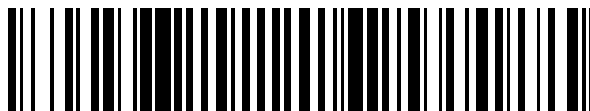


19



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

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

24.06.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.04.2013

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

11.07.2013

Fecha de la concesión:

30.04.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

09.05.2014

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (33.3%)
SERRANO, 117
28006 MADRID (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 CO₂ POR CARBONATACION DE CaO**

57 Resumen:

Dispositivo y procedimiento para la captura de CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ altamente concentrado; de modo que la fracción de carbonato en los sólidos aumente ligeramente por encima de la capacidad de captura efectiva de CO₂ en el carbonatador y dicho aumento compense la pérdida de capacidad de captura de CO₂ 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 CO₂ del sorbente más alto.

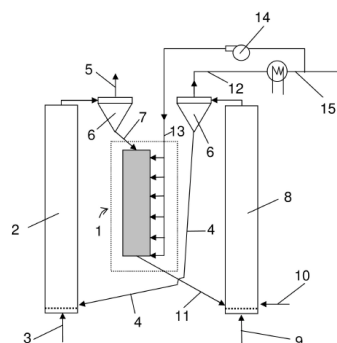


FIG. 3

ES 2 401 294 B1

DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO PARA LA CAPTURA DE CO₂
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 CO₂ 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 CO₂ altamente concentrado; de modo que la fracción de carbonato en los sólidos aumente ligeramente por encima de la capacidad de captura efectiva de CO₂ en el carbonatador y dicho aumento compense la pérdida de capacidad de captura de CO₂ 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 CO₂ del sorbente más alto.

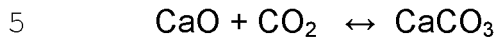
25

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Actualmente, la generación de electricidad a partir de combustibles carbonosos se lleva a cabo fundamentalmente mediante procesos de combustión, que generan importantes cantidades de CO₂, 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 CO₂ liberado en estos procesos, entre los que cabe destacar los que se basan

30

en la reacción reversible de carbonatación-calcinación de CaO y CaCO₃ (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 CO₂, especialmente en el reformado de hidrocarburos y/o en la producción de H₂. 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 CO₂ en ambientes reductores, que se remontan a 1868.

Shimizu y col.; (Shimizu et al. A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes *Trans IChemE A*, 77, 62-68,1999) publican un procedimiento para la utilización de CaO como absorbente del
20 CO₂ procedente de gases de combustión, con regeneración mediante calcinación en continuo de CaCO₃, para obtener una corriente concentrada de CO₂. 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 CaCO₃ para dar CaO y CO₂. 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 CO₂, *Energy Procedia*, 4, 393-401, 2011.), con ensayos en los
30 que se ha capturado más del 90% del CO₂, y se han alcanzado conversiones de sólidos en el carbonatador muy cercanas a su capacidad

máxima de captura efectiva de CO₂ 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 CO₂ con CaO es que el CaO muestra una tendencia a la pérdida de capacidad de captura efectiva de CO₂, X_N , (también llamada “maximum CO₂ 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 CO₂ 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 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 CO₂, X_N , no tiende a cero. Grasa y cols (CO₂ capture capacity of 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 CaO proviene de calizas naturales se frena en un valor de capacidad de captura efectiva de CO₂ residual, de 0.05-0.1 (mol CO₂ absorbidos/mol 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 CO₂ del sorbente. Sin embargo, puesto que existe una diferencia de temperatura entre el carbonatador y el calcinador de unos 300°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 CO₂, 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 CO₂ 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" *Greenhouse 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 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 CaO por hidratación, que pasa por su hidratación y deshidratación a alta temperatura, en presencia de 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 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 CO_2 .

