



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



Simulación del proceso de carbonatación – calcinación para captura de CO₂. Estrategias de mejora del proceso

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN ENERGÍAS RENOVABLES Y
EFICIENCIA ENERGÉTICA**

Autor: Etayo Rillo, Fernando

Director: Romeo Giménez, Luis Miguel

Curso académico: 2010/2011

Convocatoria: Septiembre 2011

Resumen

El objetivo del presente trabajo es la búsqueda de nuevas variaciones del método de captura de CO₂ mediante ciclos de carbonatación – calcinación que puedan suponer mejoras del proceso, como una disminución de la penalización energética.

Se comienza el trabajo con una revisión bibliográfica sobre el proceso de carbonatación para captura en post-combustión de CO₂ y otros métodos de captura.

Se han llevado a cabo modelos con el software de simulación Aspen Plus, en su versión 7.2

Se comienza la simulación con un caso de referencia con un esquema similar a los que se están estudiando en la actualidad en plantas piloto y experimentales. Se trata de un proceso de captura en el que los gases de escape de la combustión de una central térmica se hacen pasar por un carbonatador en el que se captura el CO₂. Los sólidos que salen de este carbonatador se regeneran en un calcinador en el que se realiza una oxicombustión de carbón para aportar la energía necesaria para la regeneración. A partir del caso de referencia se buscan nuevas alternativas que puedan producir alguna mejora.

En primer lugar se estudia la modificación de la temperatura y la presión del carbonatador. Aumentando la temperatura los resultados muestran una disminución de la conversión de CO₂, del calor aprovechable de los gases de salida del calcinador y del flujo de calor saliente del carbonatador. Por otra parte esta modificación tiene las ventajas de disminuir la necesidad de carbón y oxígeno en el carbonatador, la alimentación fresca y la purga. También disminuyen las irreversibilidades y aumenta el calor que puede aprovecharse de los gases de salida del carbonatador.

Un aumento de la presión del carbonatador, hasta 1,5 atm, muestra un ligero aumento del carbón y oxígeno consumidos en el calcinador, así como de la purga y la alimentación fresca. Sin embargo también favorece el equilibrio y aumenta ligeramente el calor aprovechable en los intercambiadores.

Por último se ha comprobado el efecto que tiene modificar el esquema añadiendo un intercambiador de calor entre la corriente de sólidos que va del carbonatador al calcinador y la que va del calcinador al carbonatador. Esto provoca una disminución del carbón y oxígeno necesarios en el calcinador y en consecuencia del calor aprovechable de los gases de salida de este reactor. Este esquema también implica una reducción de las irreversibilidades con una menor exergía destruida en el carbonatador y el calcinador.

Índice

| | |
|---|----|
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Revisión bibliográfica | 2 |
| 2.1 Proceso de captura con carbonatación..... | 2 |
| 2.2 Reactividad del CaO en la carbonatación..... | 6 |
| 2.3 Reactivación por hidratación | 8 |
| 2.4 Sorbentes sintéticos | 8 |
| 2.5 Dopaje y pretratamiento químico..... | 9 |
| 2.6 Esquemas de captura | 9 |
| 2.7 Tecnologías de captura de CO ₂ | 11 |
| 2.7.1 Captura de CO ₂ en post-combustión..... | 11 |
| 2.7.2 Captura de CO ₂ en pre-combustión | 12 |
| 2.7.3 Oxicombustión | 12 |
| 2.8 Otras técnicas de separación de CO ₂ | 13 |
| 2.8.1 Absorción química con aminas..... | 13 |
| 2.8.2 Absorción química con amoniaco | 13 |
| 2.8.3 Membranas | 14 |
| 2.8.4 Procesos de absorción física..... | 14 |
| 2.8.5 Procesos de adsorción física..... | 14 |
| 2.8.6 Chemical Looping | 14 |
| 2.8.7 Criogenia | 15 |
| 3. Simulación de un ciclo de referencia | 16 |
| 3.1 Descripción del modelo..... | 16 |
| 3.2 Hipótesis de partida | 16 |
| 3.3 Simplificaciones..... | 17 |
| 3.4 Zonas del modelo | 18 |
| 3.4.1 Combustión | 18 |
| 3.4.2 Carbonatador | 20 |
| 3.4.3 Calcinador..... | 21 |
| 3.5 Análisis exergético..... | 23 |
| 3.6 Resultados de los casos de referencia | 24 |
| 4. Simulación de esquemas modificados del proceso | 27 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.1 | Modificación de las condiciones del carbonatador | 27 |
| 4.1.1 | Variación de la temperatura del carbonatador..... | 28 |
| 4.1.2 | Variación de la presión del carbonatador | 30 |
| 4.2 | Intercambio de calor entre las corrientes de reciclo | 33 |
| 5. | Conclusiones..... | 36 |
| 6. | Referencias..... | 37 |

1. Introducción

Con su contribución al efecto invernadero, las emisiones de CO₂ están teniendo un gran impacto en el cambio climático global. Su concentración en la atmósfera ha aumentado desde antes de la industrialización, con unos niveles aproximados de 280 partes por millón en volumen en 1860, hasta unas 316 ppmv en 1958 y aún más rápidamente en los últimos años, hasta llegar a 369 ppmv actualmente. Las predicciones indican que se podrían alcanzar concentraciones superiores a 750 ppmv en 2100 si no se toman las medidas adecuadas para corregir la situación actual. La generación energética a partir de combustibles fósiles en centrales térmicas es la mayor fuente de emisiones de CO₂. No obstante, estas plantas tienen un papel importante cubriendo la demanda energética [31].

Existen diversas opciones para mitigar las emisiones de CO₂, entre ellas la mejoras en la eficiencia energética, el cambio a fuentes energéticas combustibles menos intensivas en carbono, las energías renovables, la energía nuclear, las mejoras en los sumideros biológicos de CO₂, la reducción de emisiones de otros gases de efecto invernadero y la captura y almacenamiento de CO₂. La captura y almacenamiento de CO₂ tiene el potencial para reducir los costes globales de mitigación y aumentar la flexibilidad para reducir las emisiones de CO₂ [32].

Una amplia aplicación de la captura y almacenamiento de CO₂ depende de la madurez de la tecnología, los costes, el potencial global, la difusión y transferencia de la tecnología a países en desarrollo y su capacidad para aplicar la tecnología, aspectos regulatorios, cuestiones medioambientales y percepción pública.

Hoy en día existen multitud de procesos y tecnologías de captura de CO₂ que implican nuevos esquemas de generación de la energía que pueden ser exitosos en los sectores del gas y del petróleo, pioneros en tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂, pero pocos de estos esquemas pueden considerarse adecuados para la generación de energía basada en el carbón [16].

La captura de CO₂ por carbonatación representa una solución potencial de aplicación tanto para plantas nuevas como para plantas existentes. A diferencia de lo que sucede en los procesos de absorción química, la penalización energética en la captura de CO₂ con el proceso de carbonatación se reduce drásticamente por la posibilidad de generar energía adicional de varias fuentes de alta temperatura presentes en el sistema. No obstante, la captura de CO₂ por carbonatación sigue teniendo una importante penalización energética con respecto al proceso sin captura. Por este motivo, cualquier avance que permita mejorar la eficiencia energética de la captura puede resultar importante para promover la progresiva implantación de estos sistemas.

En el presente trabajo se ha estudiado el proceso de captura de CO₂ con ciclos de carbonatación – calcinación para intentar buscar modificaciones del esquema habitual que puedan proporcionar una disminución de la penalización energética. Para ello se han realizado simulaciones del modelo habitual como referencia y de modificaciones de este utilizando el software Aspen Plus V7.2 (para más información sobre este programa consultar Anexo I).

2. Revisión bibliográfica

2.1 Proceso de captura con carbonatación

El proceso de captura de CO₂ mediante carbonatación comienza con la calcinación de caliza para producir óxido de calcio y CO₂. A continuación se lleva el óxido de calcio que reacciona con el CO₂ presente en los gases de combustión para formar de nuevo CaCO₃. Este ciclo se repite indefinidamente, pudiendo concentrar el CO₂ en la corriente proveniente del proceso de calcinación y almacenarse posteriormente (Figura 1).

La calcinación es una reacción endotérmica, que necesita de altas temperaturas (en torno a los 900°C) para que pueda producirse, mientras que la carbonatación es exotérmica, que se lleva a cabo de 600-700°C para favorecer la cinética [9].

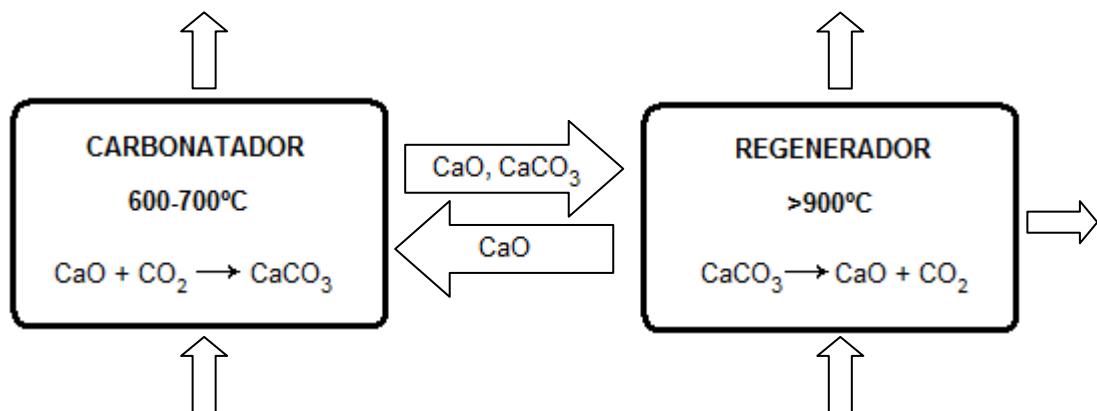


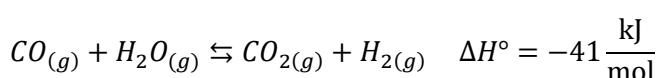
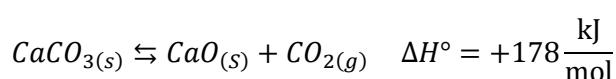
Figura 1. Esquema de un ciclo de captura de CO₂ por carbonatación

Las plantas de captura de CO₂ con carbonatación presentan la gran ventaja de capturar el azufre sin necesidad de instalar otro sistema de captura de SO₂, lo cual repercute en la inversión de la planta.

El SO₂ tiene una gran afinidad por el CaO, el cual desplaza en la reacción al CO₂, que es menos afín.

Sin embargo, la formación de CaSO₄ provoca bloqueo en los poros de las partículas debido a que el sulfato de calcio tiene un volumen molar mucho mayor. Impidiendo el acceso del CO₂ al centro de la partícula.

Las ecuaciones globales que tienen lugar en estos esquemas son las siguientes, en caso de que haya azufre [11].



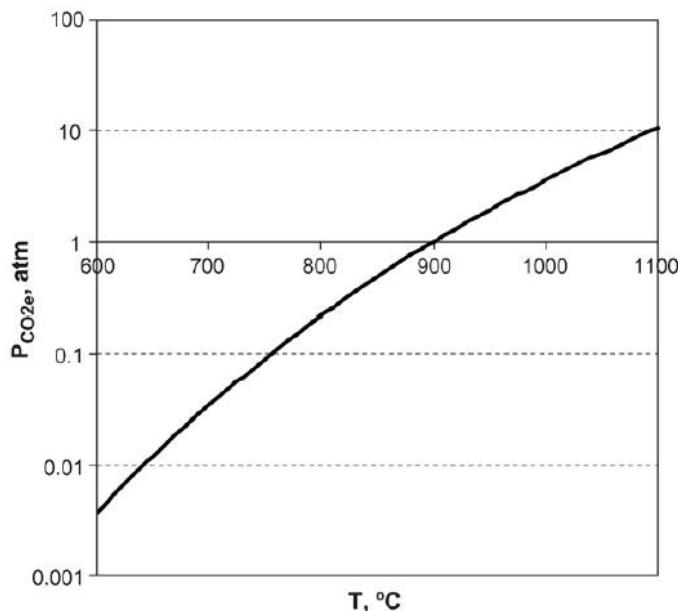
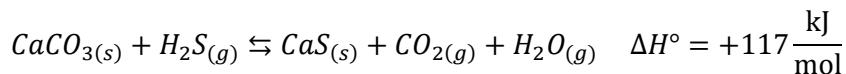
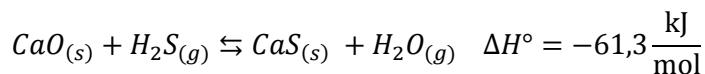
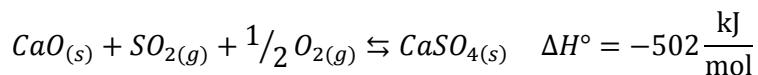


Figura 2. Equilibrio de presión del CO₂ en CaO [26]

En la figura 2 se muestra el equilibrio de la reacción de carbonatación. Para la regeneración del carbonato en el calcinador en CO₂ a 1 atm se requiere una temperatura de 900°C o mayor. Para conseguir esta temperatura se puede realizar una oxicombustión en este reactor.

En la reacción de carbonatación, la difusión del CO₂ a través de la capa de carbonato cálcico limita la capacidad de conversión del sorbente. En la figura 3 se muestra un esquema del progreso de la reacción.

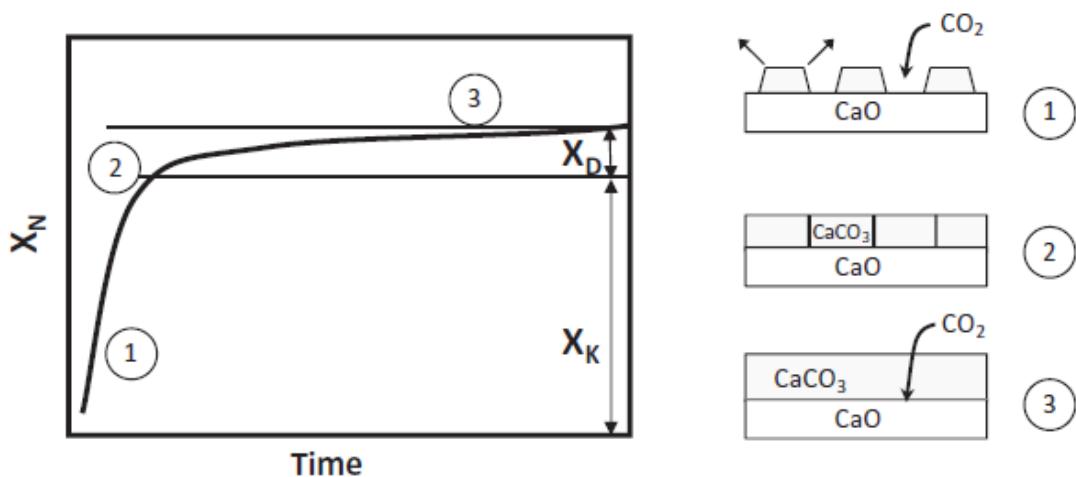


Figura 3. Representación esquemática de la conversión del sorbente en la carbonatación [3]

Durante la etapa de reacción rápida, la reacción tiene lugar en la superficie libre del CaO por medio de formación de núcleos y posterior crecimiento del CaCO_3 . En esta etapa el proceso de carbonatación está limitado por la cinética de la reacción entre el CaO y el CO_2 . El final de la etapa rápida ocurre cuando el CaCO_3 en crecimiento forma una capa continua sobre el sorbente sin reaccionar, el espesor de esta capa suele mantenerse constante durante los ciclos de carbonatación y tiene un valor de unos 49 nm al final de la etapa de reacción rápida. La conversión de CaO bajo el régimen cinético de la etapa rápida (X_K) es proporcional a la superficie libre y al espesor de la nueva capa formada [3].

