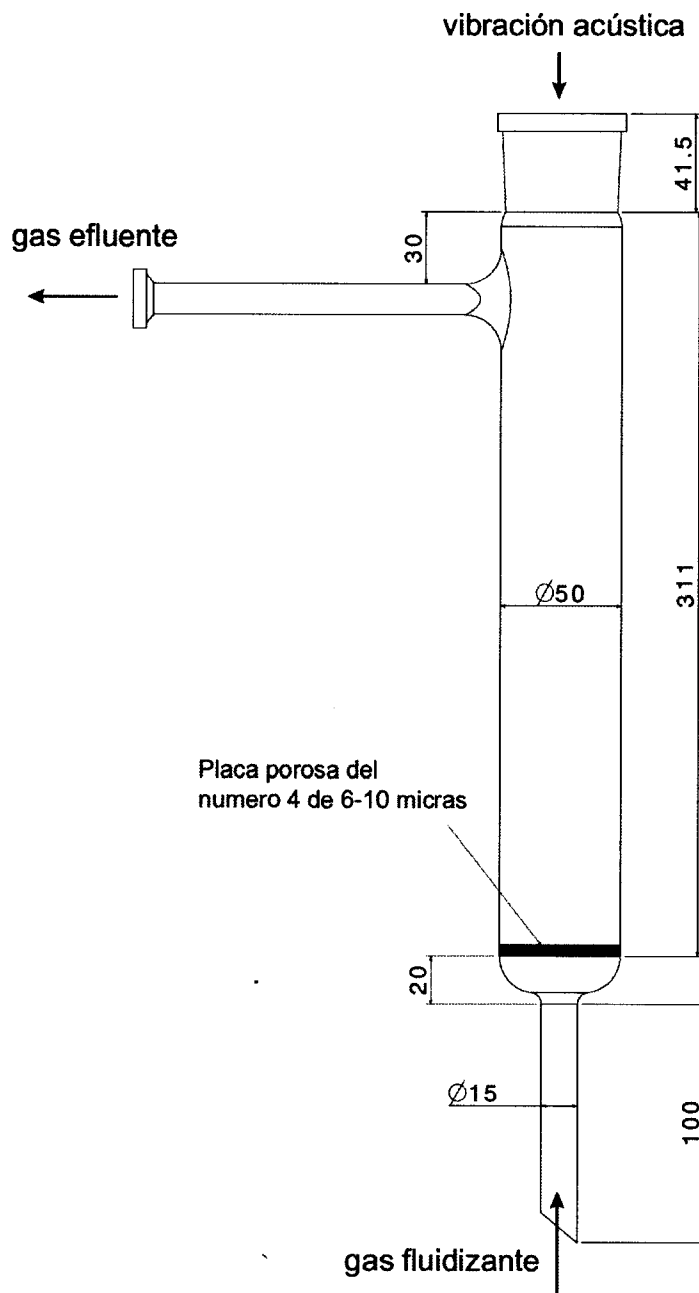


Figura 2

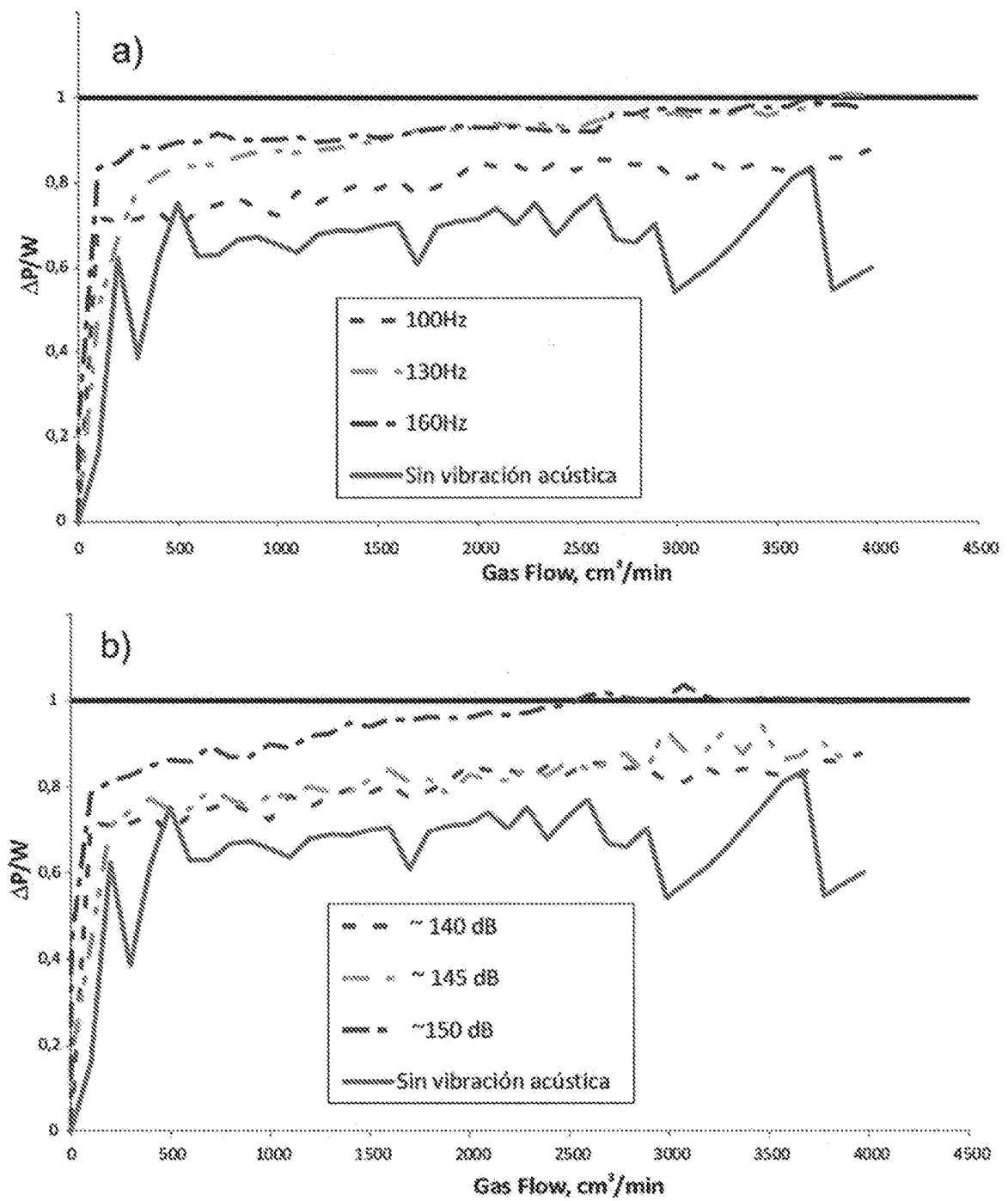


Figura 3

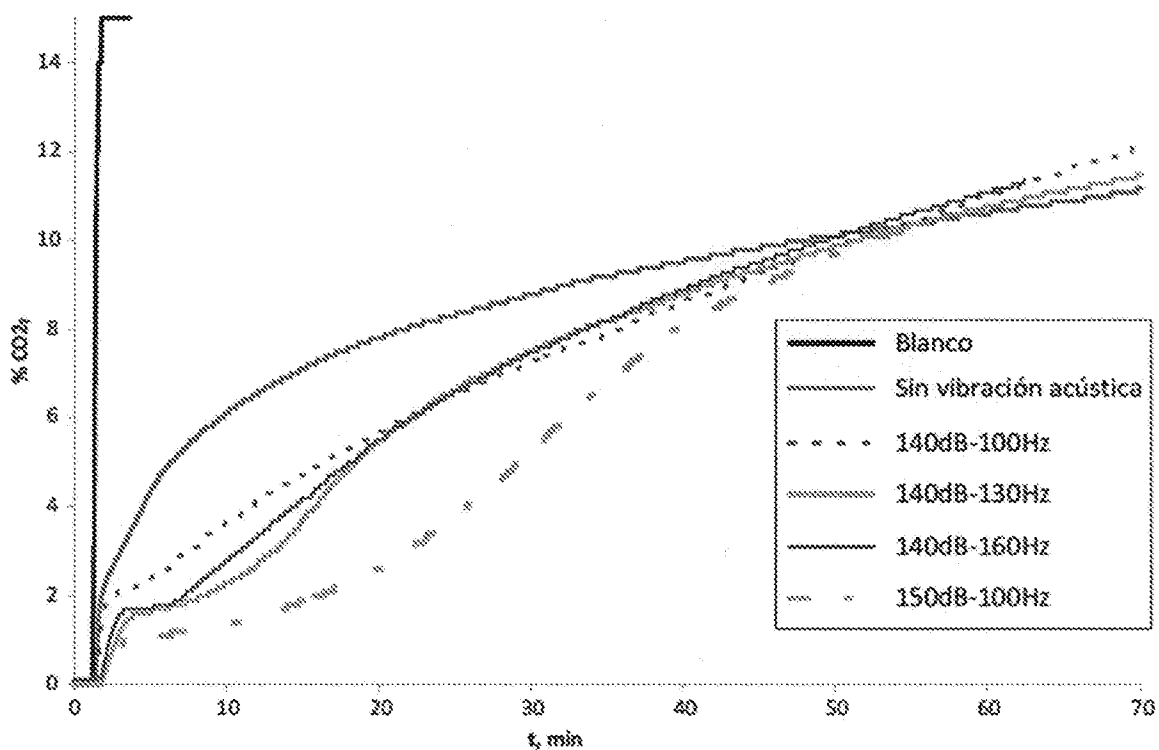


Figura 4

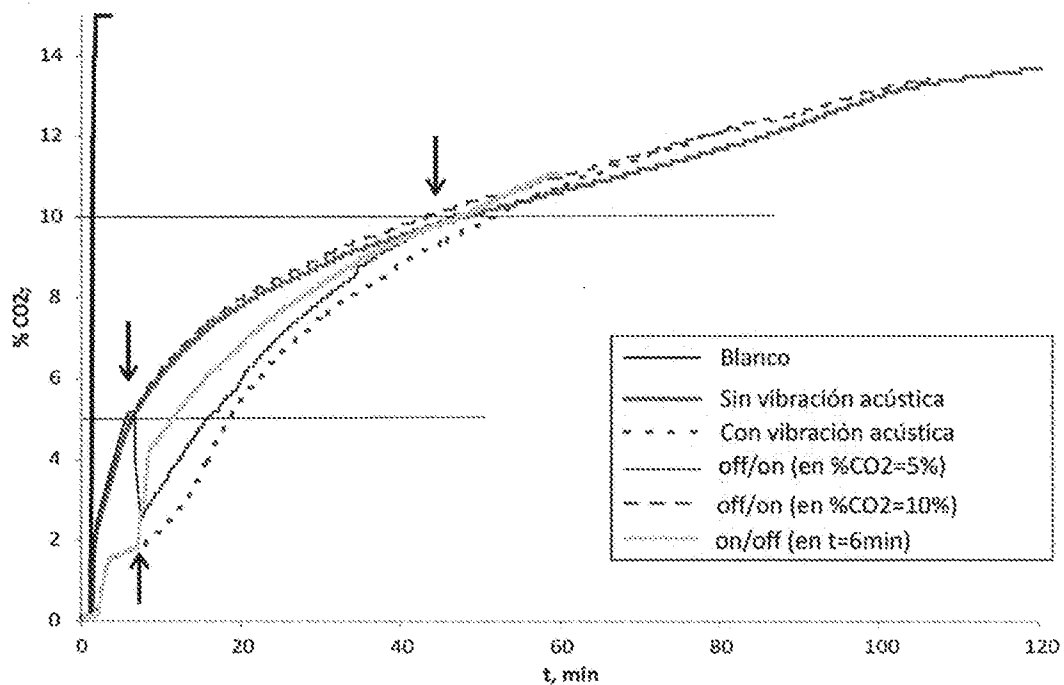


Figura 5

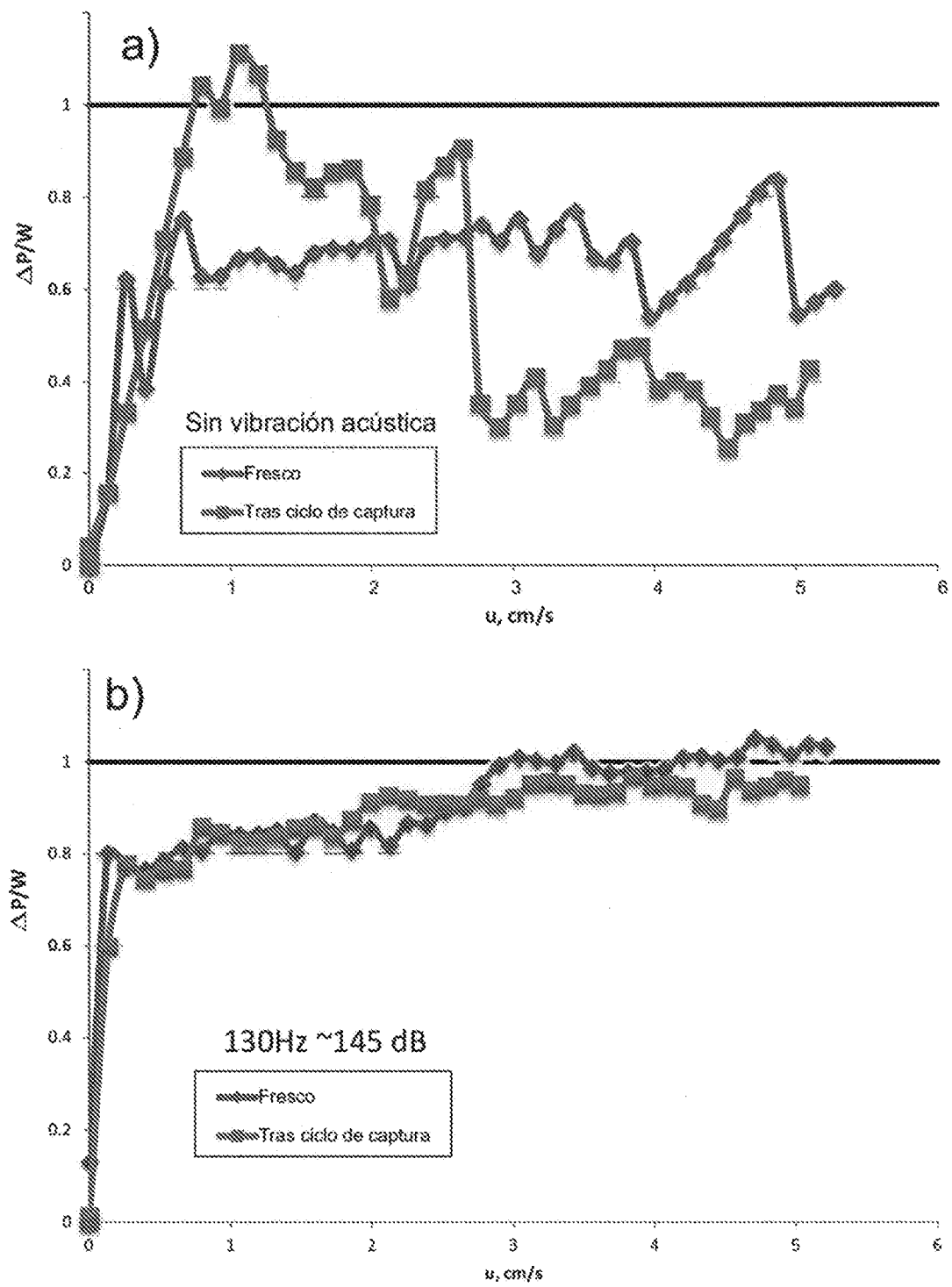


Figura 6

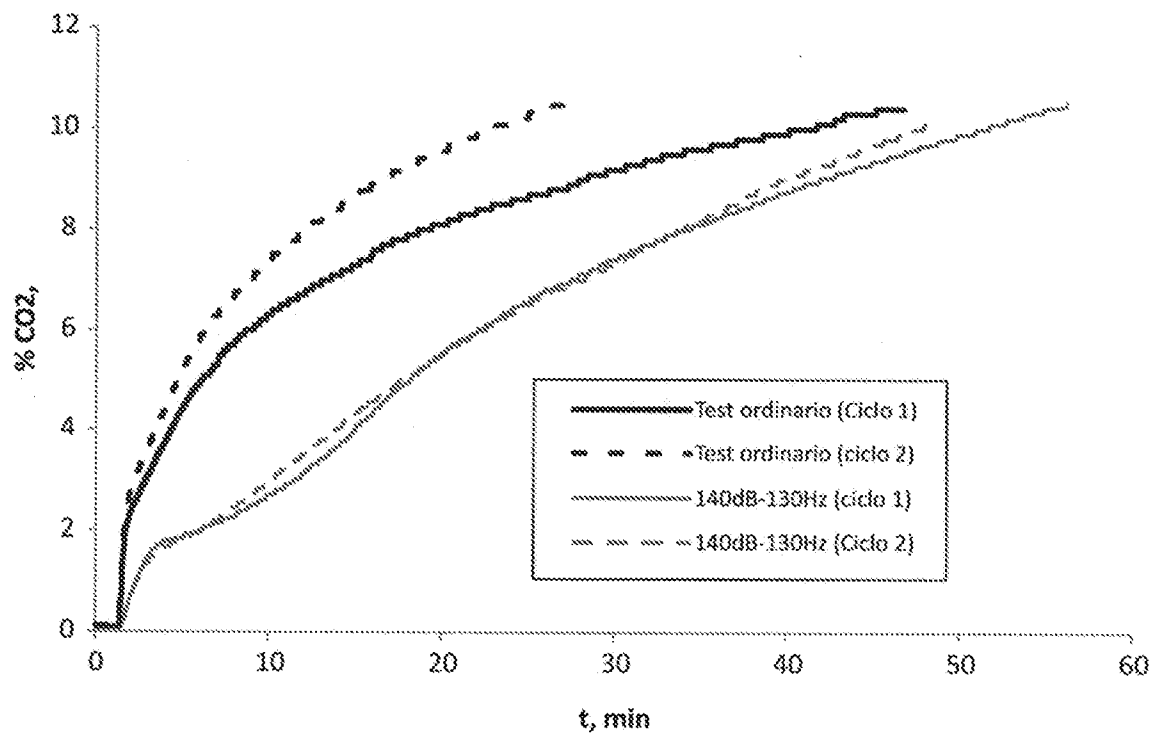


Figura 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/000012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**See extra sheet**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J, B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP, HCAPLUS**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	26/10/2011, ARENA N. et al. "Carbon Dioxide Adsorption in a Sound-Assisted Fluidized Bed of Fine Powders", XXXIV Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute,[on line] [retrieved 3.4.2014] Retrieved from internet: <URL: http://www.combustion-institute.it/proceedings/XXXIV-ASICI/papers/34proci2011.III9.pdf > , the whole document.	1-4
A	WO 2010125210 A1 (UNIV SEVILLA ET AL.) 04/11/2010, pág. 1, lines 7-19; pág. 5, lines 6-34; pág. 6, lines 11-15	1-4
A	January 2008, WU, YINGHAI, et al. "Simultaneous hydration/carbonation of FBC ash by low-frequency sonication". Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2008, vol. 47, no 1, p. 9-16, puntos 1, 2.2, 2.3 and 4	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07/04/2014Date of mailing of the international search report
(09/04/2014)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04Authorized officer
I. González Balseyro