15 Además, uno de los métodos propuestos en WO2005046862 para alcanzar mayores grados de carbonatación del CaO , consiste en aprovechar la alta presión de 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 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 CaO . Existe información en el estado del arte previo que confirma indirectamente esta tendencia a la mejora en la capacidad
25 de absorción de CO_2 por parte de CaO cuando se trabaja a altas temperaturas y presiones parciales de 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 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 CO₂. 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂, con presiones parciales de CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ por calcinación-carbonatación, y poder operar así dichos procesos en condiciones más favorables desde un punto de vista energético y económico.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere a un dispositivo para la captura de CO₂ 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 CaCO₃, que son calcinados en una corriente de sólidos rica en CaO y una corriente de gases concentrada en CO₂,

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 CO₂ 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 CO₂ 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 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 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 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 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 calcinación para obtener una corriente de sólidos recarbonatados con una fracción de carbonato por encima de la capacidad de captura efectiva de

30

CO₂ 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 CaCO₃, 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 CO₂ de
0.1 atmósferas a 650°C, seguida por una etapa de recarbonatación durante
180 segundos adicionales con una presión parcial de CO₂ de 1 atmósfera a
20 800 °C. La caliza precursora de CaO tiene más de un 98% de CaCO₃ 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 CO₂, X_N, frente al número de ciclos
25 calcinacion-carbonatación en dos ensayos de termobalanza. Uno
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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CaCO₃ 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 CO₂ 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 CaCO₃ formados/mol de CaO total) respectivamente, seguido de un periodo de reacción lento controlado por la difusión de CO₂ a través de la capa de CaCO₃ 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 CO_2 de los gases de combustión a presión atmosférica donde este gas se encuentra diluido, mediante la carbonatación de CaO puesto en contacto con dichos gases, es el tramo de reacción rápida. Por tanto, X_N define la capacidad de captura efectiva de CO_2 de una partícula de 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°C) y presión parcial de CO_2 (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 CO_2 , X_N , ganando el material una pequeña conversión adicional, ΔX^{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, ΔX^{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 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 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 CO₂ del sorbente ha mejorado sustancialmente gracias a la inclusión en cada ciclo de una nueva etapa de recarbonatación. A pesar del modesto valor de conversión adicional, ΔX^{carb} , alcanzado en cada ciclo tras la recarbonatación, se consiguen mejoras en la capacidad de captura efectiva de CO₂, 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 CO₂, X_N , en una magnitud igual a la pérdida de capacidad de captura efectiva de CO₂ que dicho sorbente está a punto de 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, ΔX^{carb} , por encima de la capacidad de captura efectiva de CO₂, $X_{105}=0.18$, de ese 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 de capacidad de captura de CO₂ 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.

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 CO₂, es necesario trabajar con valores de ΔX^{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 CaCO₃/mol Ca, y la capacidad de captura efectiva de CO₂ del sorbente se mantiene entre 0.15 y 0.20 mol CaCO₃/mol Ca. La Figura 1 indica que esto sería posible manteniendo el sorbente en un ambiente de CO₂ 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 ΔX^{carb} y con ello mantener la capacidad de captura efectiva de CO₂ 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 ΔX^{carb} . Los resultados de la Figura 1 y 2 indican unos valores razonables de capacidad de captura efectiva de CO₂ 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^o-850 °C en el recarbonatador operando en atmósfera rica en CO₂.

Como se ha mostrado, los tiempos de contacto entre CaO parcialmente carbonatado y CO₂ durante la recarbonatación son suficientemente cortos para plantear condiciones de diseño y operación de un nuevo dispositivo para la captura mejorada de CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂
10 incorpora un reactor carbonatador (2) de lecho fluidizado circulante que captura el CO₂ contenido en la corriente de gases de combustión (3), que opera a temperaturas cercanas a 650° C, se alimenta de una corriente de sólidos rica en 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 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 °C y que quema combustible (9), con una mezcla de O₂/CO₂ (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 CO₂ (12), que se separa de la corriente de sólidos rica en 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 CO₂ 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 CO₂, intentando adaptar el CO₂ 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