Una vez que la superficie libre se ha cubierto por el CaCO_3 , la reacción de carbonatación todavía puede continuar mediante la difusión del CO_2 a través de la capa de producto, ganando así una cierta cantidad de conversión X_D . En este régimen, la reacción química y la difusión de CO_2 controlan el proceso [3].

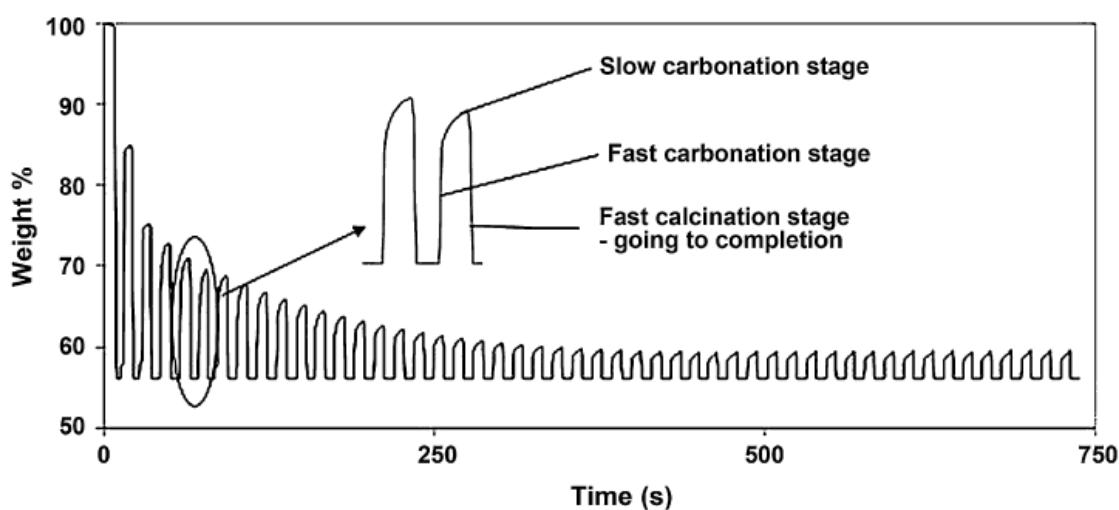


Figura 4. Capacidad de captura del CaO durante 50 ciclos de captura y liberación del CO_2 representada en términos de cambio masico frente al tiempo [19]

En la figura 4 se observa el decrecimiento de la capacidad de captura que sufre el sorbente con el número de ciclos de carbonatación y calcinación. Mientras la masa tras la calcinación permanece constante, el cambio de la masa durante la carbonatación se reduce drásticamente con el número de ciclos. Puede comprobarse que se mantiene una capacidad de captura residual constante.

Diversos estudios han mostrado que, para partículas con una estructura de poros similar, la resistencia a la difusión de CO_2 hacia las superficies de CaO libre se incrementa conforme aumenta el tamaño de partícula. Para el primer ciclo de calcinación, los efectos de la difusión en el interior de la partícula son responsables de las tasas de reacción menores en partículas de mayor tamaño. Sin embargo, como se observa en la figura 5, las variaciones de la conversión con distintos tamaños de partícula son modestas, lo que indica que la principal razón de la resistencia a la reacción del CO_2 con CaO es de origen químico. Con partículas cicladas 20 veces las diferencias en las pendientes de la etapa rápida prácticamente desaparecen. Esto implica que no hay efectos de difusión en el interior de las partículas y la tasa de reacción está controlada por el mecanismo de reacción, teniendo lugar uniformemente en la superficie de CO_2 libre [14].

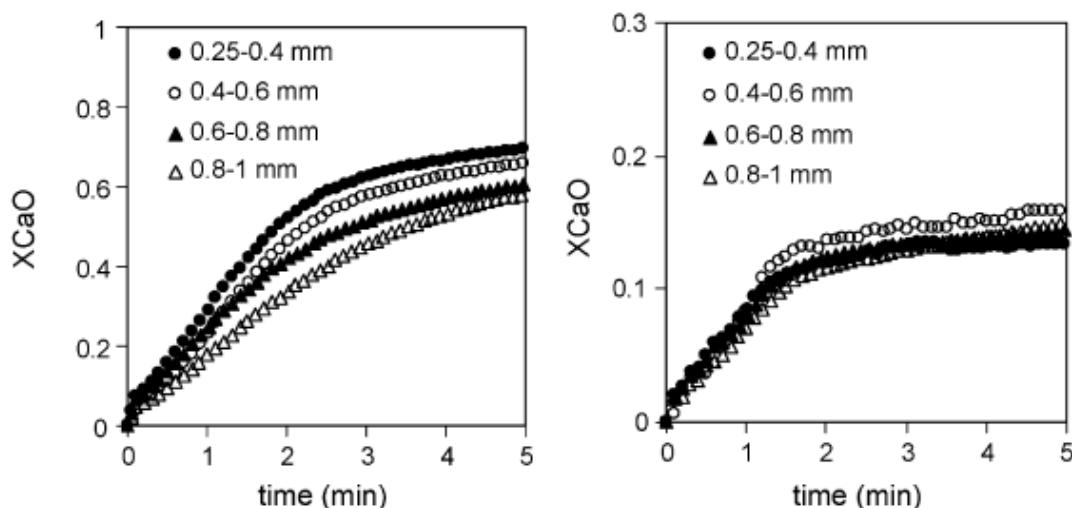


Figura 5. Curvas de conversión frente al tiempo con distintos tamaños de partícula para el primer ciclo (izquierda) y el número 20 (derecha) [14]

El tipo de caliza que se utilice en el proceso genera texturas muy diferentes en la calcinación, lo que puede llevar a diferencias en la reacción y en los niveles de conversión máximos alcanzados. Además de en la reacción de CaO con CO_2 , el tipo de caliza también influye en su reacción con SO_2 . No obstante, los resultados de algunos estudios [14] muestran que la tendencia a la desactivación es similar con distintas calizas.

La elección del tipo de caliza puede tener un efecto importante según sus propiedades de atracción, algo que debe ser tenido en cuenta en el diseño de sistemas de captura con carbonatación.

En un estudio sobre la tendencia a la atracción realizado en la planta de 30 kW del INCAR-CSIC (para más información de esta y otras plantas de captura de CO_2 con carbonatación, consultar

el Anexo II), se observó una atrición inicial rápida de dos tipos de calizas durante la etapa de calcinación, seguida de un periodo de estabilidad durante el cual el cambio en los tamaños de las partículas resultó despreciable [13]. En la figura 6 se comprueba cómo cuanto más largo es el tiempo de circulación de los sólidos mayor es la fracción másica de partículas finas. Después de un periodo de 40 horas la distribución de tamaños de partícula permanece constante con el tiempo, con más del 90% de los sólidos por debajo de 100 μm .

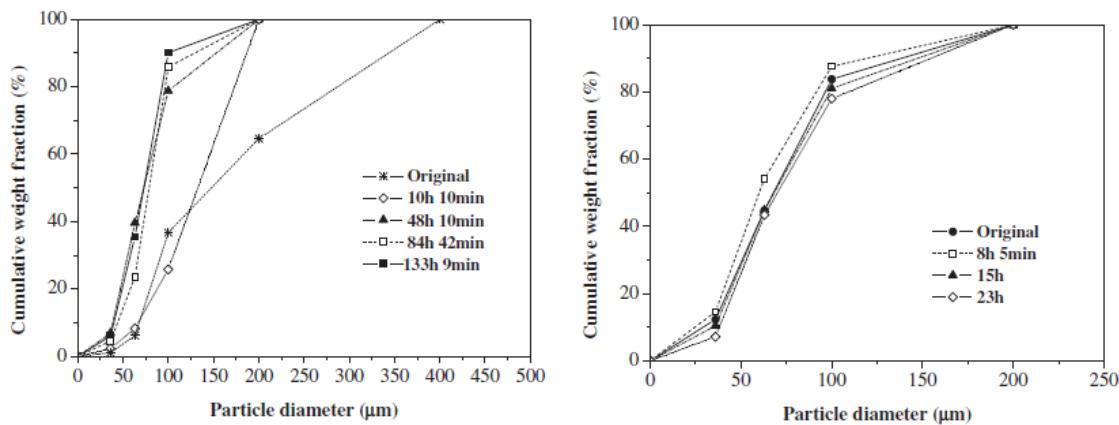


Figura 6. Distribución acumulada del tamaño de partícula para dos tipos de calizas [13]

2.2 Reactividad del CaO en la carbonatación

Se denomina X_{ave} la máxima conversión media de CaO cuando se mantiene una cantidad suficientemente grande de sólidos en el carbonatador, para permitir así tiempos de residencia altos de los sólidos. La reacción de carbonatación puede progresar en régimen rápido de reacción con temperaturas sobre 600°C y las concentraciones habituales de CO₂ en gases de combustión. Un tiempo de residencia de los sólidos de unos pocos minutos debería ser suficiente para alcanzar una conversión cercana a X_{ave} .

La caliza puede alcanzar en el régimen rápido de reacción un nivel de conversión X_N que disminuye conforme aumenta el número de ciclos. Wang y Anthony propusieron una ecuación añadiendo una actividad residual [26]:

$$X_N = \frac{1}{1/(1 - X_r) + kN} + X_r$$

Esta ecuación funciona bien con $k = 0,52$ y $X_r = 0,075$ para la mayor parte de las calizas y una amplia variedad de condiciones de operación. El valor de X_r corresponde a la máxima conversión del sorbente en la carbonatación en un sistema continuo, sin flujo de alimentación fresca de caliza y sin agentes de desactivación como el SO₂. Sin embargo, puede alcanzarse un valor mucho mayor de conversión del CaO añadiendo un flujo de alimentación fresca. Con altos valores de alimentación fresca de caliza una fracción alta de las partículas de sorbente en el ciclo corresponde a aquellas que han sido cicladas un número pequeño de veces y pueden por tanto alcanzar mayores conversiones.

La fracción de sólidos que entran al carbonatador tras haber circulado un número N de veces en el ciclo cuando se añade un flujo de alimentación fresca F_0 responde a la siguiente ecuación:

$$r_N = \frac{F_0/F_{CaO}}{(1 + F_0/F_{CaO})^N}$$

Aunque en cualquier proceso de adsorción es deseable tener un bajo consumo de alimentación fresca (bajos valores F_0/F_{CaO}), en el caso de la carbonatación se pueden utilizar valores altos de F_0/F_{CaO} debido al bajo coste del sorbente [26].

La conversión media del CaO circulante en el sistema sigue la siguiente expresión:

$$X_{ave} = \sum_{N=1}^{N=\infty} r_N X_N$$

Teniendo en cuenta la desactivación del sorbente por formación de sulfato de calcio resulta:

$$X_{ave} = \sum_{N=1}^{N=\infty} r_N X_N - \frac{F_{CO_2}}{F_0 r_{C/S}}$$

Donde $r_{C/S}$ es el ratio molar C/S en el combustible. En la figura 7 se muestra la tendencia que sigue X_{ave} según las ecuaciones anteriores.

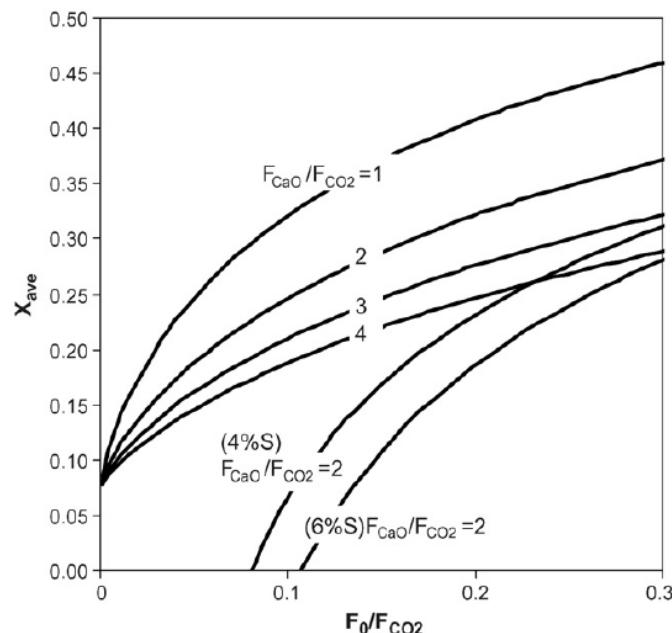


Figura 7. X_{ave} en función de F_0/F_{CaO} , F_{CaO}/F_{CO_2} y dos contenidos en azufre del combustible [26]

2.3 Reactivación por hidratación

Debido a la reducción de la actividad que experimentan los sorbentes con el número de ciclos se han propuesto varios esquemas que permitan superar este problema. Uno de ellos consiste en integrar en el ciclo de carbonatación – calcinación un proceso de reactivación por medio de un reactor de hidratación [4]. El uso de materiales con mayores capacidades de captura reduce las tasas de circulación de sólidos y, por tanto, los requerimientos en el calcinador y el flujo de alimentación fresca.

La hidratación es un mecanismo de reactivación que ya está establecido que se ha propuesto para su uso con sorbentes basados en calcio para la captura de SO_2 . El proceso de hidratación utilizado con la captura de CO_2 difiere del que se emplea con SO_2 porque existen diferencias entre los mecanismos de las reacciones de carbonatación y sulfatación. El bloqueo de los poros no es tan crítico en la reacción de carbonatación. Durante los ciclos de carbonatación – calcinación en un proceso de captura de CO_2 , la disminución en la capacidad de captura se debe principalmente a la sinterización del sorbente, que reduce el área superficial de los sólidos. Este mecanismo va acompañado por la formación de la capa de producto en las superficies de CaO libre y que limita drásticamente la reacción de carbonatación.

La idea del mecanismo de reactivación por hidratación consiste en utilizar la tendencia a expandirse del CaO durante la hidratación debido a la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para poder exponer una fracción mayor de CaO tras la descomposición del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el calcinador o en el carbonatador. Los sorbentes calcinados tras la hidratación tienen una mayor área superficial y volumen de poro y por tanto una mayor capacidad de captura de CO_2 [4].

Junto al impacto positivo que supone el empleo del mecanismo de hidratación para reactivar el sorbente por el aumento de su actividad en la captura de CO_2 también hay que tener en consideración los impactos negativos que pueden surgir, como por ejemplo el que supone el consumo de vapor.

2.4 Sorbentes sintéticos

Los sólidos más ampliamente utilizados para la carbonatación son de origen natural, como la caliza o la dolomita. Sin embargo se están estudiando sorbentes sintéticos que puedan mejorar la captura de CO_2 [5]. El más simple de ellos es el carbonato de calcio precipitado, que tiene una reactividad mayor que la caliza natural. También posee un área superficial mayor que la caliza.

Otros sorbentes sintéticos se han creado dispersando CaO sobre una matriz de material inerte como mayenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) y CaTiO_3 . Se ha comprobado que su reactividad aumenta al incrementarse la concentración de CO_2 , algo que no ocurre con los sorbentes naturales.

