

Isabel Martínez Berges

Simulación del proceso de captura  
de CO<sub>2</sub> mediante los ciclos de  
carbonatación/calcinación de CaO  
integrado en plantas de  
producción de energía

Departamento  
Instituto Universitario de Investigación Mixto CIRCE

Director/es

Murillo Villuendas, Ramón  
Abanades García, Juan Carlos  
Grasa Adiego, Gemma Susana

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



**Universidad**  
Zaragoza

Tesis Doctoral

SIMULACIÓN DEL PROCESO DE CAPTURA DE  
CO<sub>2</sub> MEDIANTE LOS CICLOS DE  
CARBONATACIÓN/CALCINACIÓN DE CAO  
INTEGRADO EN PLANTAS DE PRODUCCIÓN DE  
ENERGÍA

Autor

Isabel Martínez Berges

Director/es

Murillo Villuendas, Ramón  
Abanades García, Juan Carlos  
Grasa Adiego, Gemma Susana

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Instituto Universitario de Investigación Mixto CIRCE

2014



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**SIMULACIÓN DEL PROCESO DE CAPTURA  
DE CO<sub>2</sub> MEDIANTE LOS CICLOS DE  
CARBONATACIÓN/CALCINACIÓN DE CaO  
INTEGRADO EN PLANTAS DE  
PRODUCCIÓN DE ENERGÍA**

TESIS DOCTORAL

Isabel Martínez Berges



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**SIMULACIÓN DEL PROCESO DE CAPTURA  
DE CO<sub>2</sub> MEDIANTE LOS CICLOS DE  
CARBONATACIÓN/CALCINACIÓN DE CaO  
INTEGRADO EN PLANTAS DE  
PRODUCCIÓN DE ENERGÍA**

Memoria presentada en el marco del Programa de Doctorado de Energías Renovables y Eficiencia Energética, cuyo órgano responsable es el Instituto Mixto CIRCE, para optar al grado de Doctor por la Universidad de Zaragoza por:

Isabel Martínez Berges

Enero 2014

Directores:

Ramón Murillo Villuendas

Gemma Grasa Adiego

J. Carlos Abanades García



## RESUMEN

### **Simulación del proceso de captura de CO<sub>2</sub> mediante los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO integrado en plantas de producción de energía**

La tecnología de captura de CO<sub>2</sub> basada en los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO cuenta con un gran potencial de aplicación como tecnología emergente de captura de CO<sub>2</sub> tanto en configuraciones de proceso en post-combustión aplicado a un gas de combustión, como en configuraciones en pre-combustión para generación de un gas rico en hidrógeno. Esta tecnología de captura de CO<sub>2</sub> se basa en la reacción de un sorbente basado en CaO con el CO<sub>2</sub> presente en una corriente gaseosa, y en la reacción inversa de calcinación del CaCO<sub>3</sub> a mayor temperatura en una atmósfera concentrada en CO<sub>2</sub>. La principal ventaja de este proceso se basa en que prácticamente toda la energía introducida en el calcinador se recupera en la etapa de carbonatación y en forma de corrientes gaseosas y sólidas a alta temperatura. Debido a esta eficiente recuperación de energía, esta tecnología representa una de las opciones de captura de CO<sub>2</sub> con mayor potencial de integración energética y de reducción de la penalización energética con respecto del proceso sin captura de CO<sub>2</sub>.

Con el fin de evaluar este potencial, el principal objetivo de este trabajo ha sido **analizar diversos procesos de conversión de energía (a electricidad, calor y/o hidrógeno) que integran un sistema de captura de CO<sub>2</sub> basado en la reacción de carbonatación del CaO con el CO<sub>2</sub>, para conseguir una integración entre ambos sistemas que, bajo unas condiciones de operación razonables, reduzca al mínimo la penalización energética derivada de la captura de CO<sub>2</sub>**. Concretamente, se han estudiado las configuraciones de este proceso como tecnología de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión en centrales térmicas (CT) de carbón para producción de electricidad, y como tecnología de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión en procesos de producción de hidrógeno y/o electricidad a mediante reformado con vapor de gas natural.

En su aplicación como tecnología de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión, una de las configuraciones más prometedoras en un corto/medio plazo es la implantación de este proceso de carbonatación/calcinación a CT existentes de carbón, debido a que la conexión



con la CT existente se realiza fácilmente introduciendo el gas de combustión directamente en el carbonatador del sistema de captura de CO<sub>2</sub>, permaneciendo inalterado el funcionamiento de la CT existente. La resolución de modelos de reactor de carbonatación integrados en un modelo de simulación global del proceso de captura de CO<sub>2</sub> en este trabajo ha confirmado que es posible obtener eficacias de captura de CO<sub>2</sub> entre 70 y 90 % bajo diferentes estrategias de operación. La eficiencia eléctrica neta obtenida es máxima operando el sistema de captura de CO<sub>2</sub> con bajos aportes de sorbente fresco, ya que la alta circulación de sólido entre reactores en estos casos maximiza la producción de vapor para generación de electricidad en un nuevo ciclo de potencia. Penalizaciones energéticas en torno a 7.5-8.5 puntos porcentuales con respecto del sistema sin captura de CO<sub>2</sub> han sido demostradas operando con bajos aportes de sorbente fresco (correspondientes a un valor de purga ~2 % del total de sólidos circulando desde el calcinador).

Se ha planteado una configuración alternativa adecuada para una CT de carbón de nueva construcción que consiste en una mayor integración entre los componentes del sistema de captura de CO<sub>2</sub> y la caldera de la CT, y que permite mejorar la eficiencia de producción eléctrica con respecto de la configuración anterior para CT existentes. En concreto, la configuración estudiada propone aportar la energía necesaria en el calcinador mediante la circulación de una corriente de sólidos calientes desde la caldera de la CT. Los resultados obtenidos de la simulación de este proceso han confirmado la menor penalización energética asociada a esta configuración, que ha resultado en torno a 7 puntos porcentuales de rendimiento operando con bajos aportes de sorbente fresco. En estas condiciones, se han obtenido eficacias de captura de CO<sub>2</sub> en el carbonatador en torno al 90 %.

A pesar de la eficiente recuperación de energía en el proceso de carbonatación/calcinación, uno de los objetivos prioritarios en este proceso es conseguir calcinar el CaCO<sub>3</sub> formado a la menor temperatura posible para reducir el consumo de energía en el calcinador, y minimizar problemas derivados de la fusión de cenizas y/o de la desactivación del sorbente. En este trabajo se ha llevado a cabo la realización de una primera aproximación al modelado de un calcinador de lecho fluidizado de un sistema de carbonatación/calcinación para capturar CO<sub>2</sub> con CaO, con el objetivo de determinar las condiciones de operación que permiten alcanzar eficacias de calcinación elevadas a temperaturas moderadas y tiempos de residencia razonables para este tipo de reactor. Incluyendo una cinética real de

calcinación determinada experimentalmente mediante análisis termogravimétrico, las predicciones del modelo apuntan que operando con un inventario de sólido en el rango de 800-1200 kg/m<sup>2</sup> (equivalente a un tiempo de residencia del sólido de 2-3 min) y temperaturas en torno a 900-910°C, es posible conseguir eficacias de calcinación superiores al 95 %, equivalentes a un contenido en CaCO<sub>3</sub> inferior al 1 % (en moles) en la corriente de sólidos que abandona el calcinador.

En su aplicación como tecnología de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión, se ha estudiado el proceso de reformado de gas natural con vapor con captura *in situ* de CO<sub>2</sub> con CaO para producción de hidrógeno y/o electricidad (SER, acrónimo del inglés *Sorption Enhanced Reforming*). Este proceso propone introducir el sorbente basado en CaO en el reactor de reformado con el fin de mejorar la eficiencia de producción de hidrógeno, disminuir la complejidad del proceso y reducir los costes de producción de hidrógeno con respecto de la tecnología actual más extendida de producción de hidrógeno. Se ha desarrollado un modelo de simulación de una planta de producción de hidrógeno basada en este proceso SER con el fin de demostrar su potencial como tecnología de producción de hidrógeno, en el cual los reactores de reformado/carbonatación y de calcinación son dos reactores de lecho fluidizado conectados entre sí operando a presión cercana a la atmosférica. Se han obtenido producciones de hidrógeno de hasta 2.8 moles de H<sub>2</sub> por mol de CH<sub>4</sub> equivalente en el proceso SER, considerablemente más elevadas a las obtenidas mediante la tecnología convencional basada en el reformado catalítico de gas natural con vapor (~2.3 moles de H<sub>2</sub> por mol de CH<sub>4</sub> equivalente). Además, el consumo de gas natural ha resultado casi en un 20 % inferior al del proceso convencional a pesar de la energía consumida en la regeneración del CaCO<sub>3</sub>, y en una eficacia de captura de CO<sub>2</sub> global cercana al 100 %, demostrando así las ventajas potenciales de este nuevo proceso.

Se ha estudiado una configuración alternativa para este proceso SER que propone añadir un material de Cu al sistema con el fin de suministrar la energía necesaria en la calcinación del CaCO<sub>3</sub> mediante la reducción exotérmica del CuO empleando CO, H<sub>2</sub> ó CH<sub>4</sub> como agentes reductores. Este nuevo proceso se lleva a cabo en un sistema de reactores de lecho fijo operando en paralelo, en el cual la presión y temperatura de los reactores se va modificando para favorecer las distintas etapas de producción de H<sub>2</sub>, oxidación del Cu y calcinación de CaCO<sub>3</sub>/reducción de CuO. Los resultados obtenidos de la simulación de

esta nueva configuración del proceso SER han demostrado la posibilidad de alcanzar una producción global de 2.6 moles de  $H_2$  por mol de  $CH_4$  equivalente alimentado al proceso y una eficacia global de captura de  $CO_2$  del 94 %, que continúan siendo mejores que las del proceso convencional de producción de hidrógeno.

La existencia de una etapa de producción de hidrógeno a alta presión en este último proceso basado en la combinación de los ciclos de Ca/Cu permitiría emplear el hidrógeno generado como combustible en la turbina de gas de un ciclo combinado de gas natural (CCGN) para producir electricidad con bajas emisiones de  $CO_2$ . Se ha analizado y propuesto un posible diseño de una central de CCGN con captura de  $CO_2$  integrada con el proceso de producción de hidrógeno basado en los ciclos de Ca/Cu, con el fin de analizar la influencia de los principales parámetros de operación en el funcionamiento global de dicha central eléctrica. Se ha demostrado que el uso de un combustible rico en hidrógeno influye notablemente en la potencia eléctrica generada en la turbina de gas del ciclo combinado. Desde el punto de vista de la eficiencia eléctrica y de las emisiones de  $CO_2$ , se han escogido unas condiciones de operación óptimas para el proceso basado en los ciclos de Ca/Cu que permiten obtener una eficiencia eléctrica neta cercana al 51 % con una eficacia global de captura de  $CO_2$  del 90 %, equivalente a unas emisiones específicas de 40  $gCO_2$  emitidos/kWh. Comparado a otros procesos de producción de  $H_2$  integrados con un CCGN para producir electricidad con bajas emisiones de  $CO_2$ , se demuestra el potencial que presenta este proceso de producción de hidrógeno como tecnología de captura de  $CO_2$  en pre-combustión en centrales de CCGN.