rearbonatador (1). En una realización preferente, la alimentación de flujo de CO₂ concentrado (13) se realiza reciclando con una soplante (14) o similar una parte del flujo de CO₂ concentrado (15) que es enfriado en una etapa de enfriamiento y purificación de la corriente de gases concentrada en CO₂ (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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ (12) y una corriente de sólidos rica en CaO (4), parte de la corriente de gases concentrada en CO₂ (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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂, o supone un ahorro en las necesidades de alimentación de sorbente fresco al sistema para mantener una cierta capacidad de captura efectiva de CO₂ 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 H₂O para formar Ca(OH)₂, 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 CaCO₃ 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 penalizaciones energéticas relevantes asociadas a la calcinación de la corriente de sólidos recarbonatados (11) adicional formado en el reactor recarbonatador (1).

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

15 - El consumo de CO₂ en el reactor recarbonatador (1) es solo una pequeña fracción del CO₂ contenido en la corriente de gases de combustión (3) capturado en el reactor carbonatador (2) o de la corriente de gases concentrada en CO₂ (12) generada en el reactor calcinador (8).

20 - El consumo de CO₂ en el reactor recarbonatador (1) es solo una pequeña fracción del CO₂ contenido en la corriente de gases de combustión (3) capturado en el reactor carbonatador (2) o de la corriente de gases concentrada en CO₂ (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 CO₂ al reactor recarbonatador (1) en las condiciones adecuadas de presión y temperatura, teniendo en cuenta la disponibilidad de CO₂ a alta temperatura en la corriente de gases concentrada en CO₂ (12) que abandona el reactor calcinador (8) de la Figura 4 y en la corriente gases concentrada en CO₂ (12) a baja temperatura de la que se extrae el

30

flujo de CO₂ 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 CO₂ concentrado (13), utilizando calor de la corriente de sólidos rica en CaO (4) o similar. El CO₂ desaparece progresivamente de la fase gas del flujo de CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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

rearbonatador (1) puede acomodar dispositivos que forman parte del estado del arte para distribuir el CO₂ 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 CO₂. El reactor rearbonatador (1) emite una corriente de sólidos rearbonatados (11) que se alimenta al reactor calcinador (8) para su regeneración como corriente de sólidos rica en CaO (4) y corriente de gases concentrada en CO₂ (12). Parte de la corriente de gases concentrada en CO₂ (15) generada en el reactor calcinador (8) se recicla al reactor rearbonatador (1) como flujo de CO₂ concentrado (13).

En otra realización particular, el reactor rearbonatador (1) es un conjunto de lechos fluidizados en serie respecto a la corriente de sólidos rearbonatados (11). Al lecho situado a más altura, se alimenta la corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7), que reaccionan con una parte del flujo de CO₂ concentrado (13) proveniente de la etapa de calcinación. La corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7) se rearbonatan en esta etapa y aumentan su temperatura debido al calor liberado durante la rearbonatación 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 CO₂ 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 CO₂ de gases de combustión de carbón. En lo que se refiere a las partículas de CaO circulando en el sistema, supongamos una capacidad efectiva de captura de CO₂ de 0.18 (ver Figura 1 y 2).
15 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 necesario diseñar el reactor recarbonatador (1) para conseguir una
20 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 CO₂ que se alimenta al carbonatador (1) mayores de 60 segundos. Anticipando ineficiencias en el proceso de reacción y/o un cierto factor de seguridad para alcanzar una conversión de 0.21, nos permite elegir un tiempo de
25 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 CO₂/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 CO₂, 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/m³ supone aproximadamente 90 m³ de reactor recarbonatador (1). Si suponemos una altura de 10 m de reactor recarbonatador (1), resulta una superficie transversal de 9 m², que se compara favorablemente con los 200 m² que son necesarios en el reactor carbonatador (2) de lecho circulante usado para la absorción de CO₂ (suponiendo un flujo molar de CO₂ típico en estos reactores de 8-10 mol CO₂/m²s)

El consumo de flujo de CO₂ concentrado (13) en el reactor recarbonatador (1) descrito en este ejemplo, sería de 20 kg/s, lo que supone un 3 % del CO₂ total que abandona el reactor calcinador (8) a través de la corriente de gases concentrada en CO₂ (12). El flujo de CO₂ del reactor calcinador (8), de 600 Kg/s, se ha calculado operando en condiciones adiabáticas quemando combustible (9) con una mezcla de O₂/CO₂ (10) en condiciones habituales (25% O₂) 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 CO₂ 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 CO₂ concentrado (13) supone menos del 10%.