Se han preparado también sorbentes mediante co-precipitación con una fórmula nominal $\text{Ca}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_x$, siendo $\text{M} = \text{Cr, Mn, Co, Cu y Ce}$. El sorbente dopado con cerio es el que ha mostrado la mejor reactividad con CO_2 en la etapa de reacción rápida, teniendo una propensión muy baja hacia la sulfatación.

Se han investigado también sorbentes de CaO derivados de distintos precursores organometálicos. Los que ha mostrado mejor rendimiento han sido los obtenidos de la calcinación de propianato de calcio y acetato de calcio.

Cualquier sorbente sintético debe poder producirse mediante procesos sencillos y con materiales simples para poder ser competitivo con los bajos costes de los sorbentes naturales.

2.5 Dopaje y pretratamiento químico

La modificación de la dolomita con ácido acético produce una actividad considerablemente mayor que la de la muestra original. Utilizando una disolución de etanol y agua para modificar el CaO también se encontró una conversión mayor que con una hidratación con agua destilada. Dopando calizas con soluciones acuosas de sales como Na_2CO_3 o NaCl produce una pequeña mejora de la reactividad a largo plazo. La tasa de carbonatación para CaCO_3 precipitado se mejora significativamente tras doparlo con Li_2CO_3 ; sin embargo produce una disminución de la reactividad de las partículas a largo plazo [5].

2.6 Esquemas de captura

Existen varios esquemas de captura de CO_2 por carbonatación. Algunos de los más comunes se presentan a continuación. Estos esquemas se diferencian principalmente por el modo en el que se hace llegar al calcinador la energía necesaria para la calcinación de la caliza.

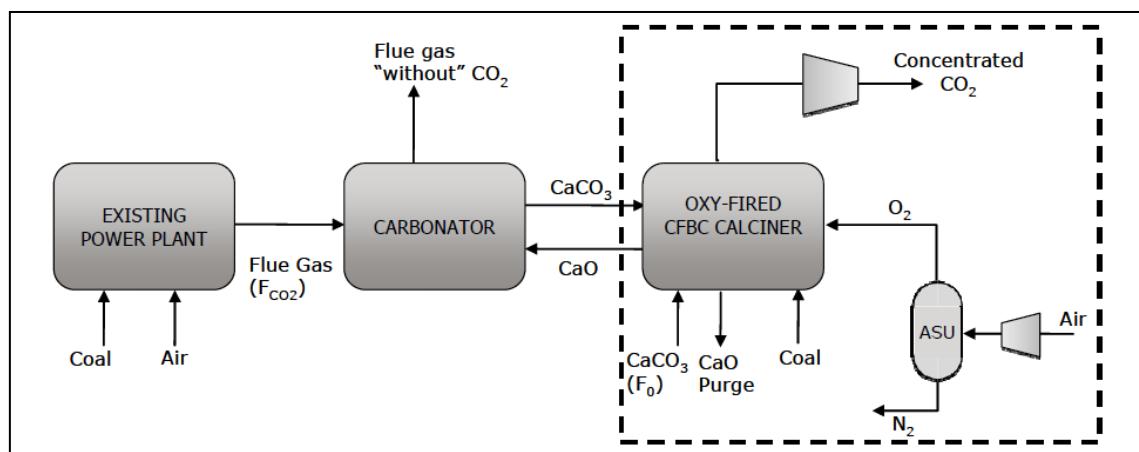


Figura 8. Esquema de planta de captura de CO_2 [2]

El esquema de la figura 8 muestra una planta existente de energía unida a una planta de separación de CO_2 . Es el esquema de planta más simple, en el cual al carbonatador llegan los gases de escape de una combustión y pueden proceder de una planta existente y la temperatura necesaria para conseguir la calcinación se consigue con una oxicombustión en el mismo calcinador.

La figura 9 muestra el esquema de una planta de captura de CO_2 . Esta planta es similar al esquema anterior, con la diferencia de que el combustor está integrado en el carbonatador.

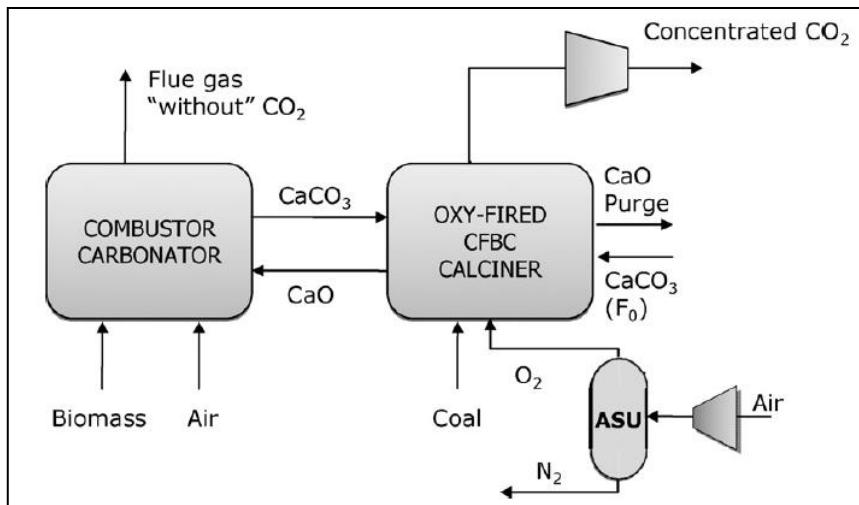


Figura 9. Esquema de planta de captura de CO₂, en el que el combustor está integrado en el carbonatador [1]

El esquema de la figura 10 muestra una planta de captura de CO₂ que no requiere de oxicombustión en el calcinador, debido a que la energía necesaria se consigue de llevando parte del CaO procedente del calcinador al combustor en donde se calienta y luego se lleva de vuelta al calcinador donde transfiere la energía a la reacción [20].

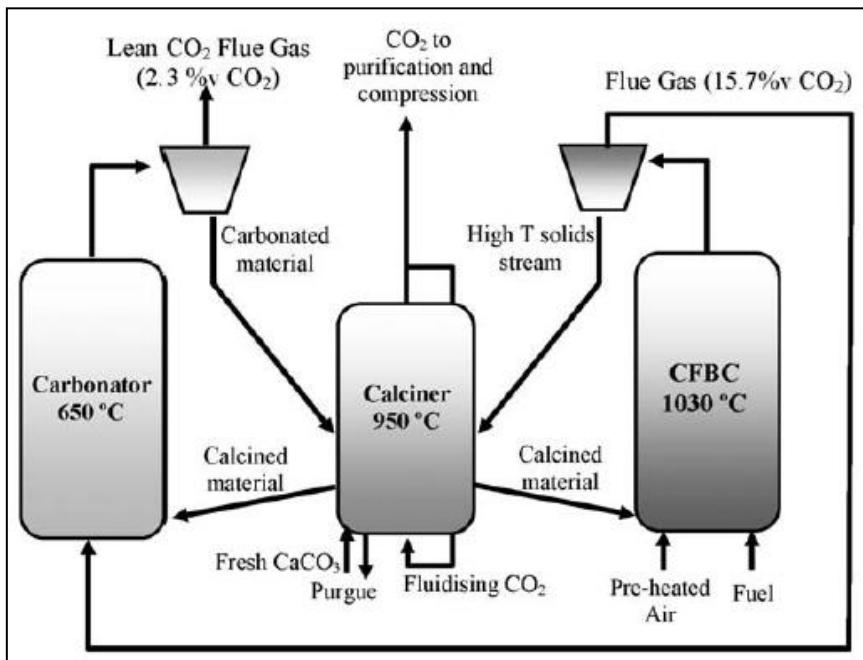


Figura 10. Esquema de planta de captura de CO₂, con doble lecho fluido [20]

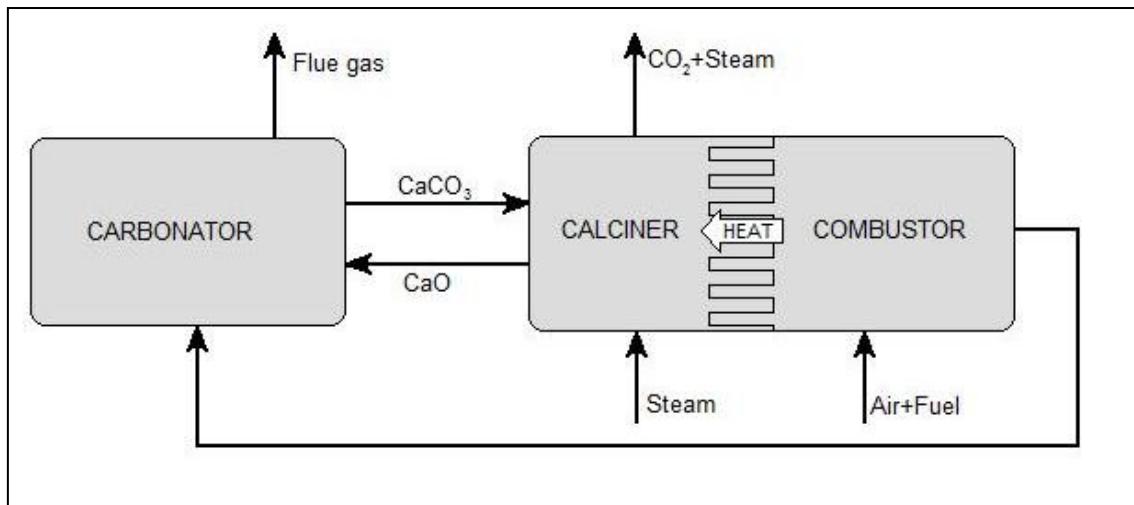


Figura 11. Esquema de planta de captura de CO₂, el calcinador está separado físicamente del combustor mediante un intercambiador de calor

La figura 11 muestra el esquema de una planta en el que el calcinador está separado físicamente del combustor mediante un intercambiador de calor entre ambos, con la consiguiente dificultad del intercambio de calor entre los lechos.

2.7 Tecnologías de captura de CO₂

El presente trabajo se centra en la captura de CO₂ en post- combustión mediante ciclos de carbonatación y calcinación. No obstante existen otras tecnologías que merece la pena revisar, especialmente en estos momentos en los que estas tecnologías no se han implantado a gran escala y no hay ningún proceso de captura que se haya impuesto sobre los demás. Para la captura de CO₂ existen tres enfoques principales: post-combustión, pre-combustión y oxicombustión.

2.7.1 Captura de CO₂ en post-combustión

Este tipo de captura implica la separación del CO₂ producido en una combustión. Se requiere esta separación porque no es factible la captura de todos los gases de escape de la combustión debido, entre otras cosas, a los altos costes de compresión y almacenamiento. La captura de CO₂ en post-combustión es en muchos aspectos similar al proceso de desulfuración de los gases que ya se lleva a cabo habitualmente para la captura del CO₂ producido en las combustiones de carbón o petróleo.

Las bajas concentraciones de CO₂ de los gases de escape de combustión (normalmente entre el 4 y el 14%) implican que ha de tratarse un gran volumen de gases, lo que supone altos costes y equipos de gran tamaño. Cuando se utiliza un solvente para la captura de CO₂ se requiere una importante cantidad de calor para su regeneración. Este calor puede generarse en la misma planta o importarse. Cuando se genera in situ, el CO₂ producido por esta generación de calor también debe ser capturado; en estos casos la elección del combustible necesario tiene una gran influencia en el rendimiento técnico y económico de la captura de CO₂ [18]. A pesar de esta dificultad, la captura en post-combustión tiene el mayor potencial de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero a corto plazo, debido a que puede ser utilizado en

plantas existentes que generan dos tercios de las emisiones de CO₂ del sector energético [12]. Existen varias tecnologías de separación de CO₂ que pueden ser empleadas en la captura en post-combustión, como la absorción química, la separación con membranas y la destilación a baja temperatura.

2.7.2 Captura de CO₂ en pre-combustión

Este tipo de captura se lleva a cabo con un proceso de gasificación en el que el combustible reacciona con oxígeno, aire o vapor para dar principalmente monóxido de carbono e hidrógeno. Esta mezcla de gases se hace reaccionar en un reactor de desplazamiento en el cual el CO reacciona con vapor para dar CO₂ y más H₂. Tras este paso se separa el CO₂ del H₂ y este se utiliza como combustible en una planta de turbina de gas de ciclo combinado. Esta tecnología suele usarse para gasificación de carbón, pero es posible utilizarla también con cualquier combustible líquido o gaseoso [22]. La captura en pre-combustión basada en carbón se califica dentro de los sistemas de Gasificación Integrada en Ciclo Combinado o GICC. Las dos tecnologías predominantes de gasificación con gas natural son el reformado con vapor y el reformado autotérmico, siendo el primero el proceso más común [28].

La ventaja de este la captura en pre-combustión se basa en la transformación de un combustible carbonoso a un combustible sin carbono. La energía química del carbono se transforma en energía del hidrógeno.

La producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles es intensiva en energía y alrededor del 20-25% de la energía se disipa irreversiblemente durante la conversión. La corriente que se obtiene de los reactores de desplazamiento suele tener una concentración de CO₂ del 15-60% en base seca y la presión total es habitualmente de 2 a 7 MPa, lo que permite una separación más eficiente. Además del coste de la unidad de separación de aire, la compresión de aire y oxígeno requiere una sustancial cantidad de energía. Utilizando absorción con aminas para capturar el CO₂ seguido de una unidad de adsorción por cambio de presión (PSA) para la recuperación del hidrógeno, se consigue una penalización energética en una planta de reformado con vapor de gas natural de alrededor del 3% con un 88% de captura [28].

2.7.3 Oxicombustión

Este método puede considerarse como una modificación de la captura en post-combustión y consiste en realizar la combustión con oxígeno prácticamente puro en lugar de aire, lo que conlleva una alta concentración de CO₂ en los gases de salida. Parte de los gases de escape ricos en CO₂ se recirculan para conseguir una temperatura similar a la combustión con aire, ya que si la combustión se lleva a cabo con oxígeno puro la temperatura de llama es excesivamente alta. Con oxicombustión se alcanzan concentraciones de CO₂ en los gases de escape de alrededor del 80%, por lo que sólo se requiere una sencilla purificación del CO₂ [22]. El condicionado del gas consiste en el secado de CO₂, la eliminación del O₂ para prevenir corrosión en las tuberías y, posiblemente, la eliminación de contaminantes y diluyentes como argón, nitrógeno, SO₂ y NO_x [12].

Otra ventaja es la reducción en la formación de NO_x, lo que supone un beneficio en su eliminación en post-combustión y se reduce considerablemente el volumen de gas tratado en

la planta de desulfuración de gases de escape. Los métodos utilizados para la separación de O₂ y captura de CO₂ son principalmente físicos, con lo cual se evita el uso de reactivos o disolventes que implican costes de operación y problemas medioambientales. La principal desventaja es el coste, tanto económico como energético, que supone la gran cantidad de oxígeno necesario [22].

El coste de la captura de CO₂ en una planta con oxicombustión debería ser menor que para una planta de carbón pulverizado, como consecuencia de la disminución de volumen de gas de escape y el aumento de la concentración de CO₂, pero el alto coste de la separación de aire reduce considerablemente el beneficio.