Finalmente, se ha preparado y caracterizado un material de cobre adecuado para este proceso de producción de hidrógeno basado en los ciclos de Ca/Cu que cumple los principales requisitos necesarios en lo que respecta a contenido en cobre, reactividad y estabilidad química y mecánica con los ciclos de oxidación/reducción. Se ha estudiado la cinética de reducción de este material de Cu en condiciones de concentración y temperaturas típicas de la etapa de reducción/calcinación de este proceso, y se ha demostrado que el modelo cinético de núcleo decreciente predice adecuadamente el comportamiento de este material tanto en forma de pellet como en polvo. Los valores obtenidos para la energía de activación y el orden de la reacción, se encuentran en dentro del rango de los encontrados en la literatura para materiales con alto contenido en Cu.

# SUMMARY

## Process modelling of Ca-looping systems integrated in energy conversion systems

Ca-looping process is a promising technology for CO<sub>2</sub> capture suitable for both post-combustion and pre-combustion applications. In post-combustion configuration, the Ca-looping process has experienced a fast development from a concept paper to large pilot testing in recent years. However, Ca-looping process for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture has been widely tested only up to laboratory scale. This CO<sub>2</sub> capture technology involves the separation of CO<sub>2</sub> using the reversible carbonation reaction of CaO and CO<sub>2</sub> and the calcination of the CaCO<sub>3</sub> formed to regenerate the sorbent. One of the main advantages of this technology is that most of the energy introduced for sorbent regeneration can be recovered from the process at sufficient high temperature as to power a new steam cycle, generating additional power and drastically reducing the overall energy penalty and the CO<sub>2</sub> capture cost. Therefore, CO<sub>2</sub> capture processes based on the Ca-looping concept represent a potential energy efficient alternative to the commercially available ones, such as amine absorption systems in post-combustion or adsorption units in pre-combustion routes.

To evaluate this potential, the **main objective of this Thesis has been to analyse different energy conversion systems (where the end product is electricity, heat and/or hydrogen) including a Ca-looping process for CO<sub>2</sub> capture, and to find out those operating conditions that optimise plant performance from an efficiency and CO<sub>2</sub> emissions standpoints.** In general terms, it has been studied the application of the Ca-looping process as a post-combustion technology in coal-based power plants for electricity production and as a pre-combustion CO<sub>2</sub> capture route in natural gas reforming processes for hydrogen and/or electricity production.

The integration of a Ca-looping system into an existing coal-based power plant represents one of the most promising process configurations for this CO<sub>2</sub> capture technology experiencing the fastest developing pace, because it relies on the use of commercially proven combustion technology in circulating fluidized beds and it is easy to be coupled into an existing power plant by exclusively feeding the flue gas into the carbonator. A

process simulation model has been constructed consisting of an existing subcritical power plant integrated with a Ca-looping process, whose energy process streams are used for steam production to be expanded in a new supercritical power cycle. By solving mass and energy balances for the whole process, it has been demonstrated that CO<sub>2</sub> capture efficiencies ranging from 70 to 90 % of the flue gas coming from the existing plant are feasible under different strategies of design and operation. Simulation results point out that low sorbent make-up flows are preferable from an efficiency penalty reduction point of view, since the high solid circulation rate in this case maximises steam production in the carbonator. Efficiency penalties as low as 7.5 percentage points have been obtained under these low make-up flow conditions (corresponding to solid purge ~ 2 % of the solid flow circulating from calciner).

Alternative Ca-looping process configurations based on a highly integrated scheme with a coal based power plant would allow achieving further reduction in the efficiency penalty associated to this CO<sub>2</sub> capture technology. In this work, a new process scheme for coal based power generation including a Ca-looping system has been proposed and analysed. This process configuration is based on three interconnected fluidised bed reactors (coal combustor, carbonator and calciner), where the energy required in the calciner for CaCO<sub>3</sub> calcination is supplied by a solid heat carrier (mainly CaO) circulating from a combustor operating at high temperature (1030°C). Simulation results have confirmed the expected lower efficiency penalty associated to this configuration, which resulted to be around 7 percentage points when operating with low make-up flow (equivalent to solid purge ~ 2 % of the solid flow from calciner). CO<sub>2</sub> compressor consumption represents the main penalty source in this configuration, where CO<sub>2</sub> capture efficiencies as high as 90 % are achieved.

Despite the effective energy recovery associated to Ca-looping process configurations, there are important challenges derived from the need of supplying a great amount of energy in the calciner and of achieving the demanding conditions required to get high calcination efficiencies. Most of the heat demand in the calciner is related to the heating of the inert solids flowing from carbonator to calciner and, to a lesser extent, to the heating of the recirculation of CO<sub>2</sub> in the calciner, which will be higher as calciner temperature increases. However, calcination efficiency of the CaCO<sub>3</sub> present in the calciner increases as calciner temperature increases. Consequently, one of the main objectives of Ca-looping

systems is to achieve high calcination efficiencies operating at the lowest calcination temperature and, therefore, minimise sorbent deactivation and ash related problems. A first CFB calcination reactor model approach has been proposed in this work based on simple fluidynamic assumptions and including a realistic kinetic model description of the calcination reaction determined in a TGA. According to model predictions, calcination efficiencies higher than 95 % are expected when working with typical solid inventories of 800-1200 kg/m<sup>2</sup> (corresponding to solid residence time from 2 to 3 minutes) and temperatures around 900-910°C (with CO<sub>2</sub> partial pressures around 0.8 atm). This high calcination efficiency implies CaCO<sub>3</sub> contents as low as 0.005 moles CaCO<sub>3</sub>/mol of Ca in the solid stream leaving the calciner.

The integration of a Ca-looping system as a pre-combustion CO<sub>2</sub> capture route in natural gas reforming processes for hydrogen and/or electricity production is called Sorption Enhanced Reforming (SER), and proposes the addition of a Ca-based sorbent to the commercial reforming catalyst so that reforming, water gas shift and carbonation reaction take place simultaneously in one reaction step. The combination of chemical and separation reactions in this SER concept simplifies the process, improves the efficiency and enhances the conversion and the hydrogen yield with respect to the widely used technology for hydrogen production: Steam Methane Reforming (SMR). A complete simulation model of a hydrogen production plant based on this SER process has been proposed in this work, considering that the reformer/carbonator and the calciner reactors are interconnected fluidized bed reactors operating at near atmospheric pressure and at different high temperature. Noticeable higher hydrogen yields have been obtained in SER process (2.78 moles of H<sub>2</sub> output/moles of equivalent CH<sub>4</sub>) since the coupling of the carbonation reaction helps in overcoming the thermodynamic limitations of the SMR based process, where 2.29 moles of H<sub>2</sub> output/moles of equivalent CH<sub>4</sub> are produced. Moreover, it is demonstrated that energy consumption is around 20 % less than the energy needed in the SMR based plant featuring CO<sub>2</sub> capture with amines, despite the fact that energy consumption in the calciner is supplied by natural gas combustion using an O<sub>2</sub> pure gas stream coming from an ASU.

An alternative SER based process configuration has been also modelled and analysed, consisting on a novel Ca/Cu chemical looping process that incorporates to the Ca-looping

a second Cu/CuO chemical loop to supply the energy for CaCO<sub>3</sub> calcination via the reduction of CuO with a fuel gas. This process is performed in a series of fixed bed reactors where pressure and temperature are modified to favour process stages: hydrogen production, Cu oxidation and CaCO<sub>3</sub> calcination/CuO reduction. When focused on hydrogen production, this Ca/Cu process has shown a hydrogen yield as high as 2.63 moles of H<sub>2</sub> output/moles of equivalent CH<sub>4</sub>, higher than the SMR based process but slightly below that obtained for the previous SER configuration operating at atmospheric pressure.

The existence of a high pressure hydrogen production stage in this novel Ca/Cu process make it possible to propose an integrated combined cycle configuration with nearly zero emissions where a hydrogen-based fuel is burnt in the gas turbine. A feasible integration between this novel Ca/Cu process and a natural gas combined cycle (NGCC) has been proposed in this work to analyse the influence of the operating conditions in the overall plant performance. It has been observed that the use of a hydrogen-based fuel has a great effect on the gas turbine power output due to the presence of steam in the flue gas. From efficiency and CO<sub>2</sub> emission standpoints, a set of operating conditions for the Ca/Cu process can be proposed leading to an efficiency penalty of around 8 percentage points with respect to a reference NGCC plant without CO<sub>2</sub> capture. CO<sub>2</sub> emissions as low as 40 gCO<sub>2</sub>/kWh produced are possible. Compared to other pre-combustion CO<sub>2</sub> capture routes applied to NGCC power plants, it has been demonstrated the potential of this novel concept in this electricity production configuration.

Finally, the preparation and characterisation of a high load Cu-based material suitable for this novel Ca/Cu process have been carried out. Furthermore, as one of the main objectives of this novel process is to perform CaCO<sub>3</sub> calcination with the energy released by CuO reduction using CO, H<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> as fuel, the reduction kinetics of the synthesised material at calcination conditions has been investigated. A reaction model based on the shrinking core model has been successfully applied to describe the reduction conversion of the material at different temperatures and reducing gas concentrations. Kinetic parameters determined are in close agreement with those reported in the literature for reduction kinetics of high load Cu-based solids.

## LISTA DE PUBLICACIONES

Esta Tesis Doctoral se basa en el trabajo incluido en el compendio de las siguientes 8 publicaciones, que han sido referidas en números romanos a lo largo del texto:

- I. Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Abanades, J.C. Integration of a Ca looping system for CO<sub>2</sub> capture in existing power plants. *AIChE Journal*. 2011, 57 (9), 2599-2607.
- II. Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Rodríguez, N., Abanades, J.C. Conceptual design of a three fluidised bed beds combustion system capturing CO<sub>2</sub> with CaO. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2011, 5, 498-504.
- III. Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R., Arias, B., Abanades, J.C. Kinetics of calcination of partially carbonated particles in a Ca-looping system for CO<sub>2</sub> capture. *Energy & Fuels*. 2012, 26, 1432-1440.
- IV. Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R., Arias, B., Abanades, J.C. Modelling the continuous calcination of CaCO<sub>3</sub> in a Ca-looping system. *Chemical Engineering Journal*. 2013, 215-216, 174-181.
- V. Martínez, I., Romano, M.C., Chiesa, P., Grasa, G., Murillo, R. Hydrogen production through Sorption Enhanced Steam Reforming of Natural Gas: Thermodynamic plant assessment. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013, 38 (35): 15180-15199
- VI. Martínez, I., Romano, M.C., Fernández, J.R., Chiesa, P., Murillo, R., Abanades, J.C. Process design of a hydrogen production plant from natural gas with CO<sub>2</sub> capture based on a novel Ca/Cu chemical loop. *Applied Energy*. 2014, 114, 192-208.
- VII. Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Fernández, J.R., Abanades, J.C. Integrated combined cycle from natural gas with CO<sub>2</sub> capture using a Ca-Cu chemical loop. *AIChE Journal*. 2013, 59 (8): 2780-2794.
- VIII. García-Lario, A.L., Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Fernández, J.R., Abanades, J.C. Reduction kinetics of a high load Cu-based pellet suitable for Ca/Cu chemical loops. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, 52 (4): 1481-1490.