Telephone No. 91 3496881

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2014/000012

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	2004, HUGHES, R. et al. "Design, process simulation and construction of an atmospheric dual fluidized bed combustion system for in situ CO ₂ capture using high-temperature sorbents", Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 2004, vol. 49, no 1, p. 312-313, [on line] [retrieved the 3/4/2014] Retrieved from internet: <URL: https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/49_1_Anaheim_03-04_0837.pdf >, puntos 1 and 2	1-4
A	WO 2005022667 A2 (NEW JERSEY TECH INST) 10/03/2005, pág. 1, lines 12-16; pág. 7, lines 12-14; pág. 8, lines 15-20	1-4
A	2011, VALVERDE J. M. et al. "Improving the gas-solids contact efficiency in a fluidized bed of CO ₂ adsorbent fine particles", Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 14906-14909, page 14096.	1-4
A	2011, ROMANO, MATTEO C., et al. "Application of the Sorption Enhanced-Steam Reforming process in combined cycle-based power plants", Energy Procedia, 2011, vol. 4, p. 1125-1132, punto 2.1	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2014/000012

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2010125210 A1	04.11.2010	ES2347629 A1 ES2347629 B2	02.11.2010 13.05.2011
-----	-----	-----	-----
WO2005022667 A2	10.03.2005	US2007108320 A1 US7658340 B2 US2006086834 A1	17.05.2007 09.02.2010 27.04.2006
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/000012

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J19/10 (2006.01)

B01J8/40 (2006.01)

B01D53/12 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/000012

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, B01D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	26/10/2011, ARENA N. et al. "Carbon Dioxide Adsorption in a Sound-Assisted Fluidized Bed of Fine Powders", XXXIV Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute,[en línea] [recuperado 3.4.2014] Recuperado de internet: <URL: http://www.combustion-institute.it/proceedings/XXXIV-ASICI/papers/34proci2011.III9.pdf >, todo el documento.	1-4
A	WO 2010125210 A1 (UNIV SEVILLA ET AL.) 04/11/2010, pág. 1, líneas 7-19; pág. 5, líneas 6-34; pág. 6, líneas 11-15	1-4
A	enero 2008, WU, YINGHAI, et al. "Simultaneous hydration/carbonation of FBC ash by low-frequency sonication". Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2008, vol. 47, no 1, p. 9-16, puntos 1, 2.2, 2.3 y 4	1-4

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
07/04/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
09 de abril de 2014 (09/04/2014)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
I. González Balseyro
Nº de teléfono 91 3496881

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/000012

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	2004, HUGHES, R. et al. "Design, process simulation and construction of an atmospheric dual fluidized bed combustion system for in situ CO2 capture using high-temperature sorbents", Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 2004, vol. 49, no 1, p. 312-313, [en línea] [recuperado el 3/4/2014] Recuperado de internet: <URL: https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/49_1_Anaheim_03-04_0837.pdf >, puntos 1 y 2	1-4
A	WO 2005022667 A2 (NEW JERSEY TECH INST) 10/03/2005, pág. 1, líneas 12-16; pág. 7, líneas 12-14; pág. 8, líneas 15-20	1-4
A	2011, VALVERDE J. M. et al. "Improving the gas-solids contact efficiency in a fluidized bed of CO2 adsorbent fine particles", Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 14906-14909, página 14096.	1-4
A	2011, ROMANO, MATTEO C., et al. "Application of the Sorption Enhanced-Steam Reforming process in combined cycle-based power plants", Energy Procedia, 2011, vol. 4, p. 1125-1132, punto 2.1	4

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/000012

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2010125210 A1	04.11.2010	ES2347629 A1 ES2347629 B2	02.11.2010 13.05.2011
-----	-----	-----	-----
WO2005022667 A2	10.03.2005	US2007108320 A1 US7658340 B2 US2006086834 A1	17.05.2007 09.02.2010 27.04.2006
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

B01J19/10 (2006.01)

B01J8/40 (2006.01)

B01D53/12 (2006.01)