Para disminuir drásticamente el coste de la oxicombustión es necesario el desarrollo de sistemas que disminuyan el coste de la producción de oxígeno. Una posibilidad que está siendo investigada es el uso de membranas de transporte de oxígeno. Otra tecnología que puede reducir los costes es la llamada recuperación cerámica autotérmica, un proceso que utiliza las propiedades de almacenamiento de oxígeno de las perovskitas para adsorber el oxígeno del aire en un lecho fijo y liberarlo a continuación en un gas de barrido [12].

2.8 Otras técnicas de separación de CO₂

Además de los ciclos de carbonatación – calcinación, existen diversas técnicas que pueden ser utilizadas en procesos de captura de CO₂, ya sea en post-combustión, pre-combustión u oxicombustión. A continuación se hace un resumen de las técnicas más importantes.

2.8.1 Absorción química con aminas

Los sistemas de absorción química basados en aminas han sido utilizados durante años, especialmente para la eliminación de gases ácidos del gas natural. Las aminas reaccionan con el CO₂ para formar compuestos solubles en agua, y pueden capturarlos en flujos con bajas presiones parciales de CO₂, aunque la reacción esté limitada por el equilibrio. En la captura de CO₂ pueden utilizarse aminas primarias, secundarias y terciarias, y cada una tiene sus ventajas y desventajas [12]. Pueden añadirse también aditivos para modificar el comportamiento del sistema.

2.8.2 Absorción química con amoníaco

Los sistemas basados en amoníaco acuoso son similares a los que utilizan aminas. La reacción del amoníaco y sus derivados transcurre según varios mecanismos; uno de ellos consiste en la reacción de carbonato de amonio, CO₂ y agua para formar bicarbonato de amonio. Las ventajas de este proceso frente a la absorción con aminas son el potencial para altas capacidades de CO₂, la falta de degradación en los ciclos de absorción – regeneración, la tolerancia al oxígeno en los gases de escape, el bajo coste y el potencial para regeneración a altas presiones [12]. La alta volatilidad del amoníaco puede dar problemas y los gases de escape deben enfriarse a 15 – 25 °C para mejorar la absorbividad y minimizar las pérdidas de amoníaco. También pueden producirse pérdidas por evaporación en la etapa de regeneración.

2.8.3 Membranas

Las membranas son barreras semi-permeables que permiten la separación de componentes mediante distintos mecanismos: disolución/difusión, adsorción/difusión, tamiz molecular y transporte iónico. Los materiales de estas membranas pueden ser orgánicos (membranas poliméricas) o inorgánicos (carbón, zeolitas, cerámicas o metales) y pueden ser porosas o no porosas. El rendimiento de la membrana viene condicionado por dos características, la permeabilidad, que es el flujo de un gas a través de la membrana, y la selectividad, que es preferencia de la membrana al paso de un gas sobre otros [22].

Las membranas pueden aplicarse en la captura de CO₂ con diversos métodos. Una posibilidad es hacer pasar los gases de escape de combustión a través de membranas tubulares permeables al CO₂ mientras por el otro lado de la carcasa circula una solución de aminas que captura el CO₂ libre de impurezas. También se están investigando las membranas para separación de CO₂ del gas natural en pre-combustión y pueden utilizarse también para la separación de aire [12].

2.8.4 Procesos de absorción física

Estos procesos se basan en la absorción del CO₂ en un disolvente siguiendo la ley de Henry, lo que implica que dependen de la temperatura y la presión. Los disolventes utilizados son orgánicos y la eliminación del CO₂ está basada en su solubilidad en ellos; altas presiones parciales de CO₂ y bajas temperaturas favorecen la absorción y la desorción se lleva a cabo o bien calentando o por reducción de la presión.

Hay diversos procesos comerciales que emplean distintos disolventes. El Selexol utiliza éter dimetílico o polietilien glicol. El proceso Rectisol usa metanol a baja temperatura. El proceso FLUOR utiliza carbonato de propileno y el Purisol N-metil-2-pirrolidona [22].

2.8.5 Procesos de adsorción física

Estos métodos se basan en las propiedades termodinámicas que permiten al CO₂ en fase gas adherirse selectivamente a un adsorbente como el carbón activo o las zeolitas. La adsorción puede ser física (fisisorción) o química (quimisorción) [22]. La regeneración puede llevarse a cabo por distintos procesos como la reducción de la presión, el aumento de la temperatura o el paso a través de una corriente eléctrica.

2.8.6 Chemical Looping

El método del chemical looping consiste en dividir la combustión en reacciones intermedias de oxidación y de reducción que se llevan a cabo separadamente con un portador sólido de oxígeno que circula entre dos secciones. Se están investigando óxidos de hierro, cobre, cromo, manganeso y níquel.

Los reactores suelen ser de lecho fluidizado debido a que tienen ventajas por su buena transferencia de calor y efectivo transporte de los óxidos entre los dos reactores [28].

En el primer lecho el sólido metálico (Me) se oxida con aire para formar un óxido (MeO), produciendo un gas de escape caliente. Este óxido circula al segundo lecho donde se reduce a su estado inicial por el combustible y se produce un gas con alta concentración de CO₂ que puede ser capturado. Puede añadirse caliza para la eliminación del azufre [12].

2.8.7 Criogenia

La separación criogénica permite la separación de mezclas de gas mediante condensación fraccional y destilación a baja temperatura. Tiene la ventaja de permitir la recuperación de CO₂ puro en forma líquida, por lo que puede ser transportado o bombeado convenientemente [22]. Este proceso físico es adecuado para el tratamiento de gases de escape con altas concentraciones de CO₂, teniendo en cuenta los costes de la refrigeración. Se utiliza principalmente para la captura de CO₂ en captura con oxicombustión [31].

3. Simulación de un ciclo de referencia

3.1 Descripción del modelo

La planta de captura de CO₂ cuya simulación se ha llevado a cabo inicialmente es del tipo más habitual de las que actualmente se están estudiando experimentalmente y en plantas piloto.

La captura se realiza en post-combustión a partir de una central térmica de carbón de 400 MWe. Los gases de escape de esta combustión se hacen pasar por un reactor de carbonatación donde la mayor parte del CO₂ reacciona con CaO para dar CaCO₃. En este mismo reactor también se captura el SO₂ que se ha producido en la combustión de carbón dando CaSO₄. La temperatura del carbonatador es de 650°C, que es la habitual para la reacción de carbonatación. El lecho del carbonatador se encuentra a presión atmosférica.

Del carbonatador salen arrastrados los sólidos y se separan de los gases pobres en CO₂ en un ciclón. Los sólidos, compuestos por CaCO₃, CaSO₄, CaO y cenizas circulan hacia el calcinador o regenerador. En este reactor el CaCO₃ se descompone en CaO y CO₂, produciéndose así una corriente de gases rica en CO₂ y que puede ser comprimida y almacenada. Puesto que esta reacción de calcinación es endotérmica y necesita llevarse a cabo a unos 900°C, se debe realizar un importante aporte de calor que se produce mediante una oxicombustión de carbón en el mismo reactor. Es necesario realizar esta combustión con oxígeno en lugar de aire porque los gases de salida del calcinador deben ser ricos en CO₂ para poder ser almacenados. Al regenerador le llega también una alimentación fresca de caliza, necesaria para compensar otra corriente de purga en la que, además de eliminarse el CaO que podría haber realizado el ciclo un alto número de veces, se extraen las cenizas y el CaSO₄ que de otro modo se acumularían en el ciclo.

Tras pasar por el ciclón en el que se separan los gases y se extrae la purga, los sólidos, compuestos principalmente por CaO, CaSO₄ y cenizas, retornan al carbonatador completándose así el bucle.

Los gases a alta temperatura producidos en la combustión de la planta, así como los que salen de los reactores de carbonatación y calcinación, se utilizan para calentar y evaporar agua que puede ser utilizada para producción de energía eléctrica en una turbina de vapor.

3.2 Hipótesis de partida

Para la realización del modelo se han considerado las siguientes hipótesis:

- La planta de la que van a tratarse los gases de escape para capturar el CO₂ producido, es de 400 MWe, con un rendimiento del 40%, lo que supone una potencia térmica de 1000 MWt.
- Se realizará el estudio considerando la combustión con dos tipos distintos de carbón, uno procedente de España y otro de Sudáfrica.
- La combustión en la central se realiza con un 20% de exceso de aire.

- La cantidad de caliza que circula en el ciclo de carbonatación-calcinación se calcula de modo que la relación molar Ca/CO₂ sea de 5, para facilitar así que haya suficiente CaO en el reactor para alcanzar el equilibrio.
- A la salida del calcinador se realiza una purga del 5% de los sólidos, recicándose el 95% restante al carbonatador.
- El estudio se va a realizar para la planta trabajando en estado estacionario. El software utilizado, Aspen Plus, está especialmente indicado para simulaciones en modo estacionario.
- La temperatura del carbonatador se va a fijar en 650°C. Para el calcinador va a ajustarse la combustión para que la temperatura sea de alrededor de 900°C. Ambos trabajan a presión atmosférica.
- Los gases de salida de la combustión y de los reactores de carbonatación y calcinación se utilizan para calentar agua, enfriándose ellos hasta 180°C.
- Los sólidos a alta temperatura purgados del sistema se utilizan para calentar el oxígeno utilizado en la oxicombustión.

3.3 Simplificaciones

Como en cualquier modelo realizado con un software de simulación, se han realizado una serie de suposiciones y simplificaciones respecto a lo que se encontraría en un caso real de plantas similares. Puesto que el objetivo final del trabajo es la propuesta de mejoras sobre los esquemas habituales de las plantas de captura de CO₂ con carbonatación y realizar una comparación entre ambos tipos, se va a intentar que las simplificaciones realizadas no afecten a este análisis comparativo.

Las simplificaciones realizadas en el modelo son las siguientes:

- Se ha considerado que las reacciones que tienen lugar suceden al 100%, hasta agotar alguno de los reactivos. En el caso de la reacción de carbonatación se ha considerado que se alcanza el equilibrio, sin tener en cuenta la desactivación del catalizador.
- Todo el modelo se encuentra a presión atmosférica y no se han tenido en cuenta caídas de presión. Tampoco se han tenido en cuenta pérdidas de calor en el sistema y la temperatura de los sólidos o gases no disminuye en las conducciones.
- Se ha considerado que los ciclones son ideales y la separación de sólidos y gases es perfecta.
- Los sólidos circulan por los conductos entre los reactores de carbonatación y calcinación como sólidos puros, sin un aporte adicional de aire ni otros gases para facilitar su conducción.
- El oxígeno alimentado al reactor de calcinación para realizar la combustión necesaria para alcanzar la temperatura necesaria es oxígeno puro. Así mismo, la caliza utilizada como alimentación fresca se ha supuesto que es CaCO₃ puro.

3.4 Zonas del modelo

Anteriormente se han comentado los equipos que conforman una planta de captura de CO₂ en post-combustión con carbonatación. Para el análisis detallado del modelo se van a dividir en varias zonas principales:

- Combustión: Este es el bloque que representa a la central térmica inicial de la que se desea capturar el CO₂.
- Carbonatador: Este bloque representa al reactor de carbonatación. En el modelo este reactor se ha dividido en dos, en uno de los cuales se realiza la sulfatación y en otro la carbonatación.
- Calcinador: El reactor de regeneración también se ha dividido en el modelo, teniéndose una zona en la que se produce la oxicombustión y otra donde se regenera el carbonato.

3.4.1 Combustión

La combustión se lleva a cabo con dos tipos distintos de carbón, uno de origen español y otro de origen sudafricano. Los datos de los análisis inmediato y elemental se muestran en la tabla 1 [29].

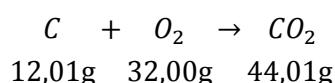
| Origen | España | | Sudáfrica | |
|------------------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| | Base seca | Base húmeda | Base seca | Base húmeda |
| Humedad | 1,83 | 1,80 | 4,49 | 4,30 |
| Carbono fijo | 14,50 | 14,24 | 52,56 | 50,30 |
| Materia volátil | 46,10 | 45,27 | 36,89 | 35,30 |
| Cenizas | 39,40 | 38,69 | 10,56 | 10,10 |
| C | 37,70 | 37,02 | 72,83 | 69,70 |
| H | 2,80 | 2,75 | 4,70 | 4,50 |
| N | 0,90 | 0,88 | 1,67 | 1,60 |
| S | 7,60 | 7,46 | 0,73 | 0,70 |
| O | 11,60 | 11,39 | 9,51 | 9,10 |
| PCS (kJ/kg) | 14443,94 | 14183,95 | 29579,33 | 28307,42 |
| PCI (kJ/kg) | 13826,79 | 13533,83 | 28543,40 | 27210,73 |

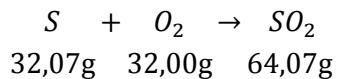
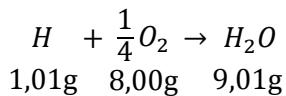
Tabla 1. Análisis inmediato y elemental de los dos carbones utilizados (datos en % en peso)

A partir del poder calorífico y de la potencia térmica de la planta puede calcularse la cantidad de carbón necesaria en la planta. Para el caso del carbón español:

$$\dot{m}_{carbón} = \frac{\dot{W}}{PCI_{bh}} = \frac{10^6 kW}{13533,83 \text{ kJ/kg}} = 73,889 \text{ kg carbón/s} = 266000,09 \text{ kg carbón/h}$$

A partir de este dato y con los porcentajes del análisis inmediato en base húmeda puede obtenerse la cantidad de aire necesaria sabiendo que se realiza la combustión con un 20% de exceso sobre el estequiométrico.





$$O_{2\text{ esteq.}} = 0,3702 \cdot \frac{32,00}{12,01} + 0,0275 \cdot \frac{8,00}{1,01} + 0,0746 \cdot \frac{32,00}{32,07} - 0,1139 = 1,1647 \frac{kg\ O_{2\text{ esteq.}}}{kg\ carbón}$$

$$Aire_{real} = 1,2 \cdot \left(O_{2\text{ esteq.}} + \frac{77}{23} \cdot O_{2\text{ esteq.}} \right) = 6,0767 \frac{kg\ aire}{kg\ carbón}$$

Como puede observarse en la figura 12, la combustión del carbón en el modelo ha de dividirse en dos bloques, el reactor DESCOMP y el reactor COMBUST, donde se producen las reacciones de combustión propiamente dichas. Esto es debido a que los carbones se definen como sólidos no convencionales de los cuales se introducen los datos de los análisis elemental e inmediato, pero el programa necesita tener una corriente con los datos por separado de los componentes individuales que forman parte de la combustión, es decir en el bloque DESCOMP se descompone un sólido no convencional como es el carbón en elementos convencionales que reaccionan en el reactor COMBUST, además del sólido no convencional pero no reactivo que forman las cenizas.