**Ramón Murillo Villuendas**, Científico Titular del CSIC,

**Gemma Susana Grasa Adiego**, Científico Titular del CSIC, y

**Juan Carlos Abanades García**, Profesor de Investigación del CSIC,

## **CERTIFICAN**

que la presente memoria, titulada: '**Simulación del proceso de captura de CO<sub>2</sub> mediante los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO integrado en plantas de producción de energía**', ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) por Dña. Isabel Martínez Berges de acuerdo con el proyecto de tesis doctoral aprobado a fecha de 1 de Febrero de 2011 por el órgano responsable del programa de doctorado al que se encuentra adscrita, autorizando así su presentación como compendio de publicaciones.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza a 10 de Enero de 2014.

Dr. Ramón Murillo  
Villuendas

Dra. Gemma Grasa Adiego

Prof. Juan Carlos Abanades  
García



## TABLA DE CONTENIDOS

|   |             |
|---|-------------|
| <b>RESUMEN</b> .....  | <b>i</b>    |
| <b>SUMMARY</b> .....  | <b>v</b>    |
| <b>LISTA DE PUBLICACIONES</b> .....   | <b>ix</b>   |
| <b>TABLA DE CONTENIDOS</b> .....  | <b>xiii</b> |
| <b>1. Introducción</b> .....  | <b>1</b>    |
| 1.1. Cambio climático, emisiones de CO <sub>2</sub> y energía.....  | 1           |
| 1.2. Captura, Transporte y Almacenamiento CO <sub>2</sub> .....   | 6           |
| 1.2.1. Captura de CO <sub>2</sub> .....   | 6           |
| 1.2.1.1. Tecnologías de captura de CO <sub>2</sub> en post-combustión .....   | 11          |
| 1.2.1.2. Tecnologías de captura de CO <sub>2</sub> en pre-combustión.....   | 18          |
| 1.2.2. Acondicionamiento y Transporte de CO <sub>2</sub> .....  | 22          |
| 1.2.3. Almacenamiento de CO <sub>2</sub> .....  | 23          |
| 1.3. Captura de CO <sub>2</sub> mediante ciclos de carbonatación/calcinación de CaO.....  | 27          |
| 1.3.1. Estado del arte de los procesos de carbonatación/calcinación.....  | 30          |
| 1.3.2. Configuraciones de proceso. Captura de CO <sub>2</sub> con CaO en sistemas de post-combustión .....  | 40          |
| 1.3.2.1. Sistema de dos reactores de lecho fluidizado circulante. Aplicación a CT existentes de carbón .....  | 40          |
| 1.3.2.2. Sistema de tres lechos fluidizados conectados entre sí. Aplicación a nuevas CT de carbón con captura integrada de CO <sub>2</sub> .....                      | 42          |
| 1.3.3. Captura de CO <sub>2</sub> con CaO en sistemas de pre-combustión.....  | 45          |
| 1.3.3.1. Sistema de dos lechos fluidizados circulantes. Reformado de gas natural con vapor con captura in situ de CO <sub>2</sub> mediante CaO .....                  | 45          |
| 1.3.3.2. Sistema de reactores de lecho fijo. Nuevo proceso de producción de H <sub>2</sub> y/o electricidad con captura in situ de CO <sub>2</sub> mediante CaO ..... | 48          |
| 1.4. Trabajo realizado y aportaciones del doctorando.....   | 52          |
| <b>2. Metodología</b> .....   | <b>57</b>   |
| <b>3. Memoria</b> .....   | <b>65</b>   |
| 3.1. Justificación del trabajo, objetivos y plan de trabajo .....   | 65          |
| 3.2. Análisis de procesos de captura de CO <sub>2</sub> mediante los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO aplicados a centrales de carbón .....                 | 70          |
| 3.2.1. Aplicación del proceso de captura de CO <sub>2</sub> con CaO a una CT existente de carbón.....   | 70          |

|   |            |
|---|------------|
| 3.2.1.1. Descripción del modelo de simulación desarrollado.....   | 71         |
| 3.2.1.2. Principales resultados obtenidos.....  | 74         |
| 3.2.1.3. Comparación de los resultados obtenidos con la bibliografía.....   | 80         |
| 3.2.2. Aplicación del proceso de captura de CO <sub>2</sub> con CaO en un nuevo concepto de CT de carbón.....   | 83         |
| 3.2.2.1. Descripción del modelo de simulación desarrollado.....   | 83         |
| 3.2.2.2. Principales resultados obtenidos.....  | 85         |
| 3.2.3. Modelo de reactor de calcinación .....   | 89         |
| 3.2.3.1. Determinación de la cinética de calcinación .....  | 89         |
| 3.2.3.2. Descripción del modelo del calcinador .....  | 94         |
| 3.2.3.3. Principales resultados obtenidos.....  | 99         |
| 3.3. Análisis de procesos de producción de hidrógeno con captura <i>in situ</i> de CO <sub>2</sub> mediante ciclos de carbonatación/calcinación de CaO .....  | 103        |
| 3.3.1. Reformado de gas natural con vapor con captura <i>in situ</i> de CO <sub>2</sub> mediante CaO .....  | 103        |
| 3.3.1.1. Descripción del modelo de simulación desarrollado.....   | 105        |
| 3.3.1.2. Definición de los índices de rendimiento del proceso .....   | 108        |
| 3.3.1.3. Descripción de la planta de referencia.....  | 110        |
| 3.3.1.4. Principales resultados obtenidos. Comparación con la planta de referencia. ....  | 112        |
| 3.3.2. Nuevo proceso de producción de hidrógeno basado en los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO y de oxidación/reducción de un sólido de cobre ..... | 118        |
| 3.3.2.1. Esquema de proceso para la producción combinada de hidrógeno y electricidad. Descripción del modelo de simulación desarrollado.....                  | 122        |
| 3.3.2.2. Principales resultados obtenidos. Comparación con la planta de referencia de producción de hidrógeno.....  | 127        |
| 3.3.2.3. Esquema de proceso para la producción exclusiva de electricidad. Descripción del modelo de simulación desarrollado.....                              | 133        |
| 3.3.2.4. Principales resultados obtenidos. Comparación con otros procesos de producción de hidrógeno integrados con CCGN. ....                                | 137        |
| 3.3.2.5. Preparación, caracterización y estudio de la cinética de reducción de un material de cobre .....   | 144        |
| <b>4. Conclusiones.....</b>   | <b>149</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>5. Conclusions .....</b>                                 | <b>157</b> |
| <b>6. Notación empleada .....</b>                           | <b>165</b> |
| <b>7. Publicaciones.....</b>                                | <b>171</b> |
| 7.1. Publicación I .....                                    | 171        |
| 7.2. Publicación II.....                                    | 183        |
| 7.3. Publicación III .....                                  | 193        |
| 7.4. Publicación IV .....                                   | 205        |
| 7.5. Publicación V .....                                    | 217        |
| 7.6. Publicación VI .....                                   | 239        |
| 7.7. Publicación VII.....                                   | 259        |
| 7.8. Publicación VIII .....                                 | 277        |
| <b>Apéndice 1. Modelo de reactor de carbonatación.....</b>  | <b>289</b> |
| <b>Apéndice 2. Índices de impacto de las revistas .....</b> | <b>301</b> |
| <b>Referencias .....</b>                                    | <b>303</b> |



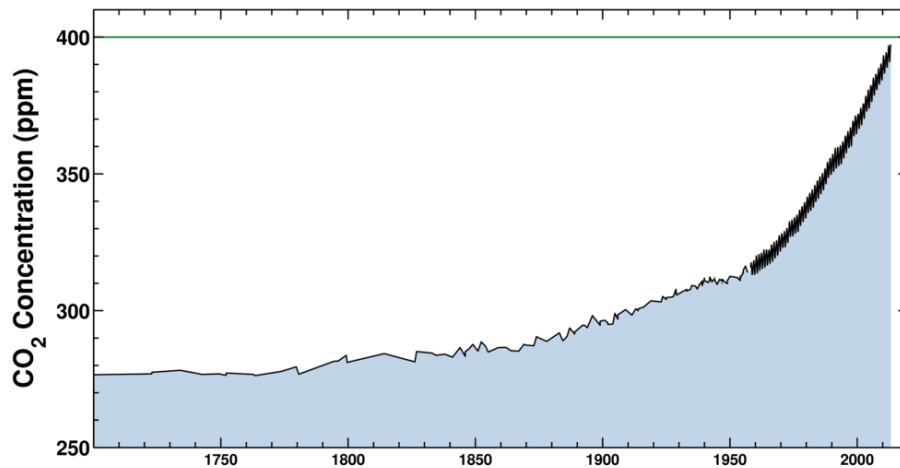
# 1. Introducción

## 1.1. Cambio climático, emisiones de CO<sub>2</sub> y energía

Es hoy un hecho probado que el clima en nuestro planeta está cambiando a gran velocidad, tal y como evidencian el aumento observado a lo largo de los últimos 200 años en la temperatura promedio de la atmósfera y de los océanos, así como el nivel del mar debido a la disminución de la cubierta de hielo del Hemisferio Norte (IPCC, 2013). Entre las principales causas de esta alteración se encuentra el aumento de la concentración de gases de efecto invernadero (GEI) de origen antropogénico en la atmósfera, que junto con las variaciones naturales de la cubierta terrestre y de la radiación solar, contribuyen a la alteración del sistema climático (IPCC, 2013). Así pues, aunque se conocen numerosas causas naturales capaces de alterar el clima terrestre, cuando se habla de "cambio climático" se entiende un cambio del clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana que altera la composición de la atmósfera mundial y que se suma a la variabilidad natural del clima observada durante periodos de tiempo comparables (Definición de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático, 1992).

Desde 1970, se ha producido un incremento de más de un 70 % en las emisiones de GEI de larga duración -CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O- como consecuencia fundamentalmente del incremento en la demanda mundial de energía, derivada de un aumento de la población y de un cambio significativo en las costumbres y hábitos de consumo. El sector energético es el que tradicionalmente más ha contribuido al aumento de las emisiones de GEI, representando 2/3 del total de emisiones de GEI en el año 2010. En concreto, las emisiones de CO<sub>2</sub> en este sector energético constituyeron un 90 % del total de las emisiones de GEI a la atmósfera en el año 2010, lo que sitúa a este gas como el GEI antropogénico con mayores emisiones a la atmósfera (IEA, 2013a). En los últimos 50 años, la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera ha aumentado drásticamente en más de 100 ppm, llegando a superar niveles de 400 ppm en Mayo de 2013 (ver figura 1.1).