A partir del flujo de CO₂ concentrado (13), y asumiendo una velocidad máxima del gas de 0.03 m/s (en condiciones normales) en los puntos de

inyección de CO₂ 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 de carbonatación completa de los sólidos hasta a su capacidad de captura efectiva de CO₂, X_N, (de 0.17 a 0.18 en el ejemplo), que puede hacerse mediante un mayor aporte de CO₂ en la parte superior del reactor recarbonatador (1). En el resto del reactor recarbonatador (1), la inyección de CO₂ puede diseñarse para permitir la desaparición completa del CO₂ inyectado en un punto cercano de la llegada de los sólidos al punto siguiente, minimizando así flujos de CO₂ y pérdidas de presión en la etapa necesaria de bombeo de CO₂ al reactor recarbonatador (1).

Puesto que la reacción de carbonatación que tiene lugar en el reactor recarbonatador (1) es exotérmica, puede demostrarse con un balance de calor que incluso la alimentación de CO₂ en el flujo de CO₂ concentrado (13) a temperatura ambiente supone un calentamiento de 65°C de la corriente de sólidos recarbonatados (11) resultante del reactor recarbonatador (1) (suponiendo una capacidad calorífica media de los gases de 850 J/kg°C y los sólidos de 1000 J/kg°C). Dicha corriente de sólidos recarbonatados (11) se dirigen finalmente al reactor calcinador (8), que opera a temperaturas superiores a 900°C para permitir la calcinación de sólidos recarbonatados (11) en una corriente de sólidos rica en CaO (4) y corrientes de gases concentrada en CO₂ (12) que pueden sufrir una o 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 carbonatador (2) y el reactor calcinador (8) tienen además otros componentes calcáreos inactivos (como CaSO₄) 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂/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 CO₂, 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/m³ supone aproximadamente 55 m³ de reactor recarbonatador (1).

El consumo de flujo de CO₂ 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 CO₂ concentrado (13), que en este ejemplo se ha supuesto de un 30 %.

5 En este ejemplo se ha adoptado también la suposición de que el CO₂ 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
10 circulante) la sección del mismo debería de ser de 30 m². 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 CO₂ concentrado (13) puede precalentarse a 500 °C antes de entrar al reactor recarbonatador (1), puede calcularse una temperatura de salida de
15 los sólidos recarbonatados (11) del orden de 710 °C.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para la captura de CO₂ por carbonatación de 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 CaO (4) que proviene de un reactor calcinador (8), y
 - un reactor calcinador (8) que comprende un conducto de entrada por donde entra una corriente de sólidos con CaCO₃ (11), que son calcinados en una corriente de sólidos rica en CaO (4) y una corriente de gases concentrada en CO₂ (12)
- 10

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),
 - otro conducto de entrada para la alimentación de un flujo de CO₂ 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 CO₂ de los sólidos en el reactor carbonatador (2), y
 - un conducto de salida para la alimentación de la corriente de sólidos (11) recarbonatados, del reactor recarbonatador (1) al reactor calcinador (8).
- 20
- 25

2. Dispositivo según la reivindicación 1 caracterizado porque el reactor recarbonatador (1) es un lecho móvil vertical con alimentación de flujo de CO₂ concentrado (13) a distintas alturas.

30

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 CO₂ por carbonatación de CaO que comprende las etapas de:

15 - carbonatación de una corriente de sólidos rica en CaO (4) que captura el CO₂ contenido en una corriente de gases de combustión (3) para formar una corriente de sólidos parcialmente carbonatados (7),

20 - calcinación de una corriente de sólidos con CaCO₃ (11) mediante la quema de un combustible (9) en presencia de una mezcla de O₂/CO₂ (10) caracterizado por la introducción de 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 (7) obtenidos en la etapa de carbonatación con un flujo de CO₂ 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 CO₂ de los sólidos en el reactor carbonatador (2).