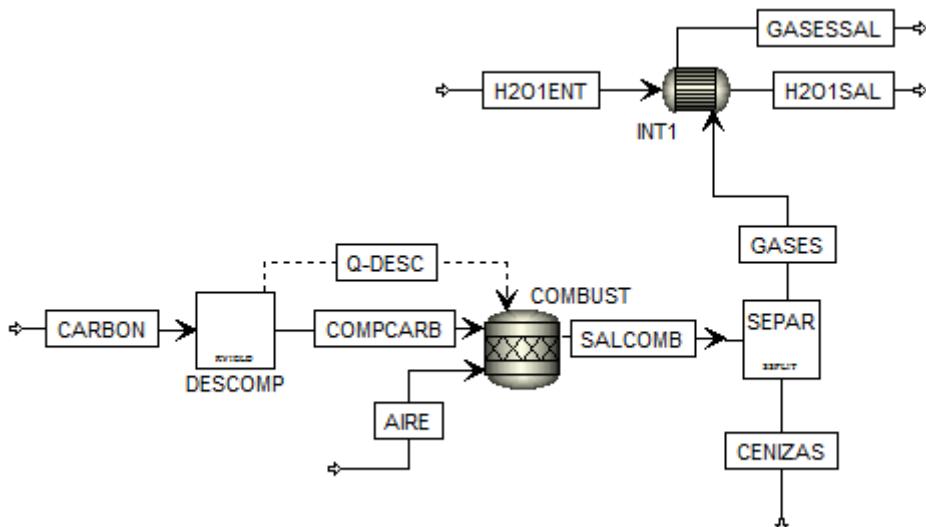


Figura 12. Esquema de la combustión inicial del modelo

En Aspen Plus deben introducirse los datos de los análisis elemental e inmediato en tanto por ciento en peso en base seca, excepto la humedad, que se da en base húmeda. Sin embargo en el reactor DESCOMP que convierte la corriente de carbón en la de sus componentes los valores de la composición se obtienen a partir de la composición en base seca. Para poder cambiar el carbón con más rapidez en el modelo se ha recurrido a un calculador en el que se ha programado el cambio de un análisis elemental en base seca a base húmeda.

El reactor COMBUST es un reactor estequiométrico que genera automáticamente las reacciones de combustión. Tras separar las cenizas de los gases de escape de la combustión, estos se hacen pasar a través de un intercambiador de calor en el que los gases se enfrian hasta 180 °C mientras calientan una corriente de agua.

3.4.2 Carbonatador

El carbonatador es el reactor en el cual se produce la captura del CO₂ de los gases de la combustión para dar CaCO₃. En un proceso real el carbonatador consta habitualmente de un solo reactor de lecho arrastrado al que le llega la corriente de gases de combustión y la de sólidos procedente del calcinador; sin embargo, como se observa en la figura 13 en el modelo realizado con Aspen se ha decidido dividir el reactor en dos bloques, separando la reacción de carbonatación de la de sulfatación.

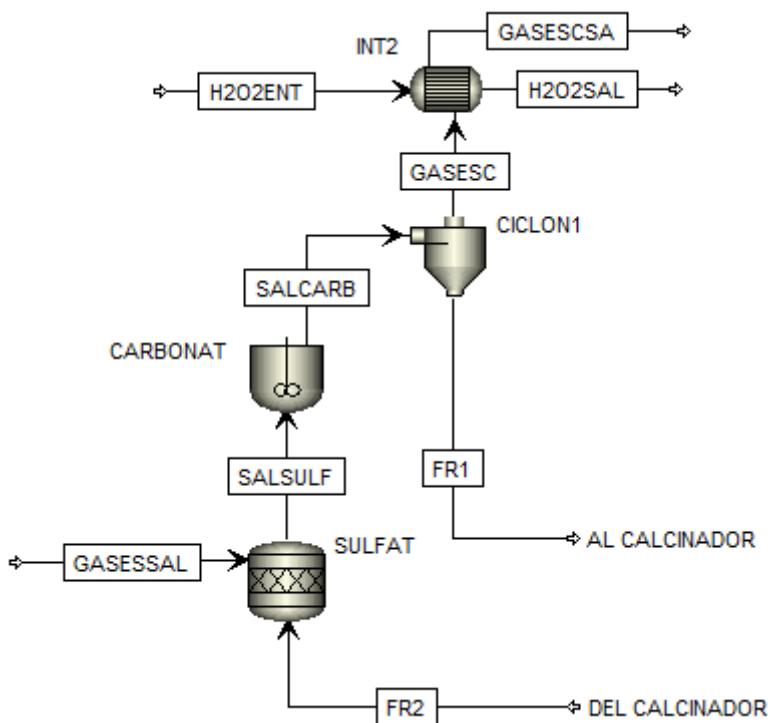
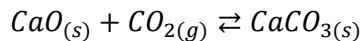


Figura 13. Esquema del carbonatador del modelo

El SO₂ formado en la combustión es capturado casi por completo en el reactor, donde hay un gran exceso de CaO, por lo tanto en el reactor estequiométrico SULFAT se ha indicado la estequiometría de la reacción de sulfatación, especificando una conversión del 100% para el SO₂. La temperatura se fija, tanto en este reactor como en el de carbonatación (CARBONAT) a 650°C, con una presión de 1 atm.

El flujo saliente del reactor SULFAT circula al reactor CARBONAT. Este es un reactor de tipo de tanque agitado debido a que se va a suponer que se va a alcanzar el equilibrio de la reacción de carbonatación y estos reactores son los únicos que permiten trabajar con expresiones de equilibrio.

La ecuación de equilibrio utilizada es la ecuación de Baker [5]:



$$\ln P_{CO_2} = 16,3 - \frac{19129,88}{T}$$

Con la presión en atm y la temperatura en K.

Del carbonatador sale una corriente mixta de sólidos y gas pobre en CO₂, que se separan de forma ideal en un ciclón, dirigiéndose los sólidos hacia el calcinador mientras que los gases se hacen pasar por un intercambiador de calor donde se enfrián hasta una temperatura de 180°C antes de emitirse a la atmósfera.

3.4.3 Calcinador

En el calcinador el carbonato cálcico producido en la captura de CO₂ se regenera en CaO y CO₂. La temperatura necesaria para que se produzca esta reacción endotérmica se consigue mediante una combustión con oxígeno que tiene lugar en el mismo reactor. Sin embargo en el modelo realizado con Aspen se necesitan dos reactores distintos. El proceso es similar al explicado anteriormente para la combustión que simula la planta térmica inicial.

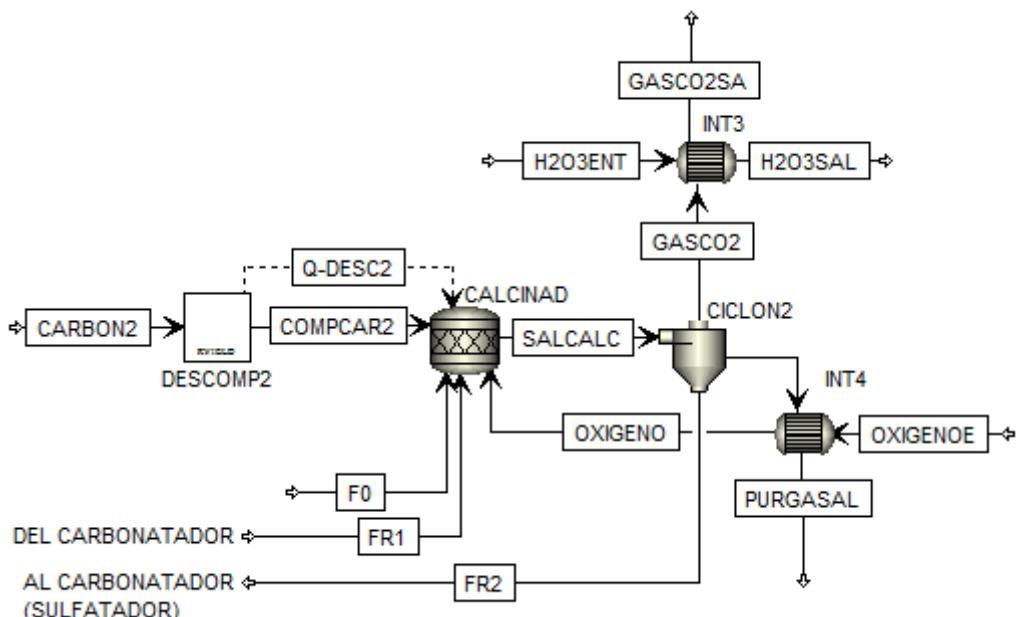


Figura 14. Esquema del calcinador del modelo

La corriente que contiene el carbón introducido en el reactor pasa previamente por una etapa en la que el sólido no convencional que es el carbón se descompone en elementos convencionales y cenizas (Figura 14).

En el reactor CALCINAD se produce la reacción de regeneración del CaCO₃ así como las reacciones de la oxicombustión del carbón. A este reactor le llegan por un lado los flujos de los componentes del carbón y del oxígeno necesario y por otro la corriente de sólidos procedente

del carbonatador. Además se añade una corriente F0 con alimentación fresca de CaCO_3 para compensar la posterior purga.

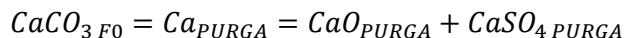
El reactor CALCINAD es de tipo estequiométrico y, en él, el programa calcula automáticamente las reacciones de combustión. Por otra parte se ha introducido la estequometría de la reacción de descomposición de CaCO_3 en CaO y CO_2 , reacción que se lleva a cabo al 100%. También se produce la sulfatación del SO_2 producido en la oxicombustión.

El reactor opera a 900°C aproximadamente y la cantidad de carbón utilizado en el modelo se adapta para alcanzar esta temperatura. El oxígeno introducido al reactor es el necesario para que en los gases de la corriente de salida tenga una concentración de entre el 2 y el 4%. La corriente que sale del calcinador se hace pasar a través de un ciclón en el cual se separan de forma ideal los gases de los sólidos. De estos últimos el 5% se purga del sistema y el resto se recicla, retornando al carbonatador. La purga se utiliza para calentar el oxígeno en un intercambiador.

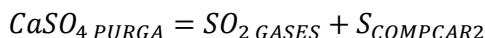
Puesto que los gases salen del calcinador a alta temperatura, se aprovechan para calentar agua, disminuyendo su temperatura en el intercambiador de calor hasta 180°C, al igual que ocurre con los gases de escape de la combustión inicial y con los gases pobres en CO_2 que salen del carbonatador.

Debido a que es en la zona del calcinador donde tienen lugar el aporte de caliza fresca y la purga, es aquí donde se determina el caudal de sólidos que circula por el ciclo de carbonatación – calcinación. El parámetro utilizado para fijar este caudal es que los moles de CaO que circulan por el ciclo es cinco veces el caudal molar de CO_2 producido en la combustión de la planta inicial.

Con un balance de materia se comprueba que, para mantener constante la cantidad de calcio en el ciclo, los moles de CaCO_3 introducidos al sistema a través de la alimentación fresca (F0) deben ser iguales a la suma de los moles de óxido de calcio y sulfato de calcio que abandonan el sistema por la purga (donde también se eliminan las cenizas, a una tasa igual a la cual se producen en la oxicombustión del regenerador).



El flujo molar de sulfato de calcio que se elimina por la purga es igual a la suma de los flujos molares de SO_2 que entran con los gases de combustión y de azufre que se introducen en el carbón de la oxicombustión:



Por otra parte, al haberse fijado el caudal de purga como un 5% del total de sólidos que salen del calcinador, se puede determinar que el caudal de CaO que se elimina por la purga tiene la siguiente relación con el CaO que circula por la corriente que llega al carbonatador (y del CO_2 de los gases de combustión por la relación molar 5:1 que se ha comentado):

$$\text{CaO}_{PURGA} = \frac{0,05}{0,95} \text{CaO}_{FR2} = \frac{0,05}{0,95} \cdot 5 \cdot \text{CO}_2_{GASES}$$

Teniendo en cuenta lo anterior se introduce en el modelo el valor de CaCO_3 de alimentación fresca. Puesto que también hay que ajustar el flujo mísico de carbón para que la temperatura del carbonatador sea de 900°C y el de oxígeno para que tenga una concentración a la salida de entre el 2 y el 4%, y la variación de éstos afecta al valor de CaCO_3 y viceversa, es necesario realizar repetidos ajustes de estos valores hasta que se alcancen los valores deseados.

3.5 Análisis exergético

Uno de los métodos utilizados en este trabajo para comprobar la eficiencia del proceso y sus irreversibilidades y comparar así los distintos esquemas simulados ha sido el análisis exergético.

La energía se conserva en cualquier proceso, no puede ser destruida. Sin embargo esto no resulta adecuado para el estudio de la eficiencia en algunos sistemas, ya que, dependiendo de cómo se encuentre, la energía no siempre resulta fácilmente aprovechable. Por ello se acude al análisis exergético, siendo la exergía el máximo trabajo teórico que puede obtenerse por interacción hasta el equilibrio con un ambiente de referencia [21].

El análisis se ha realizado para cada caso realizando un balance en el carbonatador y otro en el calcinador. En la figura 15 se muestra el volumen de control considerado en los balances para ambos reactores. En el caso del carbonatador las entradas son los gases de la combustión, tras haber sido enfriados hasta 180°C y la corriente de sólidos procedente del calcinador y la salida es el flujo de gases y sólidos tras haber reaccionado en el carbonatador y el sulfatador (que como se ha comentado representan a un único reactor real). Para el análisis alrededor del calcinador las entradas son el oxígeno de la oxicombustión, el carbón, una vez descompuesto en sus componentes, la alimentación fresca de caliza y la corriente de sólidos que llega del carbonatador. Hay una única salida de la mezcla tras haber reaccionado.

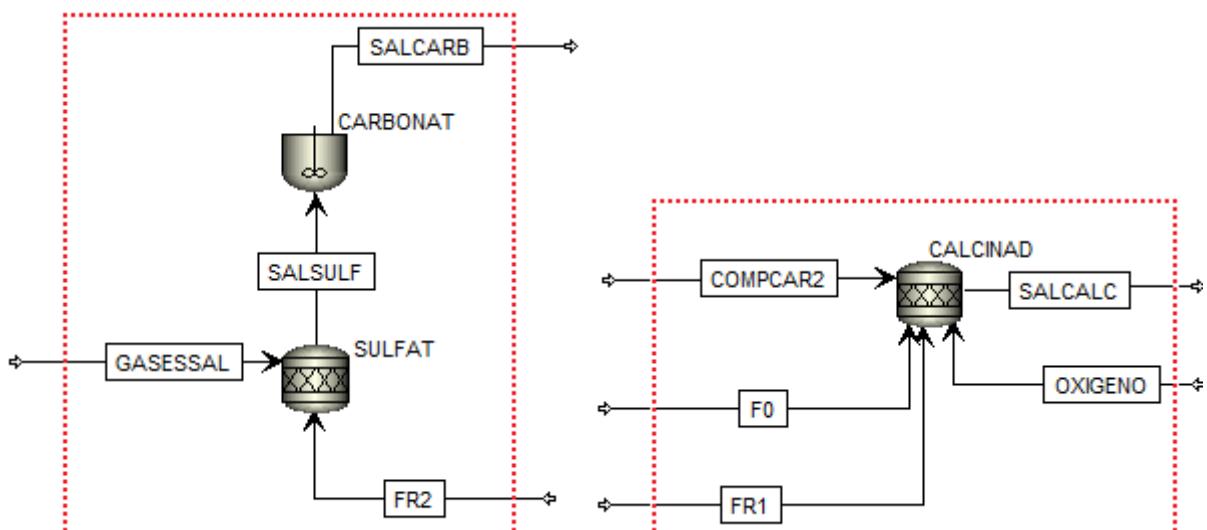


Figura 15. Volúmenes de control utilizados en los balances exergéticos del carbonatador y calcinador

El objetivo del análisis exergético ha sido el cálculo de la exergía destruida \dot{E}_d . Para ello se ha utilizado la siguiente ecuación de balance para un volumen de control en estado estacionario [21]:

$$0 = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{cv} + \sum_e \dot{m}_e e_{fe} - \sum_s \dot{m}_s e_{fs} - \dot{E}_d$$

Donde \dot{Q}_j representa la tasa de transferencia de calor en la frontera del sistema a la temperatura T_j , \dot{W}_{cv} representa la tasa de transferencia de energía por trabajo (distinto al trabajo de flujo), que en el caso del carbonatador y el calcinador es nulo, y e_f es la exergía de flujo de entrada o salida para las distintas corrientes con sus caudales másicos \dot{m} .