**Figura 1.1.** Concentración global de CO<sub>2</sub> en la atmósfera (1700-actualidad) medida en el observatorio de Mauna Loa (Hawái) (*Fuente: Scripps Institution of Oceanography at UC San Diego*)<sup>1</sup>

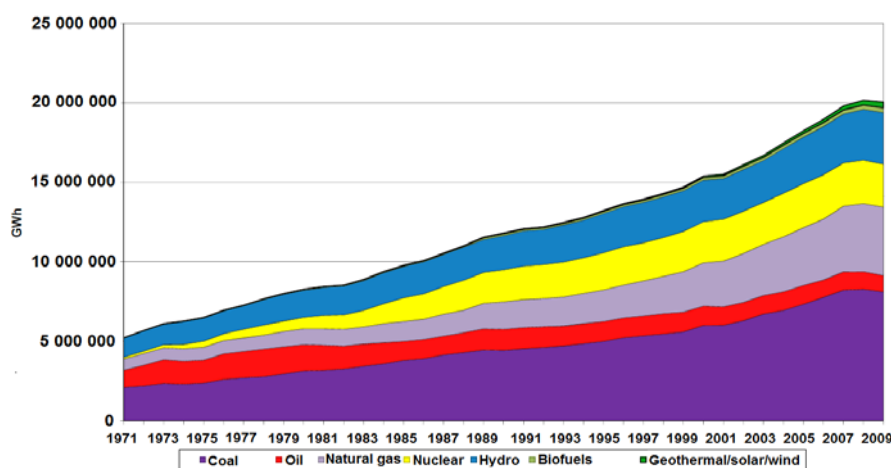
El sector energético, que abarca los procesos de producción de electricidad, calor, productos derivados del petróleo, carbón y gas natural, es el que más y más rápido contribuye a las emisiones de GEI, y de CO<sub>2</sub> en particular, y es el responsable de más del 75 % del consumo de energía primaria mundial (IPCC, 2013). Las emisiones globales de CO<sub>2</sub> procedentes del uso de combustibles fósiles alcanzaron un máximo histórico de 31.6 GtCO<sub>2</sub><sup>2</sup> en el año 2012, 1.4 % superiores a las emisiones de CO<sub>2</sub> alcanzadas en el año 2011 y 3.2 % superiores a las emisiones de 2010. Este aumento en las emisiones de CO<sub>2</sub> se debe en mayor medida a un incremento en el uso de combustibles fósiles, fundamentalmente de carbón y de gas natural que representaron el 44 % de las emisiones de CO<sub>2</sub> en 2012. Además, previsiones recientes apuntan a un aumento en el consumo energético en un 56 % para el año 2040 con respecto al consumo de energía en el año 2010 (EIA, 2013). Por tanto, a la vista de estos datos, cabe destacar el importante papel del sector energético en la lucha contra el cambio climático para limitar el calentamiento global, y pone de manifiesto la necesidad de una transformación en la relación entre desarrollo económico, consumo energético y emisiones de CO<sub>2</sub> (IEA, 2013a).

Como se puede ver en la figura 1.2, el sector de producción eléctrica a nivel mundial se ha basado tradicionalmente en el uso de combustibles fósiles como fuente primaria de energía, siendo el carbón la fuente principal en el *mix* energético mundial seguido del gas natural.

<sup>1</sup>The Keeling Curve, sitio web: <http://keelingcurve.ucsd.edu/> (visitado en Octubre 2013)

<sup>2</sup>GtCO<sub>2</sub>= Gigatoneladas de CO<sub>2</sub> (10<sup>9</sup> toneladas de CO<sub>2</sub>)

En el año 2010, el 40 % de la electricidad a nivel mundial fue generada a partir de carbón, el 22 % a partir del gas natural y el 5 % a partir de petróleo. Las energías renovables (hidroeléctrica principalmente, y geotérmica, solar y eólica en menor medida) representaron el 21 % de la electricidad total generada en 2010, correspondiendo el restante 12 % a la energía nuclear, que ha experimentado un notable crecimiento en el panorama energético mundial desde 1970 (EIA, 2013). El 45 % del incremento en el consumo de energía primaria global observado durante el periodo 2000-2010 (figura 1.2) fue debido al carbón, siendo China el país que más contribuyó al aumento en el consumo de carbón durante ese periodo (~83 % del aumento en el consumo mundial de carbón provino de China), según los datos estadísticos de BP sobre consumos de energía mundiales<sup>3</sup>.



**Figura 1.2.** Evolución de la producción eléctrica en función de las distintas fuentes de energía primaria entre 1971-2009 (Fuente: Agencia Internacional de la Energía (AIE)<sup>4</sup>)

Por otra parte, según la Agencia Internacional de la Energía (AIE), la demanda eléctrica aumentará en un 70 % sobre la demanda actual para el año 2035, debido fundamentalmente al rápido crecimiento poblacional y económico de países emergentes, y a una política de consumo cada vez más centrada en el uso de electricidad (IEA, 2012b). Aunque se prevé que la contribución de las energías renovables al *mix* energético mundial continúe creciendo, la senda energética actual indica que la dependencia de los combustibles fósiles seguirá siendo determinante en los próximos años debido a su

<sup>3</sup>BP Statistical Review 2013, sitio web: <http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/statistical-review-of-world-energy-2013/statistical-review-downloads.html> (visitado en Octubre 2013)

<sup>4</sup>Datos estadísticos de la AIE, sitio web: [http://www.iea.org/stats/graphresults.asp?COUNTRY\\_CODE=29](http://www.iea.org/stats/graphresults.asp?COUNTRY_CODE=29) (visitado en Octubre 2013)

accesibilidad y bajo coste, y en especial del carbón, cuya participación en el *mix* energético se prevé que aumente 3 puntos porcentuales al año (IEA, 2008; EIA, 2013), lo que tendría alarmantes consecuencias tanto para el cambio climático como para la seguridad energética mundial.

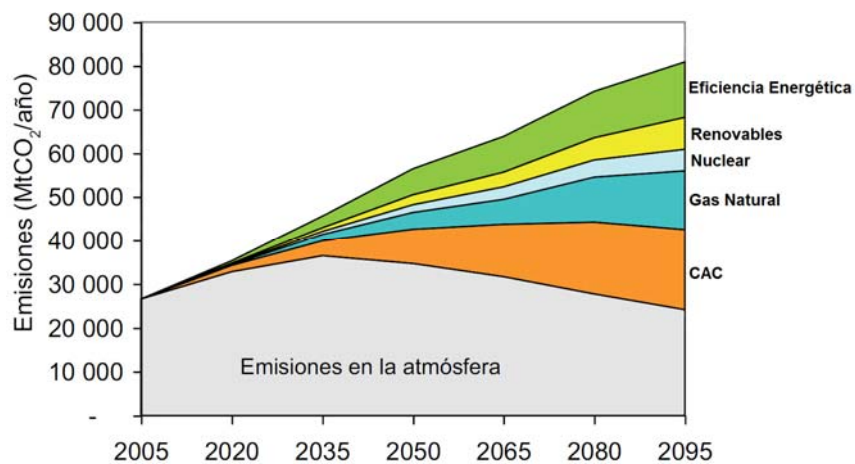
Con el objetivo de garantizar la estabilidad climática del planeta limitando el incremento de la temperatura media terrestre a valores en torno a 2-2.4°C (IPCC, 2007), sería necesario conseguir estabilizar para el año 2020 la concentración de GEI a 450 ppm equivalentes<sup>5</sup> de CO<sub>2</sub>, denominado *Escenario 450* por la AIE. Para conseguir dicho objetivo de estabilización, las emisiones de CO<sub>2</sub> deberían de alcanzar un valor máximo en torno a 30.9 GtCO<sub>2</sub> justo antes del año 2020, para después reducirse progresivamente (a un 2.4 % anual promedio) hasta conseguir un valor de 26.4 GtCO<sub>2</sub> para el año 2030. Sin embargo, en el año 2012 las emisiones de CO<sub>2</sub> ya superaron el valor máximo previsto por la AIE para el año 2020 de acuerdo con dicho *Escenario 450* (IEA, 2009). Por tanto, es necesario tomar medidas urgentes y drásticas que impliquen una rápida transformación del sector energético mundial para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> y alcanzar dicho objetivo de estabilización.

Las opciones que comúnmente se han propuesto para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera en el sector energético pasan por (1) mejorar la eficiencia energética de los procesos de conversión de energía y/o del sistema de distribución y uso de la misma, (2) cambiar a combustibles fósiles con un menor contenido en carbono, como el gas natural, (3) incrementar el uso de fuentes de energía limpia con bajo o nulo contenido en carbono, como las energías renovables o la energía nuclear, y por último, el (4) uso de tecnologías de Captura y Almacenamiento de Carbono (CAC), que separan el CO<sub>2</sub> generado en los procesos de combustión o procesos industriales para su posterior almacenamiento subterráneo (IPCC, 2005, 2007). Los modelos desarrollados por el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC), en función de diversos escenarios de desarrollo económico, demográfico y tecnológico, atribuyen a la CAC un potencial de reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> de entre 15 y 50 % con respecto del total de reducción de emisiones conseguido por el resto de medidas citadas anteriormente (ver figura 1.3). De esta forma, la CAC es una medida imprescindible para la utilización de combustibles fósiles

---

<sup>5</sup>Unidad de medición utilizada para indicar la cantidad de CO<sub>2</sub> que ocasionaría (durante un horizonte temporal dado) la misma influencia térmica (mismo potencial de calentamiento global) a lo largo del tiempo que una cantidad emitida de un GEI de larga permanencia o de una mezcla de GEI

como puente hacia un sistema energético sostenible. En el sector industrial (acero, hierro, cemento y procesamiento del gas natural), la CAC se plantea como la única alternativa para conseguir alcanzar los objetivos de reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>, ya que el combustible fósil empleado a menudo constituye una parte intrínseca del propio proceso productivo. En el sector eléctrico, se estima que la ausencia de la CAC haría que la inversión de capital necesaria para conseguir la misma reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> se viese incrementada en un 40 % (IEA, 2012a), ya que la principal ventaja de la CAC es que, a nivel de costes adicionales, es compatible con la mayor parte de la infraestructura energética existente. Todas las predicciones apuntan a que la inclusión de la CAC en el panorama energético será más importante a partir de la segunda mitad del siglo XXI (ver figura 1.3) conforme las distintas tecnologías de CAC se vayan desarrollando e implantando (IEA, 2013b).



**Figura 1.3.** Contribución de las distintas opciones de reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> a las emisiones globales en un escenario de alto desarrollo económico y tecnológico (Fuente: IPCC (2005))

## **1.2. Captura, Transporte y Almacenamiento CO<sub>2</sub>**

El principal objetivo de toda tecnología de CAC es generar una corriente concentrada de CO<sub>2</sub> adecuada para su posterior transporte hasta un lugar de almacenamiento permanente y seguro. Esta tecnología resulta adecuada para grandes fuentes estáticas emisoras de CO<sub>2</sub> (> 0.1 MtCO<sub>2</sub> al año), tales como centrales térmicas (CT), refinerías de petróleo, cementeras, etc..., que normalmente utilizan fuentes de energía fósil o biomasa como materia prima. Fuentes emisoras de CO<sub>2</sub> móviles y de menor tamaño, como el sector transporte o pequeños núcleos residenciales que emiten CO<sub>2</sub> debido al uso de combustibles para generación de calor o electricidad, se consideran fuera de la aplicación de la CAC ya que resulta más difícil y costosa su aplicación. Sin embargo, estas fuentes de emisiones distribuidas podrían ver reducidas sus emisiones de CO<sub>2</sub> si se sustituye el combustible fósil actual por un vector energético, como el hidrógeno y/o las baterías eléctricas, obtenido a partir de procesos que incluyan CAC.

### **1.2.1. Captura de CO<sub>2</sub>**

La etapa de separación o captura de CO<sub>2</sub> es clave en todo el sistema de CAC ya que representa en torno a 75-80 % del coste total (captura, transporte y almacenamiento) (IPCC, 2005; Davison, 2007). En función del punto del proceso en el que se separa el CO<sub>2</sub>, se distinguen fundamentalmente tres tipos de tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>, que se representan esquemáticamente en la figura 1.4.