30 7. Procedimiento según reivindicación 6 caracterizado porque la temperatura de la etapa de recarbonatación está entre 650° y 850° C y 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 CaCO_3 /mol Ca, y la capacidad de captura efectiva de CO_2 del sorbente se mantiene entre 0.15 y 0.20 mol CaCO_3 /mol Ca.

9. Procedimiento según reivindicaciones 6 a 8 caracterizado porque el flujo de CO_2 concentrado (13) es enfriado en una etapa de enfriamiento y purificación de la corriente de gases concentrada en CO_2 (12).

10. Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque el flujo de CO_2 concentrado (13) es precalentado antes de introducirlo en el reactor recarbonatador (1).

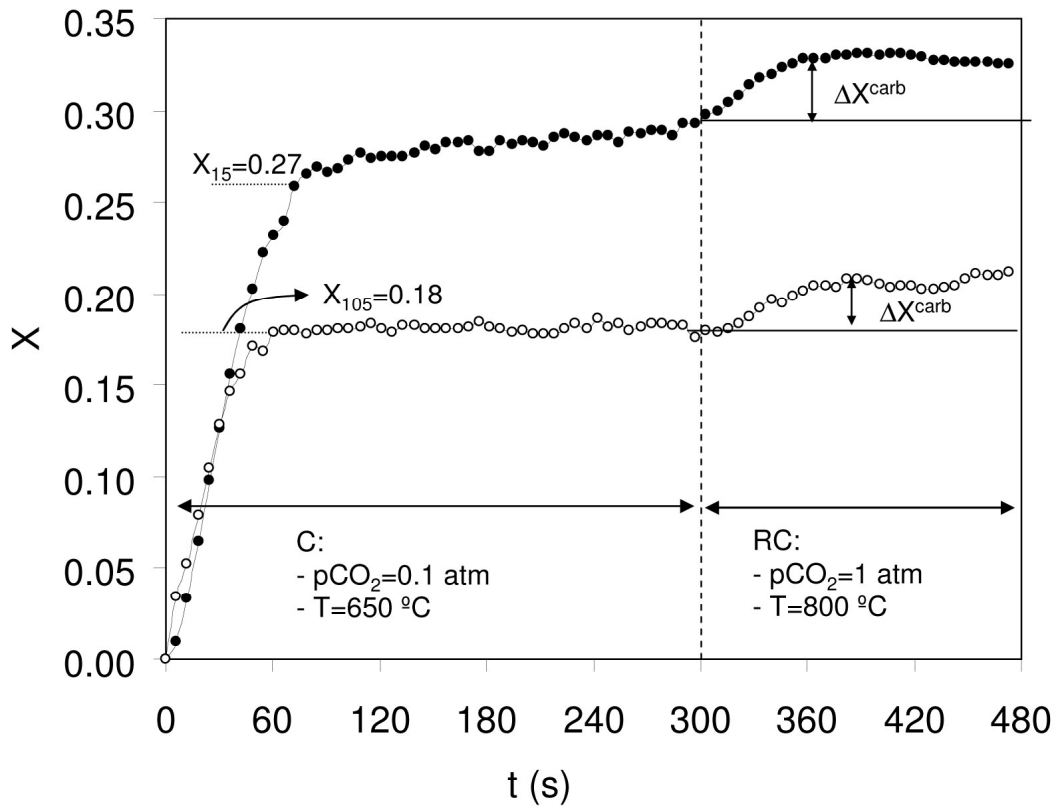


FIG. 1

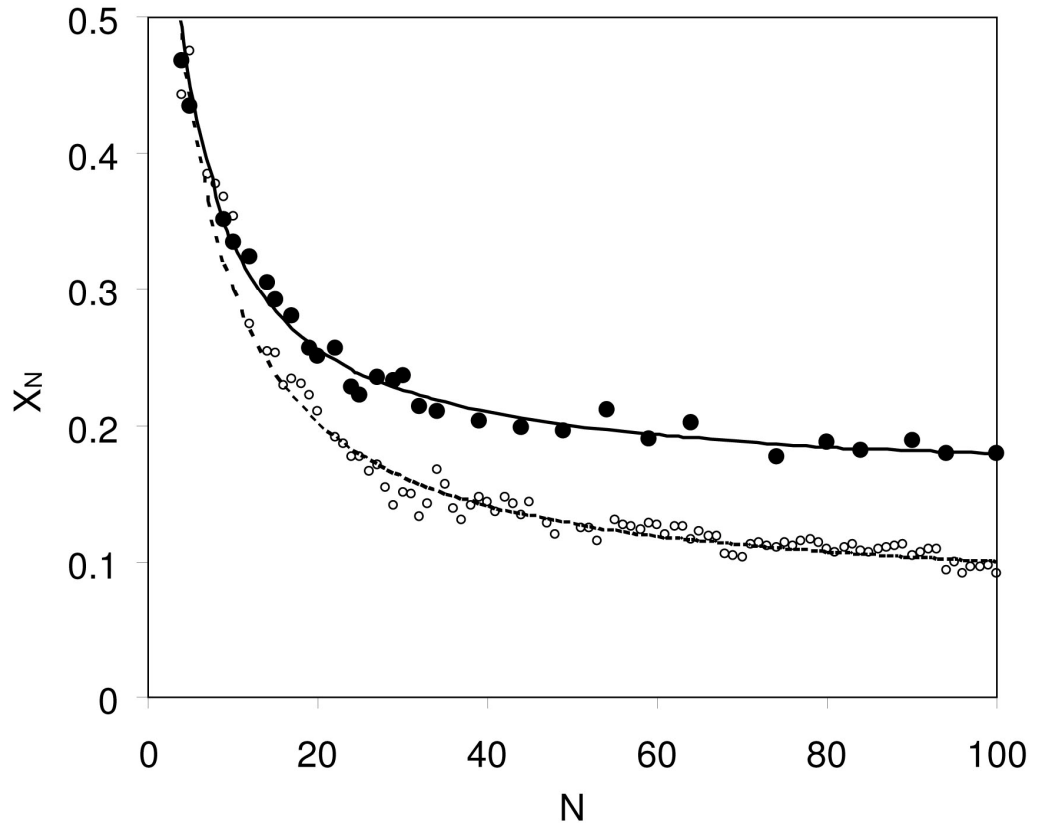


FIG. 2

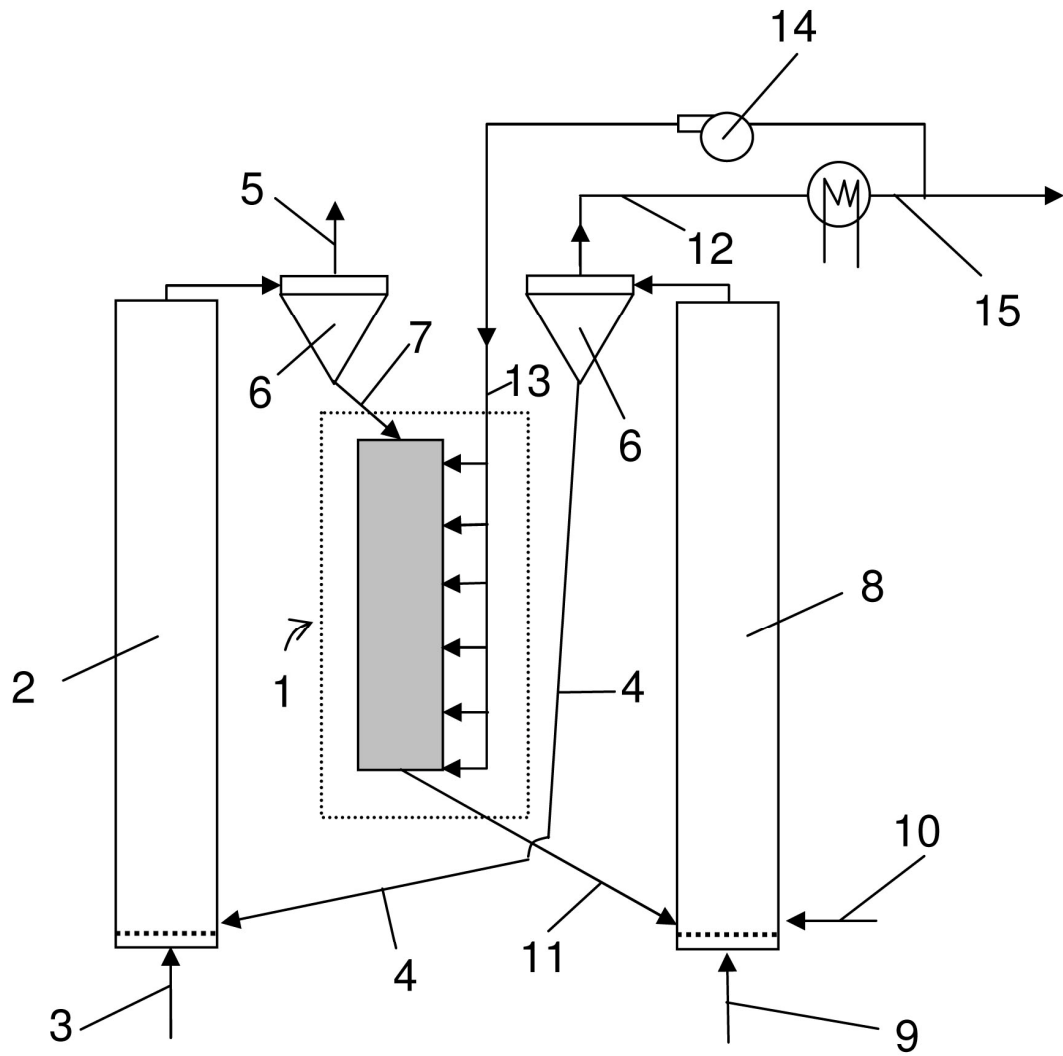


FIG. 3

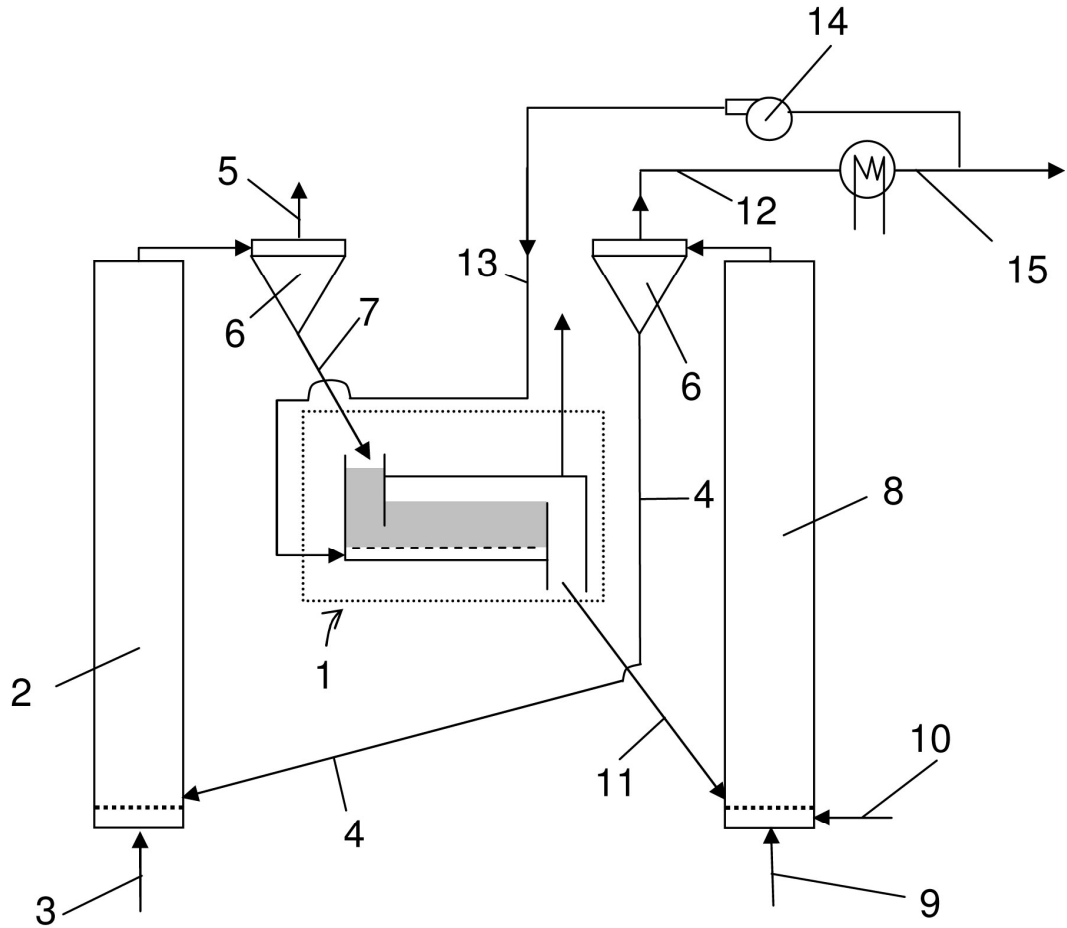


FIG. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201131062