El valor de \dot{Q}_j resulta nulo en el caso del calcinador debido a que se ha ajustado la cantidad de carbón y oxígeno para que con la oxicombustión se consigan los 900°C requeridos. Sin embargo en el caso del carbonatador (y sulfatador) se ha indicado en los reactores del programa la temperatura deseada y, tras realizar la simulación, se ofrecen en los resultados los flujos de calor que habría que evacuar (puesto que son reacciones exotérmicas) para mantener la temperatura indicada.

La exergía de flujo es la transferencia de exergía que acompaña al flujo másico y al trabajo de flujo y se define como:

$$e_f = h - h_0 - T_0(s - s_0) + \frac{V^2}{2} + gz + e^\circ_q$$

En esta ecuación h y s son, respectivamente, la entalpía y la entropía específica; h_0 y s_0 representan la entalpía y entropía en el estado muerto de referencia (La referencia se considera a 25°C y 1 atm. Los términos de energía cinética y potencial se consideran despreciables en este trabajo. El término e°_q es la exergía química estándar, que en el caso de este estudio es necesario considerar puesto que dentro del volumen de control se producen reacciones químicas.

La exergía química de cada compuesto se ha calculado con la siguiente expresión [33]:

$$e^\circ_q = \Delta_f G^\circ + \sum_{elementos} n_{elementos} \cdot e^\circ_{q\,elementos}$$

En la cual se utiliza la energía libre de Gibbs de formación del compuesto y la exergía química estándar de los elementos que lo componen, que se encuentran recogidos en tablas [8, 24].

3.6 Resultados de los casos de referencia

En las tablas 2 y 3 que se muestran a continuación se ofrecen los datos de flujos másicos, presión y temperatura de las principales corrientes del sistema para el carbón procedente de España y para el procedente de Sudáfrica (en el Anexo III se encuentran las tablas correspondientes a los casos con modificaciones). Para aclarar a qué corrientes corresponden los nombres de las tablas se incluye la figura 16 con el esquema completo del modelo.

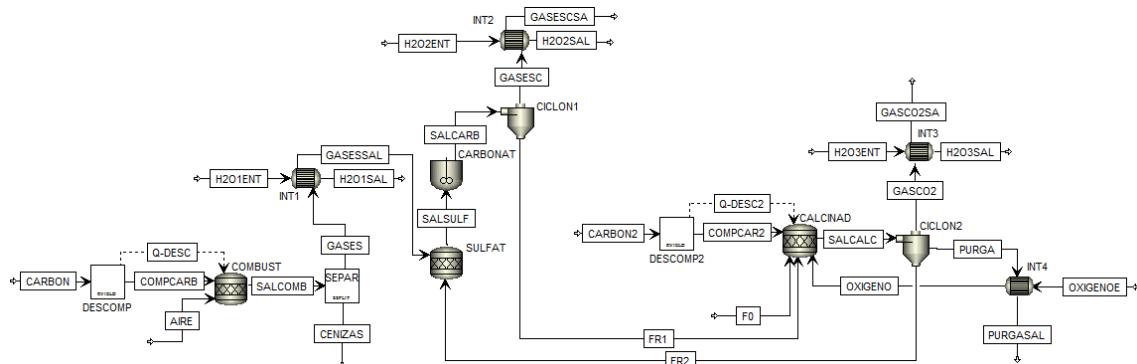


Figura 16. Esquema completo del modelo

De la combustión inicial sale una corriente de CO_2 que debe ser capturado de $3,61 \cdot 10^5 \text{ kg/h}$ con el carbón español y $3,38 \cdot 10^5 \text{ kg/h}$ con el sudafricano. Además, esta corriente también contiene SO_2 que se sulfata para formar CaSO_4 . La diferencia de flujo de SO_2 según el tipo de carbón es muy grande ya que, a diferencia del sudafricano, el carbón español tiene un alto contenido en azufre. Hay que tener en cuenta que el CaSO_4 que circula por el proceso procede tanto de esta combustión como de la oxicombustión del calcinador.

Los gases de combustión salen a 1577°C con el carbón español y cerca de 1790°C con el sudafricano. Este calor se aprovecha para calentar agua, que puede utilizarse en una turbina de vapor, y los gases entran en el proceso a 180°C .

| | SALCOMB | SALCARB | FR2 | SALCALC | PURGA | F0 | OXIGENO | CARBON2 | CARBON |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|
| CO_2 kg/h | $3,61\text{E+05}$ | 28334,05 | 0 | $1,03\text{E+06}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SO_2 kg/h | 39662,63 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| N_2 kg/h | $1,24\text{E+06}$ | $1,24\text{E+06}$ | 0 | $3,49\text{E+03}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H_2O kg/h | 70150,35 | 70150,35 | 0 | $1,04\text{E+05}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| O_2 kg/h | 66574,48 | 56669,22 | 0 | 25081,77 | 0 | 0 | $5,00\text{E+05}$ | 0 | 0 |
| CaO kg/h | 0 | $1,84\text{E+06}$ | $2,30\text{E+06}$ | $2,42\text{E+06}$ | $1,21\text{E+05}$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CaSO_4 kg/h | 0 | $4,06\text{E+06}$ | $3,98\text{E+06}$ | $4,19\text{E+06}$ | $2,09\text{E+05}$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CaCO_3 kg/h | 0 | $7,56\text{E+05}$ | 0 | 0 | 0 | $3,70\text{E+05}$ | 0 | 0 | 0 |
| Carbón kg/h | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $3,95\text{E+05}$ | $2,66\text{E+05}$ | 0 |
| Cenizas kg/h | $1,03\text{E+05}$ | $2,90\text{E+06}$ | $2,90\text{E+06}$ | $3,06\text{E+06}$ | $1,53\text{E+05}$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Temp. °C | 1577,38 | 650 | 900,47 | 900,46 | 900,47 | 25 | 747,40 | 25 | 25 |
| Presión bar | 1,013 | 1,013 | 1,013 | 1,013 | 1,013 | 1,013 | 1,013 | 1,013 | 1,013 |

Tabla 2. Principales resultados del caso de referencia con carbón español

| | | SALCOMB | SALCARB | FR2 | SALCALC | PURGA | F0 | OXIGENO | CARBON2 | CARBON |
|-------------------|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| CO ₂ | kg/h | 3,38E+05 | 25763,81 | 0 | 6,74E+05 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SO ₂ | kg/h | 1846,596 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| N ₂ | kg/h | 1,13E+06 | 1,13E+06 | 0 | 1,69E+03 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H ₂ O | kg/h | 58868,95 | 58868,95 | 0 | 4,72E+04 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| O ₂ | kg/h | 60602,01 | 60140,84 | 0 | 15872,28 | 0 | 0 | 2,42E+05 | 0,00E+00 | 0 |
| CaO | kg/h | 0 | 1,75E+06 | 2,15E+06 | 2,27E+06 | 1,13E+05 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CaSO ₄ | kg/h | 0 | 1,38E+05 | 1,34E+05 | 1,41E+05 | 7,07E+03 | 0 | 0 | 0,00E+00 | 0 |
| CaCO ₃ | kg/h | 0 | 7,10E+05 | 0,00E+00 | 0,00E+00 | 0 | 2,07E+05 | 0 | 0 | 0,00E+00 |
| Carbón | kg/h | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,06E+05 | 1,32E+05 |
| Cenizas | kg/h | 1,34E+04 | 2,04E+05 | 2,04E+05 | 2,14E+05 | 1,07E+04 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Temp. | °C | 1789,67 | 650 | 900,8541 | 900,8585 | 900,8541 | 25 | 409,0875 | 25 | 25 |
| Presión | bar | 1,013 | 1,013 | 1,013 | 1,013 | 1,013 | 1,013 | 1,013 | 1,013 | 1,013 |

Tabla 3. Principales resultados del caso de referencia con carbón sudafricano

Del carbonatador sale un flujo mísico de CO₂ de 28334,05 kg/h con el carbón de España y 25763,81 kg/h con el de Sudáfrica. Esto supone para ambos casos una conversión de algo más del 92% del CO₂.

La conversión del CaO en el carbonatador es del 20% para el carbón español y del 19% para el procedente de Sudáfrica. Estos valores son similares a los que se alcanzan en casos reales a pesar de que en este modelo no se ha tenido en cuenta directamente la desactivación del sorbente. El motivo es que el CaO llega al carbonatador en exceso, con una relación molar 5:1 respecto al CO₂.

El carbón de Sudáfrica tiene un poder calorífico sensiblemente mayor que el de España y por ello el flujo mísico de carbón necesario en el calcinador con carbón español es $3,95 \cdot 10^5$ kg/h, lo que supone 3,7 veces el flujo de carbón sudafricano. El oxígeno requerido sigue una tendencia similar.

La purga debe eliminar las cenizas y CaSO₄ que de otra manera se irían acumulando en el sistema. Por ello la purga necesaria con el carbón español es mucho mayor que con el sudafricano, ya que este último además de tener menor contenido en azufre, tiene un porcentaje mucho menor de cenizas. La alimentación fresca de caliza debe compensar el calcio que se purga del proceso.

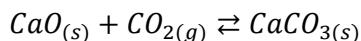
Debido a que con el carbón español en el calcinador debe quemarse una cantidad mayor que con el procedente de Sudáfrica (por el menor poder calorífico del primero) y a que además es un carbón con alto contenido en cenizas, las cenizas que circulan por el ciclo son mucho mayores. En la corriente FR2 que va hacia el carbonatador desde el calcinador, si sumamos el flujo mísico de cenizas y el de CaSO₄ (ya que una vez formado es equivalente al resto de cenizas), se tienen $6,88 \cdot 10^6$ kg/h con el carbón de España y $3,38 \cdot 10^5$ kg/h con el de Sudáfrica, lo que supone 20 veces más de uno que de otro. Incluso puede observarse que, con el carbón español, el flujo mísico de CaSO₄ en esta corriente es mayor que el de CaO, aunque es debido a su mayor peso molecular, ya que el flujo molar de CaO es superior.

4. Simulación de esquemas modificados del proceso

4.1 Modificación de las condiciones del carbonatador

Uno de los nuevos esquemas que se proponen para una posible mejora del proceso es la modificación de las condiciones de la reacción de carbonatación. Se va a estudiar tanto el efecto de la temperatura como el que puede tener una modificación de la presión.

Recuperando la estequiométría de la reacción y la ecuación de equilibrio de Baker que se expusieron anteriormente:



$$\ln P_{CO_2} = 16,3 - \frac{19129,88}{T}$$

Puede predecirse el efecto que estos cambios van a tener sobre la reacción. El efecto de la presión puede deducirse del equilibrio. Puesto que solo se tienen moles de gas a la izquierda del equilibrio, un aumento de la presión lo desplazará hacia la derecha, es decir, se favorece la reacción de carbonatación que es la que interesa. Por el contrario, una disminución de la presión tendrá el efecto opuesto, perjudicando la carbonatación.

Con la ecuación de Baker se puede predecir el efecto de la temperatura. Al aumentar ésta, disminuye el término negativo que tiene la temperatura en el denominador; por lo tanto la presión parcial de CO₂ en el equilibrio aumentará, lo que significa que reacciona menos que con una temperatura menor. Esto es algo que también puede deducirse teniendo en cuenta que la reacción es exotérmica, por lo que un aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia la izquierda.

No obstante, a la hora de decidir qué condiciones de operación son las más adecuadas en el carbonatador no es suficiente con un análisis del equilibrio, ya que hay otros factores que hay que tener en cuenta que no se deducen directamente de éste. Por ejemplo, trabajando en el carbonatador a temperaturas más altas tendrá efectos beneficiosos por la mayor temperatura a la que saldrán los gases de escape, lo que supone tener energía más fácilmente aprovechable, o por la mayor temperatura a la que llegarán al calcinador los sólidos procedentes del carbonatador.

Por ello es necesario un detallado análisis energético y exergético que permita estudiar las ventajas y desventajas que implica cada caso.

Se han realizado simulaciones, partiendo del caso base a 650°C y 1 atm, manteniendo la temperatura a 650°C y modificando la presión a 0,7 atm y 1,5 atm, y variando la temperatura a 550°C y 750°C mientras se mantiene la presión a 1 atm. En todos los casos se han llevado a cabo los modelos considerando que se utiliza el carbón de procedencia española.

4.1.1 Variación de la temperatura del carbonatador

El aumento o disminución de la temperatura respecto a la referencia tiene distintos efectos en el proceso, tanto en los caudales de cada componente que circulan por las distintas corrientes como en los flujos de energía o exergía destruida en el sistema.

Puesto que la combustión inicial de la que se desea capturar el CO₂ no varía en estos casos, la corriente de gases de escape de esta combustión es la misma independientemente de la temperatura del carbonatador, por lo tanto el caudal de CO₂, así como el de SO₂, que se debe capturar va a ser el mismo y puede servir como referencia.

Como se había deducido del equilibrio, el flujo mísico de CO₂ a la salida del carbonatador es mayor conforme aumenta la temperatura. Calculando la conversión, se tiene que para una temperatura de 550°C ésta es de 95,06%, para el caso de referencia de 650°C es de 92,15% y para una temperatura de 750°C disminuye hasta un 88,01%. Hay que recordar que en estos modelos no se ha tenido en cuenta la desactivación del CaO, por lo que en un caso real los valores serán algo menores, disminuyendo con el número de ciclos realizados por el CaO.

A pesar de que la temperatura más alta perjudica la reacción de carbonatación, el hecho de tener una corriente a mayor temperatura llegando al calcinador provoca que la cantidad, tanto de carbón como de oxígeno necesarios para la oxicombustión que proporciona el calor que se requiere para alcanzar los 900°C (temperatura que se mantiene constante en los distintos casos), disminuya considerablemente. Se tienen unos flujos mísicos de $7,15 \cdot 10^5$ kg/h de oxígeno y $5,68 \cdot 10^5$ kg/h de carbón con una temperatura de 550°C y de $3,50 \cdot 10^5$ kg/h de oxígeno y $2,72 \cdot 10^5$ kg/h de carbón con 750°C, con valores intermedios para la referencia de 650°C. Como puede comprobarse estos aumentos de caudal con temperaturas más bajas son muy importantes, necesitándose más del doble tanto de carbón como de oxígeno con 550°C que con 750°C, con el coste que esto supone.

Estas variaciones de flujo mísico de carbón y oxígeno no son las únicas que se producen en el sistema. El hecho de que se necesite una cantidad mayor de carbón para la oxicombustión supone producir un caudal mayor de SO₂ que se sulfata en el calcinador formando CaSO₄. Por lo tanto se necesita un caudal mayor de purga para retirar del proceso el exceso de CaSO₄ y en consecuencia un mayor caudal de alimentación fresca de caliza para compensar el calcio que se pierde por la purga. En los modelos estudiados este flujo mísico de alimentación fresca es de $4,10 \cdot 10^5$ kg/h con 550°C y $3,41 \cdot 10^5$ kg/h con 750°C. El aumento es considerable con la temperatura menor debido a que se ha estado trabajando con un carbón con una alta cantidad de azufre, utilizando otro carbón con menos azufre, como el procedente de Sudáfrica, la diferencia sería menor.