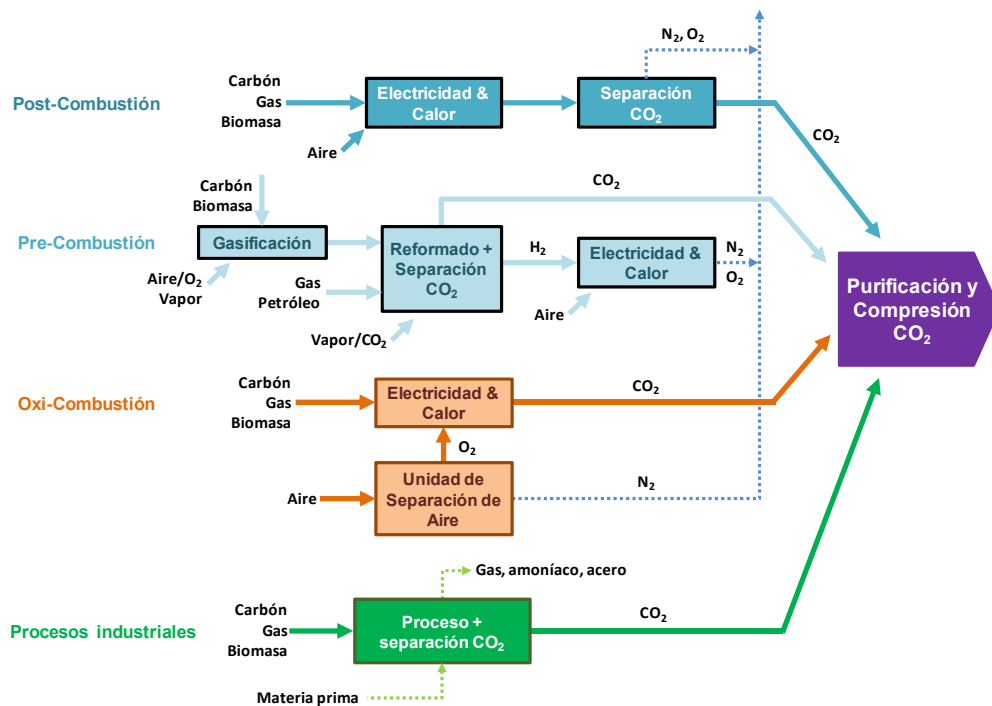


Figura 1.4. Esquema general de las distintas tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> (adaptada de IPCC (2005))

**Tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión.** El gas de combustión generado al quemar carbón o biomasa con aire en una caldera se hace pasar por un equipo en el que se separa la mayoría del CO<sub>2</sub> presente en el gas, de modo que el resto del gas no separado (fundamentalmente N<sub>2</sub>) se expulsa a la atmósfera. En principio, este tipo de sistemas de captura de CO<sub>2</sub> interfieren mínimamente en el propio proceso en el que se integran, y permiten ser acoplados directamente en centrales eléctricas existentes. Sin embargo, el sistema completo de captura de CO<sub>2</sub> es muy costoso (comparable al coste de la central existente) y requiere de un gran flujo de calor para su operación, lo que reduce drásticamente el rendimiento energético del sistema al que va acoplado (IPCC, 2005).

**Tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión.** El CO<sub>2</sub> se separa antes del proceso de combustión. En estos sistemas, el combustible se transforma en un gas de síntesis (CO e H<sub>2</sub>) mediante un proceso de gasificación (si el combustible es carbón o biomasa) o de reformado (cuando el combustible es gas natural o derivados ligeros del petróleo). El gas obtenido de esta primera transformación se hace pasar por una segunda etapa de ajuste o desplazamiento de agua (más conocida por su nombre en inglés *Water Gas Shift*, WGS) para favorecer la conversión del CO a CO<sub>2</sub>, y así facilitar su posterior separación y la generación

de H<sub>2</sub> adicional. Tras separar el CO<sub>2</sub>, el gas que se obtiene es rico en H<sub>2</sub> y se podría usar como combustible en turbinas de gas para producción de electricidad. Esta tecnología de captura de CO<sub>2</sub> es mucho más compleja que la anterior cuando se aplica a una central de producción eléctrica, ya que implica modificaciones en el propio proceso de producción de H<sub>2</sub> (para obtener el CO<sub>2</sub> concentrado y facilitar su separación) y en el sistema de producción de electricidad (todavía hoy centrado en el uso de gas natural como combustible). Por tanto, su aplicación resulta mucho más apropiada para plantas de nueva construcción. Sin embargo, las condiciones del proceso son más favorables para la captura de CO<sub>2</sub> (normalmente mayores presiones parciales de CO<sub>2</sub>) que en post-combustión. Además, los principales bloques tecnológicos son muy maduros en la industria química (de fertilizantes, refinerías y otros usos industriales de H<sub>2</sub>) por lo que los costes adicionales de captura en CT pueden ser muy competitivos.

**Tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> en oxi-combustión.** La corriente de CO<sub>2</sub> concentrada se separa en el propio proceso de combustión al emplear como oxidante una corriente de O<sub>2</sub> casi puro, en vez de utilizar aire como en los procesos tradicionales de combustión. De este modo, eliminando el N<sub>2</sub> del gas de combustión, los principales compuestos van a ser CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (fácilmente separable por condensación). Estos sistemas de captura necesitan modificaciones en la caldera de combustión para adaptarse al uso de O<sub>2</sub> en vez de aire (diseño de quemadores, sistema de control de temperatura,...), y necesitan un sistema de separación de aire (comúnmente mediante destilación criogénica) que les suministre el O<sub>2</sub> necesario en la combustión. En la actualidad se está trabajando para reducir el consumo eléctrico de estas unidades de separación de aire, con el objetivo de minimizar la penalización energética en la CT al implementar la tecnología de oxi-combustión. La adaptación de la oxi-combustión a las CT existentes es sólo posible cuando la central es de nueva construcción y/o se abordan costosas modificaciones.

Una alternativa dentro de este grupo de tecnologías, con gran actividad de I+D, es el proceso conocido como *Chemical Looping Combustion* (CLC) o Combustión con transportadores de oxígeno, que se basa en la transferencia de O<sub>2</sub> del aire al combustible mediante un transportador sólido de oxígeno, evitando así un contacto directo entre aire y combustible. Este tipo de tecnología emergente ha progresado mucho en los últimos años con combustibles gaseosos, aunque existe un interés creciente a su aplicación a

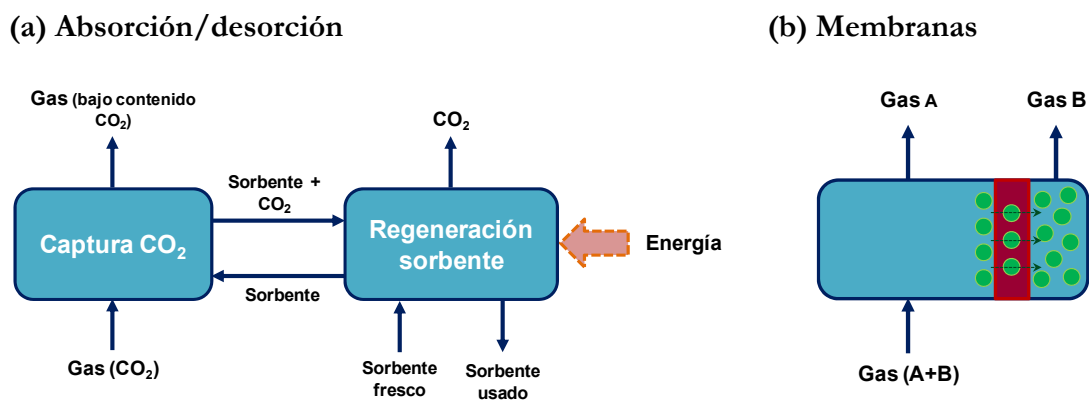
combustibles sólidos, y cuenta con la principal ventaja de poder prescindir de la costosa unidad de separación de aire necesaria en otros sistemas de oxi-combustión (Adanez et al., 2012).

Existe un cuarto grupo de tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> en plantas industriales en las que se separa una corriente concentrada de CO<sub>2</sub> como parte del proceso productivo o con fines de mejorar la calidad del producto final u obtener productos de alto valor añadido. Los principales procesos industriales en los que se separa el CO<sub>2</sub> son centrales de refinamiento de gas natural, en las que el CO<sub>2</sub> separado se expulsa a la atmósfera, y plantas de producción de amoníaco, en las que la mayoría del CO<sub>2</sub> separado se usa para producción de urea. Otros ejemplos industriales en los que existe la posibilidad de separar una corriente concentrada de CO<sub>2</sub>, pero que no se separa, son cementeras y plantas de producción de hierro o acero. En función del proceso industrial, la tecnología de captura de CO<sub>2</sub> que se usa es diferente. En la actualidad existen varias plantas industriales de extracción y refinamiento de gas natural en las que el CO<sub>2</sub> separado no es expulsado a la atmósfera sino que se almacena geológicamente para CAC. Estas plantas se describen en la sección 1.2.3 relativa al almacenamiento de CO<sub>2</sub>.

Tal y como puede verse en la figura 1.4, todas las tecnologías de separación de CO<sub>2</sub> descritas incluyen una etapa en la que se obtiene una corriente concentrada de CO<sub>2</sub>, que puede realizarse, en términos globales, mediante tres tipos de tecnologías: absorción/desorción con un solvente líquido o sorbente sólido, membranas y/o destilación criogénica. En el sistema basado en la absorción con un solvente líquido o sorbente sólido, que se representa esquemáticamente en la figura 1.5 (a), el gas que contiene el CO<sub>2</sub> a separar se pone en contacto con el material capaz de absorber o reaccionar con el CO<sub>2</sub>. Dicho material cargado con CO<sub>2</sub> (denominado genéricamente 'sorbente' en la figura 1.5 (a)) se transfiere a una segunda unidad de reacción en la que se aporta la energía necesaria para su regeneración (en forma de calor, cambio de presión o cualquier otra forma de energía que implique cambio en dicho sorbente), liberando el CO<sub>2</sub> capturado y generando una corriente de CO<sub>2</sub> concentrada que deberá ser acondicionada para su posterior compresión y almacenamiento (IPCC, 2005). En los sistemas de separación basados en el uso de membranas (figura 1.5 (b)), el mecanismo de separación se basa en la diferencia de permeabilidad que presentan las membranas con respecto a los distintos compuestos de la



mezcla de gases, que permite a uno de los gases ser selectivamente separado al permear hacia el otro lado de la membrana. Dado que la principal fuerza impulsora para la separación de un gas mediante una membrana es el gradiente de presiones parciales de este gas a ambos lados, éste tipo de sistema de separación resulta más adecuado para procesos que operen a presión. Por último, en el grupo tecnologías de separación de CO<sub>2</sub> basadas en el método de destilación criogénica el gas, una vez eliminado H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>, se comprime y enfría hasta condensar el CO<sub>2</sub> y lograr su separación del resto de gases en una columna de destilación. Este método criogénico se usa actualmente a escala comercial para obtener una corriente de O<sub>2</sub> puro a partir de una corriente de aire dentro del grupo de tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> en oxi-combustión. Sin embargo, su aplicación como tecnología de separación de CO<sub>2</sub> únicamente resultaría eficaz para procesos que operasen a presión, con concentraciones de CO<sub>2</sub> en el gas de 50-70 %vol., y por este motivo, este método criogénico no se ha representado en la figura 1.5.