②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.06.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B01D53/83** (2006.01)
B01D53/62 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2005046862 A1 (CANADA NATURAL RESOURCES et al.) 26.05.2005, páginas 2-6,16.	1-10
A	WO 2007002882 A2 (UNIV OHIO STATE et al.) 04.01.2007, párrafos [0022],[0023],[0032],[0033].	1-10
A	ES 2192994 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION) 16.10.2003, columna 3, líneas 64-68; columna 4, líneas 1-5; resumen.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
26.06.2013

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

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

B01D, Y02

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

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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.06.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2005046862 A1 (CANADA NATURAL RESOURCES et al.)	26.05.2005
D02	WO 2007002882 A2 (UNIV OHIO STATE et al.)	04.01.2007
D03	ES 2192994 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION)	16.10.2003

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para la captura de CO₂ por carbonatación de CaO y posterior calcinación del CaCO₃ formado donde se introduce una etapa intermedia de recarbonatación con CO₂ concentrado. También es objeto de la invención el dispositivo para llevar a cabo dicho procedimiento.

El documento D01 divulga un procedimiento para la reactivación del sorbente CaO en un proceso de absorción de CO₂. Este método busca incrementar la capacidad de captura de CO₂ de los sorbentes a base de CaO aplicando una corriente 100%CO₂ directamente a dicho sorbente lo que le hará capaz de absorber CO₂ adicional después de múltiples ciclos de calcinación/carbonatación. (Ver páginas 2-6, 16).

El documento D02 divulga un proceso de separación de CO₂ de una mezcla de gases poniendo en contacto dicha corriente de gases con un absorbente (CaO) y posterior calcinación del sorbente gastado para su regeneración (ver párrafos [0022], [0023], [0032], [0033]).

El documento D03 divulga un proceso de captura de CO₂ mediante la carbonatación de caliza a 650-750°C y regeneración del sorbente mediante calcinación. (Ver columna 3, líneas 64-68; columna 4, líneas 1-5; resumen).

Ninguno de los documentos D01-D03 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un proceso de captura de CO₂ mediante carbonatación/calcinación que incorpore una etapa intermedia de recarbonatación entre la carbonatación y calcinación, lo cual permite frenar la caída de la capacidad de captura efectiva de CO₂ en el CaO que sufren estos procesos de carbonatación/calcinación con el paso de los ciclos.

Por lo tanto, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 1-10 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.