En la corriente de reciclo que va del calcinador al carbonatador se nota también el aumento necesario de la cantidad de carbón en el calcinador por una mayor circulación de cenizas y de CaSO₄ (que una vez formado también puede considerarse como parte de las cenizas). Con una temperatura de 550°C estos flujos son respectivamente $4,17 \cdot 10^6$ kg/h y $5,02 \cdot 10^6$ kg/h, mientras que con 750°C son $2,00 \cdot 10^6$ kg/h y $3,24 \cdot 10^6$ kg/h.

El flujo de CaO en esta corriente permanece constante en todos los casos porque se ha definido el modelo para que estos moles de CaO sean cinco veces los de CO₂ que se producen en la combustión inicial.

El aumento o disminución de temperatura, junto con las variaciones de los flujos básicos que estos conllevan, producen modificaciones también en la energía que participa en los distintos puntos sistema. Para analizar estas variaciones se han estudiado los flujos de energía que se muestran en la tabla 4.

Se muestra en primer lugar la potencia del carbón utilizado en la oxicombustión, calculado a partir del flujo básico de carbón y de su poder calorífico. A continuación se muestra la potencia eléctrica necesaria para proporcionar el oxígeno necesario. Para obtener estos datos se ha utilizado el flujo básico de oxígeno y un valor de 220 kWh/tO₂ que ofrece el IPCC [30].

En la tabla se encuentran también los valores de flujo de calor intercambiado en cada uno de los intercambiadores que se utilizan para calentar agua. El primero de ellos es el que aprovecha el calor de los gases de escape de la combustión inicial. El segundo es el que aprovecha el calor de los gases de salida del carbonatador. El tercero utiliza los gases que salen del calcinador. En todos los casos se han modelado los intercambiadores para que los gases salgan de ellos a 180°C. Los valores de \dot{E}_{int} total son la suma de los calores intercambiados por los tres intercambiadores.

Se muestran a continuación los flujos de calor que es necesario evacuar del carbonatador (y el sulfatador) para mantener la temperatura que se haya indicado en cada caso. También se ofrece este dato sumado a los flujos de calor de los intercambiadores.

Por último se encuentran en la tabla las exergías destruidas en cada caso tanto en el carbonatador (\dot{E}_d carb) como en el calcinador (\dot{E}_d calc) y la suma de ambas (\dot{E}_d total). Estos valores se han calculado con el balance exergético indicado anteriormente.

| | | Referencia | 550°C | 750°C |
|---------------------------------------|-----|------------|---------|---------|
| \dot{E} carbón | MW | 1484,96 | 2135,34 | 1022,56 |
| \dot{E} O ₂ | MWe | 110 | 157,3 | 77 |
| \dot{E}_{int} 1 | MW | 849,61 | 849,61 | 849,61 |
| \dot{E}_{int} 2 | MW | 208,60 | 161,21 | 258,46 |
| \dot{E}_{int} 3 | MW | 289,79 | 372,36 | 229,90 |
| \dot{E}_{int} total | MW | 1348,01 | 1383,17 | 1337,97 |
| \dot{E} carb/sulf | MW | 940,42 | 1562,58 | 482,78 |
| $\dot{E}_{int} + \dot{E}_{carb/sulf}$ | MW | 3636,44 | 4328,93 | 3158,72 |
| \dot{E}_d carb | MW | 161,55 | 297,68 | 93,69 |
| \dot{E}_d calc | MW | 662,15 | 925,74 | 473,05 |
| \dot{E}_d total | MW | 823,70 | 1223,42 | 566,74 |

Tabla 4. Resultados de los análisis exergéticos y energéticos a distintas temperaturas del carbonatador

Analizando estos datos se comprueba en primer lugar la mayor potencia térmica del carbón necesario para la carbonatación a 550°C, la cual disminuye conforme aumenta la temperatura

debido a la necesidad de cantidades cada vez menores de carbón. Algo similar ocurre con la potencia requerida para proporcionar el oxígeno que también aumenta al disminuir la temperatura.

El calor intercambiado en los intercambiadores de calor es igual en todos los casos para el intercambiador número 1, debido a que utiliza los gases de la primera combustión que no varía en los distintos casos. Para el segundo intercambiador el calor intercambiado aumenta conforme aumenta la temperatura del carbonatador, algo lógico, puesto que este es el intercambiador que utiliza los gases de salida del carbonatador. Por el contrario para el caso del intercambiador número 3 el calor intercambiado aumenta al disminuir la temperatura del carbonatador. Esto se explica por el mayor consumo de carbón en el calcinador con temperaturas de carbonatador menores, lo que supone un mayor caudal de gases que salen del calcinador (en todos los casos a 900°C) y se aprovechan en este intercambiador.

En conjunto se comprueba que se intercambia más calor a temperaturas más bajas, aunque las diferencias no son muy grandes debido a que se compensa en parte el mayor o menor calor intercambiado en el intercambiador 2 con el del intercambiador 3.

El flujo de calor que es necesario evacuar del carbonatador (y sulfatador) para mantener la temperatura indicada en cada caso aumenta de forma considerable al disminuir la temperatura. Es lógico que teniendo reacciones exotérmicas en el reactor, se necesite evacuar más calor para mantener una temperatura menor. Este flujo de calor con el carbonatador a 550°C es más de tres veces mayor que cuando se encuentra a 750°C.

Para el caso de la exergía destruida en el carbonatador se observa que ésta es mayor con temperaturas de carbonatador más bajas. El motivo es que con temperaturas mayores se tiene una exergía de flujo de salida debida a la entalpía y entropía mayor, mientras que la de entrada es similar por estar a la misma temperatura en todos los casos. Además con temperaturas mayores hay menos cenizas y CaSO_4 circulando debido a la menor cantidad de carbón utilizado en la oxícombustión.

La exergía destruida también es mayor en el calcinador cuando se trabaja a temperaturas menores en el carbonatador. Esto es debido a la mayor cantidad de carbón y oxígeno utilizados en esas condiciones, además del mayor flujo máscico de cenizas circulantes, que también está relacionada con la mayor cantidad de carbón.

4.1.2 Variación de la presión del carbonatador

Para analizar los efectos que tiene sobre el sistema trabajar en el carbonatador a una presión por encima o por debajo de la presión atmosférica del caso de referencia se van a comprobar los mismos parámetros que se han analizado en el caso de la variación de temperatura.

En primer lugar se van a estudiar los flujos máscicos de los principales componentes en las corrientes del proceso. Al igual que en el caso de las variaciones de temperatura, la corriente de gases de escape de la combustión inicial permanece constante en todos los casos.

El flujo de CO_2 a la salida del carbonatador disminuye al aumentar la presión, lo que ya se ha justificado anteriormente estudiando el equilibrio de la reacción en el que los únicos moles

gaseosos son los de CO₂. Con una presión de 0,7 atm el flujo másico es de 40701,78 kg/h, disminuyendo a 28334,05 kg/h en el caso de referencia a 1 atm y a 18808,66 kg/h con una presión de 1,5 atm. Esto supone una conversión del 88,73% del CO₂ con la presión de 0,7 atm, 92,15% con presión atmosférica y 94,79% con 1,5 atm.

Debido a que las temperaturas del proceso son las mismas en todos los casos y a que las presiones fuera del carbonatador y sulfatador se mantienen a 1 atm, las variaciones de los flujos en las distintas corrientes no son muy grandes entre unos casos y otros.

El tener una conversión algo mayor de CO₂ en el carbonatador a presiones más altas implica que de él sale un flujo algo mayor de CaCO₃ y algo menor de CaO respecto a las presiones menores. Puesto que la masa molecular del CaCO₃ es mayor que la del CO₂, la corriente de sólidos que llega al calcinador es algo superior cuando se trabaja con presiones altas. Estos sólidos deben calentarse hasta 900°C mediante la oxicombustión y por ello la cantidad de carbón necesaria es algo mayor en estos casos.

Sin embargo, la conversión de CO₂ es alta incluso en el caso de la presión baja, por lo que las diferencias entre unos casos y otros son mínimas. Concretamente se necesita un flujo másico de carbón de $3,88 \cdot 10^5$ kg/h con una presión de 0,7 atm, $3,95 \cdot 10^5$ kg/h con presión atmosférica y $4,00 \cdot 10^5$ kg/h con 1,5 atm. El oxígeno necesario también aumenta al aumentar la presión en concordancia con el carbón con el que debe reaccionar.

El aumento de carbón para la oxicombustión provoca unos efectos similares a los que ya se han visto para el caso de las variaciones de temperatura aunque en este caso, al ser menores las diferencias entre los flujos másicos de carbón, también lo son las de las otras corrientes. Así, se tiene un pequeño aumento en la purga al aumentar la presión debido a la mayor entrada de azufre en el proceso. Esto provoca también un aumento de la corriente de alimentación fresca de CaCO₃ que debe compensar esta purga, de $3,68 \cdot 10^5$ kg/h con 0,7 atm a $3,71 \cdot 10^5$ kg/h con 1,5 atm.

En la corriente de reciclo del calcinador al carbonatador la el flujo de CaO permanece constante en todos los casos manteniendo la relación molar de cinco con los moles que entran de CO₂. Las cenizas y el CaSO₄ aumentan algo con la presión del carbonatador.

Las consecuencias que las variaciones de presión del carbonatador tienen en los flujos energéticos y en la exergía destruida pueden observarse en la tabla 5.

La potencia térmica que supone el carbón entrante en el calcinador, así como la potencia para proporcionar el oxígeno necesario aumentan junto con sus flujos másicos, al aumentar la presión del carbonatador.

El calor intercambiado en el primer intercambiador permanece constante porque no se ha modificado la combustión. En el segundo intercambiador, que aprovecha el calor de los gases que salen del carbonatador, el calor intercambiado es algo mayor al disminuir la presión. Esto en un principio podría parecer una ventaja, pero ese ligero aumento es debido al calor que aporta el CO₂ que no ha sido capturado al desplazar el equilibrio con el cambio de presión. El

intercambiador número 3 intercambia algo más de calor con presiones más altas debido a la mayor necesidad de carbón y oxígeno para la oxicombustión que se ha comentado.

El flujo de calor que sale del sistema para mantener en el carbonatador los 650°C a los que tienen lugar las reacciones aumenta al trabajar a mayor presión. El motivo es el mayor caudal de sólidos a alta temperatura procedentes del calcinador y el hecho de que la reacción exotérmica de carbonatación se vea favorecida con la presión. Sumando estos flujos de calor con los de los intercambiadores, se sigue teniendo un mayor flujo de calor total con presiones más altas.

En la tabla puede comprobarse también que la exergía destruida en el carbonatador es menor cuando se trabaja con presiones mayores, el principal motivo es que con presiones más altas se ve favorecida la reacción de carbonatación por lo que la transferencia de calor de salida en la frontera del volumen de control aumenta para mantener la temperatura a 650°C.

Por el contrario, en el calcinador la exergía destruida es mayor cuando se trabaja a mayor presión en el carbonatador, lo cual se justifica por la necesidad de aumentar la cantidad de carbón que se quema en la oxicombustión. Al tener mayor exergía destruida en el calcinador y menor en el carbonatador a presiones mayores del carbonatador, la suma de ambas se compensa y los resultados de exergía destruida total son muy similares en todos los casos.

| | | Referencia | 0,7atm | 1,5atm |
|------------------|-----|------------|---------|---------|
| É carbón | MW | 1484,96 | 1458,65 | 1503,76 |
| É O ₂ | MWe | 110 | 108,46 | 111,54 |
| É int 1 | MW | 849,61 | 849,61 | 849,618 |
| É int 2 | MW | 208,61 | 210,40 | 207,23 |
| É int 3 | MW | 289,79 | 283,93 | 294,40 |
| É int total | MW | 1348,01 | 1343,93 | 1351,24 |
| É carb/sulf | MW | 940,42 | 917,84 | 956,16 |
| Éint+Écarb/sulf | MW | 3636,44 | 3605,71 | 3658,64 |
| Éd carb | MW | 161,55 | 171,87 | 149,13 |
| Éd calc | MW | 662,16 | 650,72 | 670,42 |
| Éd total | MW | 823,70 | 822,59 | 819,55 |

Tabla 5. Resultados de los análisis exergéticos y energéticos a distintas presiones del carbonatador

En la tabla 6 que se muestra a continuación se expone un resumen de las ventajas y desventajas que suponen las modificaciones de aumento de presión y temperatura en el carbonatador (las ventajas y desventajas de las disminuciones de presión y temperatura son las opuestas a ellas). Habría otros aspectos a tener en cuenta, como la complejidad técnica que supone el cambio de presión por la necesidad de añadir compresores.

| | Ventajas | Desventajas |
|-------------------------------|---|--|
| Aumento de T a 750ºC | <ul style="list-style-type: none"> - Aumento del calor intercambiado en el intercambiador de gases de salida del carbonatador, un 23,9% respecto a la referencia. - Importante disminución de las necesidades de carbón (un 31,1% frente a la referencia) y oxígeno en el calcinador, y en consecuencia de la purga, la alimentación fresca y las cenizas circulantes. - Disminución de un 31,2% de la exergía destruida en el carbonatador y en el calcinador respecto a la referencia. | <ul style="list-style-type: none"> - Se perjudica el equilibrio y disminuye la conversión de CO₂, de 92,15% con 650ºC a 88,01% con 750ºC - Disminución respecto a la referencia de un 20,7% del calor intercambiado en el intercambiador de gases de salida del calcinador. - Disminución del flujo de calor saliente del carbonatador de un 48,7% frente a la referencia. |
| Aumento de P a 1,5 atm | <ul style="list-style-type: none"> - Se favorece el equilibrio y aumenta la conversión de CO₂, de un 92,15% con presión atmosférica a un 94,79% con 1,5 atm. - Ligero aumento del calor intercambiado total (un 0,61% mayor que en la referencia a presión atmosférica) | <ul style="list-style-type: none"> - Ligero aumento de las necesidades de carbón (un 1,27% sobre la referencia) y oxígeno en el calcinador, así como de la purga la alimentación fresca y las cenizas circulantes. |

Tabla 6. Ventajas y desventajas del esquema con variación de temperatura y presión del carbonatador

4.2 Intercambio de calor entre las corrientes de reciclo

Otro esquema del proceso que ha sido estudiado para analizar las posibles mejoras que pueda suponer sobre el sistema consiste en añadir en el caso de referencia un intercambiador de calor entre los sólidos que se reciclan del carbonatador al calcinador y viceversa.

Los sólidos que salen del carbonatador se encuentran a 650ºC mientras que del calcinador salen a alrededor de 900ºC. El objetivo de introducir un intercambiador entre estas dos corrientes reside en que calentando más los sólidos que van hacia el calcinador va a ser necesario aportar una cantidad menor de calor con la oxícombustión para alcanzar la temperatura de 900ºC. Por otra parte, al enfriar la corriente de sólidos que va hacia el carbonatador será necesario evacuar un flujo de calor menor para mantener la temperatura de 650ºC.

El intercambiador se ha modelado para que la diferencia de temperatura entre la corriente de sólidos procedente del carbonatador que entra al intercambiador y la de la corriente procedente del calcinador que sale del mismo sea de 100ºC.