**Figura 1.5.** Representación esquemática de los métodos de obtención de una corriente concentrada de CO<sub>2</sub> mediante: (a) solvente líquido o sorbente sólido, (b) membranas (donde B puede ser CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> u O<sub>2</sub>)

El alcance y objeto de los trabajos desarrollados en esta Tesis Doctoral se limita a nuevas tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> en post- y pre-combustión, por lo que en los siguientes apartados 1.2.1.1 y 1.2.1.2 se realiza una revisión más detallada del estado del arte de los distintos métodos de separación en estas dos rutas de proceso.

### 1.2.1.1. Tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión

La mayor parte de los procesos de combustión generan un gas a presión cercana a la atmosférica con una presión parcial de CO<sub>2</sub> entre 3 (en el caso de ciclos combinados de gas natural, CCGN) y 15 kPa (para el caso de calderas de combustión de carbón). Los procesos más desarrollados de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión para el caso de CT de carbón se localizarían tras el sistema de limpieza de gases (eliminación de NO<sub>x</sub>, precipitador electrostático y desulfuración), justo antes de la chimenea. Para el caso de CCGN, el gas de combustión no necesita tratamiento de limpieza de partículas y/o desulfuración, y tras ser enfriado en la caldera de recuperación hasta temperaturas aproximadamente de 110°C, se introduciría al sistema de captura de CO<sub>2</sub> (IPCC, 2005).

Dentro de los dos grandes grupos de procesos de absorción/desorción y de membranas que se han descrito como tecnologías de separación de CO<sub>2</sub>, es posible distinguir con algo más de detalle los distintos métodos descritos en la tabla 1.1, que han sido clasificados en función del mecanismo intrínseco de separación. En dicha tabla se describe de forma general en qué consiste cada método, sus ventajas e inconvenientes, así como su estado actual o investigación que se está llevando a cabo. Estos métodos pueden ser comunes a las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> en post- y en pre-combustión, aunque en cada caso cada uno de los métodos se encuentra en distinto nivel de desarrollo tecnológico.

**Tabla 1.1.** Principales características de los diferentes métodos de separación de CO<sub>2</sub> de gases para la obtención de una corriente concentrada de CO<sub>2</sub>

|   | Descripción   | Ventajas  | Inconvenientes   | Estado del arte   |
|---|---|---|--|---|
| <b>ABSORCIÓN QUÍMICA</b><br>-solventes orgánicos: MEA, DEA, MDEA, DGA, mezclas          | El gas frío (40-60°C) se pone en contacto con el solvente orgánico en una torre de absorción (presión en el rango de 1-65 bar)<br><br>La regeneración del solvente tiene lugar en una torre de desorción a 100-140°C gracias al aporte externo de energía | Experiencia a gran escala en el ámbito de purificación gas natural<br>Adecuado para presiones parciales CO <sub>2</sub> bajas (en torno a 10 kPa)<br>Eficacias de captura muy altas (80-95 %)<br>Obtención de una corriente de CO <sub>2</sub> de alta pureza (>99.9 %vol.) | Necesidad de enfriar y eliminar las impurezas en el gas (O <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , hollín y cenizas) para evitar degradación del solvente<br>Penalización energética elevada debido al consumo energético en la regeneración<br>Tamaño absorbedor considerable para eficacias de captura altas<br>Corrosión materiales<br>Difícil recuperación de calor | Búsqueda de solventes con menor energía de regeneración, mejor cinética e inhibidores más eficaces, baratos, más resistentes y menor impacto ambiental<br>Estudio del uso de solventes inorgánicos (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> ) con menor consumo energía en la regeneración, más resistentes y mayor capacidad de absorción CO <sub>2</sub> |
| <b>ABSORCIÓN FÍSICA</b><br>Rectisol (metanol), Selexol (DMPEG), Coastal AGR (DMPEG) ... | El gas se pone en contacto con el solvente a baja temperatura y alta presión para disolver el CO <sub>2</sub><br><br>La regeneración tiene lugar reduciendo la presión o aumentando la temperatura  | Baja corrosividad de los solventes<br>Menor consumo de energía en la regeneración<br>Escasa degradación del solvente (no existe reacción química)   | Retención de otros gases<br>Necesidad de alta presión (>20 bar) y/o alta concentración de CO <sub>2</sub> (>15 %vol.)<br>Necesidad de lavado del gas producto para evitar pérdidas de solvente   | Investigación de solventes con mayor solubilidad de CO <sub>2</sub> que se regeneren con cambio de presión (sin aporte de calor)<br>Estudio de procesos en múltiples etapas para separar más compuestos   |
| <b>MEMBRANAS</b><br>Poliméricas   | El gas se pone en contacto con una membrana, a través de la cual el gas difunde y se separa del resto de compuestos   | Tecnología sencilla con experiencia comercial<br><br>Fácil y rápido arranque  | Necesidad de elevada concentración del gas a separar<br>Consumo energético para crear diferencia de presión a ambos lados<br>Necesidad de limpieza del gas para evitar degradación química   | Investigación de formas de aumento de selectividad, flexibilidad del proceso y mejora de pureza del producto<br><br>Búsqueda de materiales más resistentes térmica y químicamente   |
| <b>ADSORCIÓN</b><br>zeolitas, geles de sílice, carbón activo, alúmina                   | El gas se hace pasar a través de un lecho de material adsorbente quedando retenido el CO <sub>2</sub> mediante fuerzas superficiales<br><br>La desorción del CO <sub>2</sub> tiene lugar disminuyendo la presión o aumentando la temperatura              | Purezas del CO <sub>2</sub> recuperado de hasta 99 %vol. según las etapas de desorción<br><br>Alta estabilidad de las propiedades del adsorbente con los ciclos   | Inapropiado para concentraciones de CO <sub>2</sub> altas debido al elevado consumo de energía en la regeneración<br>Adsorción del CO <sub>2</sub> en competencia con el resto de gases<br>Necesidad de enfriar y eliminar la humedad del gas a tratar   | Investigación de adsorbentes para CO <sub>2</sub> a alta temperatura, mayor selectividad a CO <sub>2</sub> y bajo coste<br>Estudio de formas de mejora de velocidad y capacidad de absorción<br>Búsqueda de la configuración óptima reactores   |
| <b>SORBENTES SÓLIDOS</b><br>Óxidos metálicos (Mg, Li, Na, K), silicatos, zirconatos,    | El gas se pone en contacto con el sorbente a temperatura moderadamente alta y reacciona con el CO <sub>2</sub> .<br>La regeneración del sorbente y liberación del CO <sub>2</sub> ocurre aumentando la temperatura  | Adecuados para gases a alta temperatura (en algún caso)<br><br>Posibilidad de recuperación de energía a alta temperatura (en algún caso)  | Escasa estabilidad química y/o física en algún caso<br><br>Cinética lenta y capacidad de absorción baja en algún caso (dopado)   | Estudio de mecanismos de mejora de capacidad absorción y estabilidad  |
| <b>CARBONATACION-CALCINACION</b>  | El CO <sub>2</sub> reacciona con el CaO a 600-700°C y se libera al aumentar la temperatura hasta 900-950°C  | Operación a temperatura elevada que permite una recuperación eficiente de energía   | Escasa estabilidad química del CaO proveniente de sorbentes naturales  | Preparación de materiales de CaO<br>Análisis de configuraciones que reduzcan el consumo de energía  |

Como se indica mediante un sombreado más oscuro en la tabla 1.1, los procesos más desarrollados y comerciales de separación de CO<sub>2</sub> aplicables a gases de combustión (post-combustión), consisten en procesos de absorción química. Los sistemas más comunes en la industria química y petrolera son los sistemas de absorción química mediante solventes orgánicos (principalmente aminas primarias, secundarias y/o mezclas entre ellas), cuyas principales características son las que se incluyen en la tabla 1.1. Sin embargo, a pesar de su disponibilidad a escala comercial, estos sistemas de absorción no se encuentran disponibles al tamaño necesario para ser aplicadas en grandes CT. Su escalado y aplicación como tecnología de captura de CO<sub>2</sub> en gases de combustión de grandes CT cuenta con importantes limitaciones como consecuencia de la baja presión parcial de CO<sub>2</sub> en estos gases, así como del importante consumo energético necesario en la regeneración de la amina. Además, la presencia de determinados compuestos en el gas de combustión dificulta el proceso, ya que obliga a instalar sistemas de limpieza y acondicionamiento del gas de combustión más exhaustivos para limitar el contenido de NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y partículas por debajo de ciertos valores antes de pasar por el sistema de captura de CO<sub>2</sub>, y así evitar reacciones indeseadas, corrosión, degradación de la amina, y en definitiva, pérdida de solvente. Al reaccionar con el CO<sub>2</sub>, el carácter corrosivo de la amina se vuelve muy importante, lo que obliga a usar inhibidores de la corrosión, así como a reforzar con materiales más resistentes aquellas zonas del sistema expuestas a altas concentraciones de CO<sub>2</sub>, lo que conlleva un aumento importante del coste del proceso (Kohl and Nielsen, 1997; Rao and Rubin, 2002; IPCC, 2005). Existen plantas de absorción con aminas operando actualmente para eliminar CO<sub>2</sub> de una corriente de gas de combustión, aunque no con fines de CAC, como por ejemplo la central de carbón de 180 MW de *Warrior Run* en EEUU, en la que se separan 150 tCO<sub>2</sub> al día (~2.5-5 % del CO<sub>2</sub> generado en la CT) para su uso en sistemas de extinción y producción de hielo seco.

La amina más utilizada es la monoetanolamina (MEA) debido a su relativo bajo coste y a su capacidad de alcanzar eficiencias de captura entre 75-90 % a presiones parciales de CO<sub>2</sub> reducidas (Rao and Rubin, 2002). Sin embargo, la MEA se degrada químicamente debido al carácter oxidante del gas de combustión, ocasiona problemas de corrosión y necesita de un gran aporte de energía en su etapa de regeneración (2.7-4.8 GJ/tCO<sub>2</sub>), lo que se traduce en importantes reducciones en el rendimiento neto de la planta con respecto del proceso sin captura de CO<sub>2</sub> (Davison, 2007). En base a los resultados publicados en la bibliografía sobre el uso de esta tecnología de absorción en centrales de generación eléctrica de mayor

escala, la implantación de un sistema de absorción con MEA convencional en una CT de carbón existente (33-37 % de rendimiento eléctrico, basado en PCI del carbón) implicaría una disminución en el rendimiento de hasta 12-15 puntos, algo mayor a la caída de rendimiento que se produciría si se tratase de una nueva CT supercrítica de carbón (45-47 % de rendimiento), que estaría en torno a 10-12 puntos (IPCC, 2005; Aroonwilas and Veawab, 2007; Davison, 2007; Rubin et al., 2007; Romeo et al., 2008b). Sin embargo, para el caso de un CCGN, cuyo rendimiento eléctrico se encuentra en torno a 55-58 %, la disminución de rendimiento reportada en la bibliografía se encontraría en torno a 7-9 puntos al implantar un sistema de absorción química con MEA convencional (Bolland and Undrum, 2003; Davison, 2007; Rubin et al., 2007; Amrollahi et al., 2012; Karimi et al., 2012). Estos rendimientos se corresponden con una eficacia de captura de CO<sub>2</sub> del 85-90 % en todos los casos.

Se está estudiando el uso de aminas secundarias (DEA, EDA), mezclas de aminas (MEA-MDEA) y/o aminas estéricamente impedidas en procesos de absorción de CO<sub>2</sub> en gases de combustión con el objetivo principal de reducir la energía necesaria en la etapa de regeneración, así como reducir el carácter corrosivo con respecto de la MEA. Sin embargo, a menudo estas aminas tienen un coste más elevado o incluso una velocidad de absorción de CO<sub>2</sub> menor, que se traduciría, en definitiva, en un mayor coste de instalación. Se está investigando la posibilidad de mezclar estas aminas con determinados compuestos inorgánicos, como por ejemplo K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, que mejorarían la velocidad de absorción. Finalmente, se está estudiando el uso de amoníaco como una alternativa a la MEA como tecnología de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión mediante absorción química, ya que es mucho menos corrosivo y más resistente a la degradación en presencia de O<sub>2</sub> u otros contaminantes (Wang et al., 2011a).

El siguiente tipo de procesos de absorción considerado en la tabla 1.1 se refiere a procesos de absorción física, aplicables únicamente a corrientes concentradas en CO<sub>2</sub>, que son poco habituales en sistemas de combustión a presión atmosférica como los usados en CT actuales. Por ello, este método de separación se revisará con más detalle en la siguiente sección 1.2.1.2. Además, no se ha detectado actividad de investigación en la línea de absorción física para sistemas de post-combustión.

Con el principal objetivo de reducir el consumo de energía y minimizar la penalización en la CT existente al emplear los sistemas de absorción química con aminas para separación de CO<sub>2</sub>, se han propuesto procesos alternativos como la adsorción con sólidos, reacción con sorbentes sólidos y/o el uso de membranas de CO<sub>2</sub> (descritas de forma general en la tabla 1.1). Aunque no han alcanzado la misma madurez tecnológica que la absorción con aminas, estas tecnologías presentan importantes ventajas que las pueden hacer muy competitivas en un corto/medio plazo como tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión. Por ello, existe un intenso esfuerzo de investigación en este área en todo el mundo. A continuación se describe con más detalle el estado de cada una de ellas como tecnología de captura de CO<sub>2</sub> en post- combustión.

La aplicación de membranas como sistema de captura de CO<sub>2</sub> de gases de combustión se encuentra en fase de I+D y está limitada por la baja concentración del CO<sub>2</sub> y por la presión en el gas de combustión a tratar. El tipo de membranas más adecuadas para esta aplicación son aquellas que implican una absorción del CO<sub>2</sub> en la membrana, como por ejemplo las membranas de transporte facilitado (Brunetti et al., 2010). Sin embargo, este tipo de membranas operan a baja temperatura y con gases libres de vapor, SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> para evitar su degradación térmica y química, lo que limitaría su aplicación en post-combustión. Existe una gran variedad de membranas actualmente bajo estudio (poliméricas, de matriz mixta, inorgánicas, basadas en tamices moleculares...) como sistemas de separación de CO<sub>2</sub> de gases de combustión, en las que se está investigando que cumplan las siguientes características deseables: excelente estabilidad física, térmica y mecánica, alta selectividad al CO<sub>2</sub>, con mayor flujo de CO<sub>2</sub> a su través y por tanto menor área necesaria, así como fácil procesado y bajo coste (Brunetti et al., 2010). No obstante, el uso de membranas para separación de CO<sub>2</sub> en gases de combustión tiene el principal inconveniente de introducir penalizaciones energéticas importantes al proceso, debido a la baja concentración de CO<sub>2</sub> en estos gases, y de conseguir porcentajes de recuperación y de pureza de CO<sub>2</sub> más bajos en relación al método comercial de absorción química

El siguiente método de separación de CO<sub>2</sub> de gases de combustión recogido en la tabla 1.1 corresponde a sistemas de captura de CO<sub>2</sub> mediante adsorción, que son comerciales para separaciones industriales de CO<sub>2</sub> operando a presión y que están en una fase activa de I+D como sistemas de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión (Samanta et al., 2012). En estos

sistemas, el gas de combustión se pone en contacto con un sólido adsorbente de manera que el  $\text{CO}_2$  se transfiere hacia la superficie del sólido con el que establece interacciones superficiales de tipo Van der Waals. Este tipo de interacción débil y reversible permite que la regeneración del sorbente se pueda llevar a cabo fácilmente mediante cambios en la presión y/o la temperatura. Existe una gran variedad de adsorbentes que podrían ser adecuados para separar el  $\text{CO}_2$  presente en un gas de combustión: zeolitas, carbones activados, geles de sílice, tamices moleculares o las redes organometálicas (MOFs y MMOFs). Los adsorbentes que más atención han recibido son las zeolitas y los carbones activados, que han demostrado capacidades de adsorción de  $\text{CO}_2$  de hasta 5.7 y 3.2 mmol  $\text{CO}_2$ /g adsorbente, respectivamente, similares a las obtenidas para la MEA (3-4 mmol/g) (Choudhary et al., 1995; Na et al., 2001). Sin embargo, las condiciones en las que se obtienen estas capacidades de adsorción (temperatura y presión ambiente en atmósfera de 100 %vol.  $\text{CO}_2$ ) son muy diferentes a las que se encontrarían en el gas de combustión de una CT, en el que además se tiene vapor que quedaría fuertemente retenido en estos adsorbentes. Por ello, su aplicación como sistemas de captura de  $\text{CO}_2$  se encuentra por el momento muy limitada.

Existen además varios adsorbentes capaces de retener  $\text{CO}_2$  a temperaturas más elevadas que los anteriores y que permitirían por tanto una mejor integración en el proceso de generación de energía, como por ejemplo la hidrotalcita. Las hidrotalcitas son compuestos naturales o sintéticos, basados en una mezcla de carbonatos de Mg y Al, que presentan un mecanismo de retención de  $\text{CO}_2$  físico-químico, que las hace adecuadas como sorbentes de  $\text{CO}_2$  en un rango de temperatura de 300-400°C. Este material mejora su capacidad de adsorción al aumentar la presión de  $\text{CO}_2$  y al ser 'dopado' con un carbonato alcalino de K, mientras que la desorción resulta más eficiente si se introduce a modo de purga una mezcla de  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  (Harrison, 2008).

El uso de sólidos regenerables como sorbentes para la captura de  $\text{CO}_2$  en post-combustión es una de las tecnologías con mayor desarrollo en los últimos años. En este caso se produce una reacción química superficial del  $\text{CO}_2$  con parte del sorbente sólido. Para el desarrollo de estos sistemas y su escalado se requiere un estudio de los posibles sorbentes candidatos. Las principales características que se buscan en un sorbente son una elevada capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$ , adecuada estabilidad química y mecánica con los ciclos de

absorción/regeneración y coste reducido. Algunos de los sólidos regenerables que están siendo investigados se basan en óxidos de Li, Na, K, Mg y Ca (Zhao et al., 2013).

Los sólidos basados en Li, como el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  o el  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , han resultado ser adecuados en el laboratorio como sorbentes sólidos de  $\text{CO}_2$  mediante la formación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en un rango de temperatura de 450-600°C (Kato et al., 2002b) y a presiones cercanas a la atmosférica para poder regenerar a 700-750°C, manteniendo una capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  estable durante numerosos ciclos de absorción/desorción. Sin embargo, tienen el inconveniente de que sus cinéticas de reacción son lentas y por ello, a menudo son 'dopados' con carbonatos alcalinos (K, Na, Mg ó Li) para aumentar su velocidad de reacción, lo que a menudo provoca que su capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  se vea reducida (Fauth et al., 2005; Ochoa-Fernandez et al., 2007; Seggiani et al., 2011). Los sólidos basados en Na, como el NaOH ó  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , tienen el inconveniente de que resultan adecuados como sorbentes de  $\text{CO}_2$  a temperaturas muy bajas ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ), lo que se traduce en penalizaciones energéticas muy altas debido a la dificultad de recuperar energía (Siriwardane et al., 2007). Sin embargo, se encuentra en desarrollo un sorbente basado en NaOH/CaO que presenta una alta capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  en torno a 350°C, y que se regenera en presencia de vapor en torno a 700°C. Las condiciones en las que se lleva a cabo tanto la regeneración como el enfriamiento entre las etapas de absorción/regeneración son determinantes en su capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  (Siriwardane et al., 2007). Los materiales basados en MgO resultan adecuados para absorción de  $\text{CO}_2$  a temperaturas en torno a 300°C, y se caracterizan por su bajo coste y su alta capacidad y cinética de absorción. Estos materiales se proponen generalmente para sistemas de desulfuración y captura de  $\text{CO}_2$  en procesos de gasificación en los que la presión parcial de  $\text{CO}_2$  es elevada (Hassanzadeh and Abbasian, 2010).

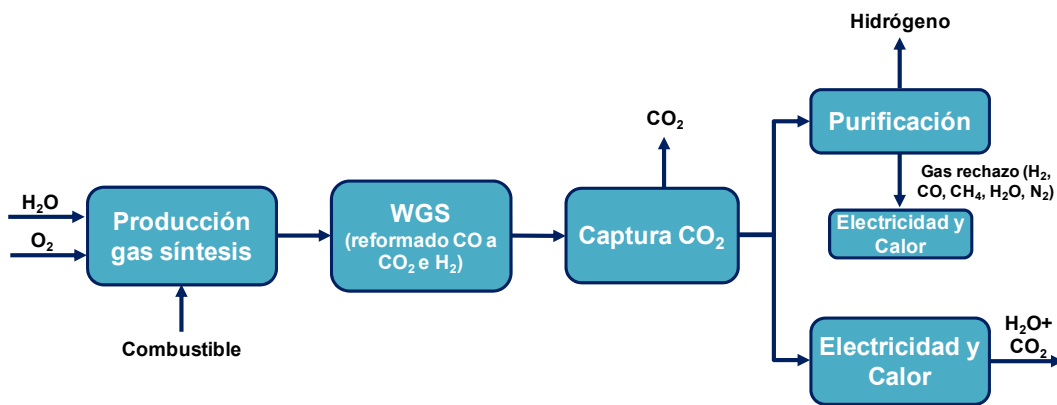
Por último, se han desarrollado rápidamente en los últimos 20 años una familia de procesos de separación de  $\text{CO}_2$  que hace uso de CaO como sorbente regenerable de  $\text{CO}_2$ , y que se denominan de 'Calcium Looping', 'Carbonate Looping' o de carbonatación/calcinación. La principal ventaja de estos procesos radica en el hecho de que las etapas de absorción y de regeneración del CaO ocurren a alta temperatura, permitiendo recuperar gran parte de la energía introducida al proceso e integrarla con la planta emisora del  $\text{CO}_2$  capturado para reducir la penalización energética. Esta Tesis Doctoral se basa en la investigación y



desarrollo de estos procesos, por tanto, la revisión sobre el estado del arte de los mismos se realiza detalladamente en la sección 1.3.

### 1.2.1.2. Tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión

Los procesos de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión se caracterizan por separar el CO<sub>2</sub> antes del proceso de combustión. Como se ha descrito anteriormente, en estos sistemas el combustible se transforma en un gas de síntesis (CO e H<sub>2</sub>) mediante un proceso de gasificación o de reformado y, a continuación, se hace pasar por una segunda etapa de WGS para favorecer la conversión del CO a CO<sub>2</sub>, facilitando así su posterior separación y aumentando la generación de H<sub>2</sub>. Tras separar el CO<sub>2</sub> mediante cualquiera de los métodos resumidos en la tabla 1.1, se obtiene un gas rico en H<sub>2</sub> del que puede ser útil separar una corriente de H<sub>2</sub> prácticamente puro mediante una unidad de adsorción o una membrana selectiva al H<sub>2</sub>, o que se puede usar como combustible en dispositivos adecuados para ello, generando H<sub>2</sub>O como principal producto de combustión. El esquema general de estos procesos de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión se representa en la figura 1.6.