Este esquema se ha modelado utilizando en el proceso tanto el carbón procedente de España como de Sudáfrica, y se va a comparar con los casos de referencia. Se va a realizar un análisis comparativo similar al realizado para las modificaciones de las condiciones del carbonatador, estudiando las variaciones en los flujos máscicos y en los flujos de calor y exergía destruida.

La corriente de gases de combustión que llega al carbonatador procedente de la central térmica no se modifica respecto a los casos de referencia de cada tipo de carbón. Debido a que las condiciones en el carbonatador no se han visto modificadas con el nuevo esquema, la conversión de CO_2 permanece constante. El flujo másico de CaO en la corriente de reciclo del calcinador al carbonatador sigue cumpliendo en todos los casos la relación molar 5:1 con los moles de CO_2 de los gases de combustión y, por lo tanto, el flujo de CO_2 a la salida del carbonatador no varía respecto a los casos de referencia.

Los sólidos procedentes del carbonatador llegan al calcinador tras haber pasado por el intercambiador de calor a 796,0°C en el modelo con carbón español y 777,5°C con carbón sudafricano. Esto implica que la cantidad de carbón para oxicombustión se reduce, concretamente disminuye un 39,75% para el carbón español, hasta $2,38 \cdot 10^5$ kg/h; para el carbón sudafricano la reducción es del 15,66%, resultando un flujo másico de $8,94 \cdot 10^4$ kg/h. El oxígeno necesario se reduce en concordancia con el carbón.

La reducción de la oxicombustión del calcinador conlleva, como ya se ha indicado para los casos de las modificaciones en el carbonatador, una disminución de la purga necesaria para eliminar del proceso las cenizas y el CaSO_4 formado por el azufre del carbón. Con la disminución de la purga también disminuye la caliza que se debe introducir al proceso en la alimentación fresca. Para el carbón español este flujo másico debe ser de $3,33 \cdot 10^5$ kg/h, lo que supone una reducción respecto al caso de referencia del 10%. Para el carbón de procedencia sudafricana la disminución es insignificante debido a su bajo contenido en azufre.

La menor cantidad de carbón utilizada en la oxicombustión provoca una disminución de la cantidad de cenizas que circulan por el proceso. La reducción respecto a sus respectivas referencias es del 39,66% para el carbón de España y del 15,69% para el de Sudáfrica. También se reduce el CaSO_4 circulante, más en el caso del carbón español por presentar más azufre.

A continuación se muestra la tabla 7 de flujos de calor y exergía destruida para los casos del nuevo esquema con los dos tipos de carbón y sus respectivas referencias.

| | | Referencia Carbón España | Interc. calor Carbón España | Referencia Carbón Sudáfrica | Interc. calor Carbón Sudáfrica |
|-----------------|-----|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| É carbón | MW | 1484,96 | 894,74 | 801,20 | 675,73 |
| É O_2 | MWe | 110 | 67,32 | 53,24 | 45,1 |
| É int 1 | MW | 849,61 | 849,61 | 888,275 | 888,27 |
| É int 2 | MW | 208,62 | 208,61 | 189,51 | 189,51 |
| É int 3 | MW | 289,79 | 217,35 | 180,25 | 166,78 |
| É int total | MW | 1348,01 | 1275,56 | 1258,03 | 1244,56 |
| É carb/sulf | MW | 940,42 | 408,79 | 286,52 | 180,32 |
| Éint+Écarb/sulf | MW | 3636,44 | 2959,92 | 2802,57 | 2669,45 |
| Éd carb | MW | 161,55 | 84,46 | 58,01 | 49,44 |
| Éd calc | MW | 662,15 | 422,20 | 276,37 | 233,76 |
| Éd total | MW | 823,70 | 506,66 | 334,39 | 283,20 |

Tabla 7. Resultados de los análisis exergéticos y energéticos con y sin intercambio de calor de sólidos reciclados

Se comprueba cómo la menor cantidad de carbón requerido en el calcinador cuando se añade el intercambiador entre las corrientes de sólidos supone una menor potencia térmica. La potencia requerida para el oxígeno sigue una tendencia similar.

Se observa además que la potencia necesaria del carbón español es mayor con intercambio de calor en el reciclo que la del carbón sudafricano en el caso de referencia, debido a la mejor calidad de este último carbón.

Debido a que no se ha modificado ni la combustión inicial ni las condiciones del carbonatador, el calor intercambiado en los intercambiadores 1 y 2, que aprovechan los gases de salida de la combustión y el carbonatador, no varían respecto a los casos de referencia.

En el intercambiador que utiliza el calor de los gases de salida del calcinador se observa una disminución del calor intercambiado con el esquema que incluye el intercambiador entre las corrientes de sólidos. El motivo es la disminución del carbón quemado en la oxicombustión.

El hecho de que la corriente de sólidos que llega del calcinador al carbonatador se haya enfriado en el nuevo intercambiador provoca que el flujo de calor que se necesita evacuar del carbonatador disminuya de forma importante.

En el análisis de las irreversibilidades del proceso se comprueba que la exergía destruida disminuye tanto en el carbonatador como en el calcinador. En total disminuye un 38,5% con el carbón español y un 15,3% con el sudafricano. Los principales motivos son que en el calcinador se quema una cantidad menor de carbón y que al carbonatador le llega una exergía de flujo menor por encontrarse la corriente de sólidos a menor temperatura.

En la tabla 8 se muestra un resumen de las ventajas y desventajas del esquema propuesto.

| | Ventajas | Desventajas |
|--|---|--|
| Intercambio de calor entre corrientes de sólidos recirculados | <ul style="list-style-type: none"> - Reducción de las necesidades de carbón (un 39,75% para el carbón español y un 15,66% para el sudafricano) y oxígeno en el calcinador, y en consecuencia, de la purga, la alimentación fresca y las cenizas circulantes. - Disminución de la exergía destruida, un 38,5% con el carbón español y un 15,3% con el sudafricano. | <ul style="list-style-type: none"> - Disminución del calor intercambiado por los gases de salida del calcinador, un 25,0% con el carbón de España y un 7,5% con el de Sudáfrica. - Disminución del flujo de calor saliente del carbonatador, un 56,5% con carbón español y un 37,1% con sudafricano. |

Tabla 8. Ventajas y desventajas del esquema con intercambio de calor en el reciclo

5. Conclusiones

Tras estudiar los resultados del modelo realizado con Aspen Plus de una planta de captura de CO₂ con carbonatación en post-combustión y de las distintas modificaciones realizadas sobre esquema inicial se llega a las siguientes conclusiones:

- En el análisis de la modificación de la temperatura del carbonatador se ha comprobado que un aumento de esta temperatura a 750°C perjudica el equilibrio, bajando la conversión de CO₂ al 88,01% frente al 92,15% con la referencia a 650°C. También disminuye el calor que pueden intercambiar los gases de salida del calcinador (un 20,7%) así como el que hay que evacuar el carbonatador (un 48,7%). No obstante disminuyen de manera considerable las necesidades de carbón (un 31,1%) y oxígeno para oxícombustión y las de alimentación fresca y purga. También disminuye un 31,2% respecto a la referencia la exergía destruida por irreversibilidades y aumenta el calor intercambiado por los gases de salida del carbonatador un 23,9%. Debido a ello puede resultar interesante trabajar a temperaturas algo mayores de 650°C a pesar de que disminuya la captura de CO₂, especialmente cuando se trabaja con carbones de mala calidad, como el español que se ha utilizado en este trabajo.
- La modificación de la presión del carbonatador para trabajar a presiones algo superiores o inferiores a la atmosférica puede modificar el equilibrio de modo que se ve favorecido a presiones mayores, aumentando de un 92,15% con presión atmosférica a un 94,79% con 1,5 atm. Sin embargo este efecto positivo va acompañado de necesidades ligeramente superiores de carbón (un 1,27% más que trabajando a presión atmosférica) y oxígeno para la oxícombustión, así como de purga y alimentación fresca. Debido a ello es probable que las ventajas de la modificación de la presión no compensen la mayor complejidad técnica que supone. Por otra parte para mejorar la captura puede resultar más efectiva la investigación de la desactivación del sorbente, que no se ha tenido en cuenta en este estudio.
- La modificación propuesta de un intercambio de calor entre los sólidos que circulan del carbonatador al calcinador y viceversa ha mostrado que reduce las necesidades de carbón (un 39,75% trabajando con carbón español y un 15,66% con sudafricano) y oxígeno en el calcinador, y con ello las de purga, alimentación fresca y las cenizas circulantes. Supone además una disminución de un 38,5% con el carbón español y un 15,3% con el sudafricano de la exergía destruida. Por otra parte, al quemar menos carbón en el calcinador, disminuye el calor que se puede aprovechar de los gases de salida de éste, concretamente la disminución es de un 25,0% con el carbón de España y un 7,5% con el de Sudáfrica. También disminuye el calor que se debe evacuar del carbonatador y que también es aprovechable, un 56,5% con carbón español y un 37,1% con sudafricano. Sin embargo, el mayor problema que puede tener este esquema reside en la dificultad que supone el intercambio de calor entre dos corrientes de sólidos.

6. Referencias

1. Abanades, J.C., Alonso, M., Rodriguez, N., Experimental validation of in situ CO₂ capture with CaO during the low temperature combustion of biomass in a fluidized bed reactor, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 512-520 (2010).
2. Abanades, J.C., Alonso, M., Rodríguez, N., González, B., Grasa, G., Murillo, R., Capturing CO₂ from combustion flue gases with a carbonation calcinations loop. Experimental results and process development, *Energy Procedia* 1, 1147-1154 (2009).
3. Arias, B., Abanades, J. C., Grasa, G. S., An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves, *Chemical Engineering Journal* 167, 255–261 (2011).
4. Arias, B., Grasa, G. S., Abanades, J. C., Effect of sorbent hydration on the average activity of CaO in a Ca-looping system, *Chemical Engineering Journal* 163, 324–330 (2010).
5. Blamey, J., Anthony, E. J., Wang, J., Fennell, P.S., The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture, *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 260-279 (2011).
6. Blamey, J., Florin, N.H., Paterson, N., Dugwell, D.R., Fenell, P.S., Some Aspects of Calcium Looping. Research at Imperial College, London, 1st I.E.A. High Temperature Solid Looping Cycles Network Meeting INCAR, Oviedo, Spain, 17th September (2009).
7. Blamey, J., Paterson, Ni. P.M., Dugwell, D. R., Stevenson. P., Fennell. P. S., Reactivation of a CaO-based sorbent for CO₂ capture from stationary sources, *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 2673–2681 (2011).
8. Borgogno, F. G., Compendio de Propiedades. Tabla de Entalpía de Formación, Energía Libre de Gibbs y Entropía de Formación de Compuestos Inorgánicos (2010).
9. Charitos, A., Hawthorne C., Bidwe, A.R., Korovesis, L., Schuster, A., Scheffknecht, G., Hydrodynamic analysis of a 10 kWth Calcium Looping Dual Fluidized Bed for post-combustion CO₂ capture, *Powder Technology* 200, 117–127 (2010).
10. Charitos, A., Hawthorne, C., Bidwe, A.R., Sivalingam, S., Schuster, A., Spliethoff, H., Scheffknecht, G., Parametric investigation of the calcium looping process for CO₂ capture in a 10kWth dual fluidized bed, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 776–784 (2010).
11. Dean, C.C., Blamey, J., Florin, N.H., Al-Jeboori, M.J., Fenell, P.S., The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production, *Chemical Engineering Research and Design* 89, 836–855 (2011).
12. Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., Srivastava, R. D. Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2, 9-20 (2008).

13. González, B., Alonso, M., Abanades, J.C., Sorbent attrition in a carbonation/calcination pilot plant for capturing CO₂ from flue gases, *Fuel* 89, 2918-2924 (2010).
14. Grasa, G. S., Abanades, J. C., Alonso M., González, B., Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop, *Chemical Engineering Journal* 137, 561–567 (2008).
15. Hawthorne, C., Dieter, H., Bidwe, A., Schuster ,A., Scheffknecht, G., Unterberger , S., Käß, M., CO₂ Capture with CaO in a 200 kWth Dual Fluidized Bed Pilot Plant, *Energy Procedia* 4, 441–448 (2011).
16. <http://www.caoling.eu/>, CaOling Project.
17. Huang, C. M., Hsu, H. W., Liu, W. H., Cheng, J. Y., Chen, W. C., Wen, T. W., Chen, W., Development of post-combustion CO₂ capture with CaO/CaCO₃ looping in a bench scale plant, *Energy Procedia* 4, 1268–1275 (2011).
18. Kuramochi, T., Ramírez, A., Turkenburg, W., Faaij, A., Comparative assessment of CO₂ capture technologies for carbon-intensive industrial processes, *Progress in Energy and Combustion Science* 1-26, (2011).
19. Lu, D. Y., Hughes, R. W., Anthony, E. J., Ca-based sorbent looping combustion for CO₂ capture in pilot-scale dual fluidized beds, *Fuel Processing Technology* 89 (12) 1386-1395, (2008).
20. Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Rodríguez, N., Abanades, J.C., Conceptual design of a three fluidized beds combustion system capturing CO₂ with CaO, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 498-504 (2011).
21. Moran, M. J., Saphiro, H. N., *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. 5th edition. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, (2006).
22. Olajire, A. A., CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review, *Energy* 35, 2610-2628 (2010).
23. Ramkumar, S., Wang, W., Li, S., Gumuluru, S., Sun, Z., Phalak, N., Wong, D., Iyer, M., Statnick. R. M., Fan, L.S., Carbonation-Calcination Reaction (CCR) Process for High Temperature CO₂ and Sulfur Removal, 1st Meeting of the High Temperature Solid Looping Cycles Network, (2010).
24. Rivero, R., Garfias, M., Standard chemical exergy of elements updated, *Energy* 31, 3310–3326 (2006).
25. Rodríguez, N., Alonso, M., Abanades, J. C., Charitos, A., Hawthorne, C., Scheffknecht, G., Lu, D. Y., Anthony E. J., Comparison of experimental results from three dual fluidized bed test facilities capturing CO₂ with CaO, *Energy Procedia* 4, 393-401 (2011).
26. Rodriguez, N., Alonso, M., Grasa, G., Abanades, J. C., Heat requirements in a calciner of CaCO₃ integrated in a CO₂ capture system using CaO. *Chemical Engineering Journal* 138, 148–154 (2008).

27. Sánchez-Biezma Sacristán, A., Development of postcombustion CO₂ capture with CaO in a large testing facility, Project CaOling.
28. Steeneveldt, R., Berger, B., Torp, T. A., CO₂ Capture and Storage. Closing the Knowing–Doing Gap, *Chemical Engineering Research and Design*, 84(A9), 739–763 (2006).
29. Stultz, S. C., Kitto, J. B., Steam/its generation and use. 40th edition. The Babcock &Wilcox Company, Barbeton, Ohio, USA, (1992).
30. Thambimuthu, K., Soltanieh, M., Abanades, J. C., IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage. Chapter 3: Capture of CO₂. Cambridge University Press, (2005).
31. Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J., Ramshaw, C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design* 89, 1609–1624 (2011).
32. Yongping, Y., Rongrong, Z., Liqiang, D., Kavosh, M., Patchigolla, K., Oakey, J., Integration and evaluation of a power plant with a CaO-based CO₂ capture system, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 603–612 (2010).
33. Zevenhoven, R., Kavaliauskaitė, I., Mineral Carbonation for Long-term CO₂ Storage: an Exergy Analysis, *Int. J. Thermodynamics*, 7, 23-31 (2004).