**Figura 1.6.** Representación esquemática de los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión para producción de electricidad y/o hidrógeno

Entre las tecnologías existentes en la actualidad para producción de electricidad a partir de carbón, en las que resulta fácil integrar un proceso de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión, destaca la Gasificación Integrada con Ciclo Combinado (GICC), que presenta un alto rendimiento de producción de electricidad (38-47 % sin captura de CO<sub>2</sub>) (IPCC, 2005). La gasificación del carbón tiene lugar a alta temperatura (hasta 1500°C) y a presiones elevadas

en el rango de 40-60 bar, empleando normalmente  $O_2$  y vapor como agentes gasificantes para aumentar la presión parcial del  $CO_2$  a separar. El gas de síntesis obtenido, una vez limpio de partículas, alquitranes y  $SO_2$ , se usa como combustible en la cámara de combustión de la turbina de gas del ciclo combinado. Cuando se considera la posibilidad de integrar un sistema de captura de  $CO_2$ , el gas de síntesis (limpio de partículas) se pasaría por una unidad WGS en la que el  $CO$  reacciona con  $H_2O$  y se convierte en  $CO_2$  e  $H_2$ , obteniéndose así un gas con alto contenido en  $CO_2$  que se sometería a una etapa de separación del  $H_2$  para su uso combustible. La técnica de separación de  $CO_2$  más adecuada para este proceso es la absorción física debido a la alta presión a la que se encuentra el gas (a menudo se propone Rectisol o Selexol), aunque también sería posible aplicar la tecnología de absorción química con aminas. Existe una planta de piloto de 14 MW térmicos instalada en la CT de GICC de Puertollano (Ciudad Real), en la que se ha demostrado con éxito la integración de un proceso de captura de  $CO_2$  en pre-combustión para producir de 2 ton/día de  $H_2$  puro, empleando absorción química con MDEA como método de separación de 100 t $CO_2$ /día del gas a la salida de la segunda etapa de WGS (Casero et al., 2014).

Con respecto al uso de hidrocarburos líquidos o gaseosos, la tecnología comercial que existe en la actualidad para la producción de  $H_2$  con captura de  $CO_2$  es el reformado con vapor, debido a su rentabilidad y alta eficiencia en la producción de  $H_2$  a gran escala. El proceso más extendido es el reformado de gas natural, aunque también es posible tratar otros hidrocarburos ligeros como las naftas (IPCC, 2005). Una vez eliminado el azufre y descompuesto los hidrocarburos más pesados, el gas natural se introduce en el reactor de reformado, que opera normalmente a 800-900°C y presiones de 15-30 bar, en donde tiene lugar la reacción endotérmica de reformado entre el  $CH_4$  y el vapor en presencia de un catalizador de níquel (Rostrup-Nielsen et al., 2002). La gran cantidad de energía necesaria en esta reacción y la elevada temperatura necesaria para conseguir una conversión adecuada de  $CH_4$  hacen que, habitualmente, este reactor de reformado se encuentre en el interior de un horno en el que se quema gas natural adicional con aire para suministrar la energía necesaria. Sin embargo, existen otras alternativas para llevar a cabo esta etapa de reformado bien de forma autónoma o bien generando un excedente de energía. Estos procesos son el reformado autotérmico y la oxidación parcial, respectivamente, que alimentan  $O_2$  al reformador con el objetivo de quemar parcialmente el combustible y aportar así la energía para la reacción endotérmica de reformado. En cualquier caso, tras la etapa de enfriamiento

y de WGS, el gas contiene fundamentalmente  $H_2$  y  $CO_2$  (contenido en CO inferior a 3 %vol.) y se somete a un proceso de absorción química con aminas para separar el  $CO_2$ . El gas resultante, principalmente  $H_2$ , CO y  $CH_4$  sin reaccionar, puede emplearse directamente como combustible en una caldera o turbina de gas, o bien pasar por una unidad de purificación de  $H_2$  mediante adsorción física, para conseguir un producto con una pureza de  $H_2$  superior a 99.999 %vol., adecuado para ser utilizado como reactivo o en pilas de combustible. Generalmente este tipo de plantas llevan a cabo la separación de una corriente de  $CO_2$  prácticamente puro, aunque no con fines de almacenamiento geológico, sino para su uso en la industria alimentaria o para ser expulsado a la atmósfera directamente desde la unidad de desorción.

De acuerdo con el esquema general de un sistema de captura de  $CO_2$  en pre-combustión (figura 1.6), existe un grupo de tecnologías emergentes en fase de investigación que proponen combinar las etapas de producción del gas de síntesis y/o de WGS con la etapa de separación del  $CO_2$ , con el objetivo de simplificar el proceso, mejorar la eficiencia de producción de  $H_2$  y reducir los costes de producción. Una posibilidad se basa en introducir una membrana selectiva al  $H_2$  en el interior del reactor de reformado capaz de operar a temperaturas de hasta  $1000^\circ C$ , a través de la cual se separa continuamente el  $H_2$  de la fase gas conforme se va formando en la reacción de reformado. De este modo, el equilibrio de reformado se ve termodinámicamente favorecido hacia la formación de  $H_2$  adicional y es capaz de operar a temperaturas más bajas que las necesarias en el reformado convencional ( $500-600^\circ C$ ). Las membranas más comunes para esta aplicación son las membranas densas de Pd/Ag dada su permeabilidad y selectividad en las condiciones a las que opera el reactor de reformado. A lo largo de los últimos años, numerosos estudios experimentales y de modelización se han llevado a cabo no sólo para demostrar la viabilidad de este concepto, sino también para tratar de reducir costes y mejorar las características de diseño, el funcionamiento y la eficiencia de esta tecnología (Chen et al., 2003a; Chen et al., 2003b; Jordal et al., 2004; Fayyaz et al., 2005; Chen et al., 2008). Uno de los principales inconvenientes de esta tecnología es la baja presión a la que se genera la corriente de  $H_2$  en el lado del permeado. Sin embargo, cuando no se necesita una alta pureza de  $H_2$  (por ejemplo, para uso como combustible en turbinas de gas) es posible emplear una mayor presión total en el lado del permeado o un gas de barrido a presión que facilite la difusión de  $H_2$  sin necesidad de una compresión posterior (Jordal et al., 2004; Jansen et al., 2009; Chiesa et al., 2013a; Chiesa et al., 2013b). También se está analizando la incorporación de

membranas selectivas al  $H_2$  (generalmente de sílica) en la etapa de WGS a baja temperatura ( $<300^\circ C$ ) tanto para el proceso de reformado de gas natural como de gasificación de carbón (Giessler et al., 2003; Brunetti et al., 2007a; Brunetti et al., 2007b; Battersby et al., 2009). Para este último caso, la presencia de ciertos compuestos contaminantes, fundamentalmente  $H_2S$ , obliga a soportar determinados óxidos metálicos sobre las membranas, que ayudan en la degradación de estos compuestos.

El otro gran bloque de tecnologías propone introducir un sorbente sólido de  $CO_2$  en la etapa de producción del gas de síntesis o de WGS, con el objetivo de separar el  $CO_2$  formado de la fase gas para después liberarlo en forma de corriente gaseosa concentrada, y favorecer los equilibrios de formación de  $H_2$  (Han and Harrison, 1994; Hufton et al., 1999). Tal y como se ha descrito en el apartado anterior sobre tecnologías de captura en post-combustión, existe una gran variedad de sorbentes de  $CO_2$  a alta temperatura que podrían ser usados en este tipo de tecnologías, siendo los más comunes los basados en  $CaO$ , hidrotalcitas dopadas con  $K$  y mezclas de óxidos metálicos de  $Li$  y  $Na$  (Harrison, 2008). Los compuestos de hidrotalcitas son adecuados para trabajar a temperaturas de  $300-450^\circ C$  en presencia de vapor, y en un rango de presiones muy elevado. Estos sorbentes permiten llevar a cabo la regeneración del sorbente a la misma temperatura y presión total que la etapa de absorción de  $CO_2$ , siendo necesario introducir vapor durante dicha etapa de desorción de  $CO_2$ . Puesto que el consumo de vapor influye negativamente en la eficiencia global del sistema, la investigación en este tipo de sorbentes se centra fundamentalmente en reducir la necesidad de vapor en la etapa de regeneración que, entre otras cosas, se consigue trabajando a una presión total más baja en esta etapa (Reijers et al., 2006). Los materiales de  $Li$  adecuados para este proceso de captura de  $CO_2$  en pre-combustión son los mismos que se describieron en el apartado de tecnologías de post-combustión.  $Li_2ZrO_3$  y  $Li_4SiO_4$  resultan apropiados para absorción de  $CO_2$  combinados con  $K_2CO_3$  a temperaturas entre  $450-600^\circ C$  (Ohashi et al., 2000; Kato et al., 2002a). A pesar de la estabilidad de su capacidad de captura, su cinética es lenta en comparación con los sólidos de  $CaO$ . Sólidos basados en  $Na$  también han sido propuestos como sorbentes de  $CO_2$ , tal y como se analizó en el anterior apartado. En concreto, los materiales basados en  $Na_2ZrO_3$  son capaces de operar a temperaturas de absorción en torno a  $600^\circ C$ , aunque pierden estabilidad al ser calcinados (López-Ortiz et al., 2004; Zhao et al., 2007). Desde el punto de vista termodinámico de producción de  $H_2$ , los sorbentes de  $Li$  y  $Na$  citados son menos eficaces que los basados en  $CaO$ , que permite obtener un producto con más de un 95 %vol.  $H_2$  (en

base seca) (Balasubramanian et al., 1999; Lopez Ortiz and Harrison, 2001). Además, los sólidos basados en CaO presentan unas cinéticas de absorción de CO<sub>2</sub> mucho más rápidas que el resto de sorbentes de Li, Na ó hidrotalcitas en un rango de temperaturas y presiones mucho más amplio. Todas estas ventajas, unidas al bajo coste y amplia disponibilidad de los precursores de los sorbentes de CaO, convierten a los sólidos de CaO candidatos potenciales para su aplicación en este bloque de tecnologías emergentes.

Una parte de esta Tesis Doctoral se centra en el uso de CaO como sólido sorbente de CO<sub>2</sub> a alta temperatura en procesos de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión para producción de H<sub>2</sub> y/o electricidad. Por tanto, la revisión sobre el estado del arte de la tecnología de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión usando CaO se incluye en la sección 1.3.

### **1.2.2. Acondicionamiento y Transporte de CO<sub>2</sub>**

Una vez separada la corriente de CO<sub>2</sub> mediante alguna de las tecnologías anteriormente citadas, es sometida a una etapa de acondicionamiento para reducir el contenido de incondensables hasta un máximo de 5 %vol., y así facilitar y reducir riesgos a lo largo de su posterior transporte y almacenamiento. Desde el punto de vista de protección de los materiales de los que están construidas las tuberías que transportan el CO<sub>2</sub>, es importante eliminar el H<sub>2</sub>O presente en la corriente para evitar graves problemas de corrosión en las tuberías, además de para evitar la formación de hidratos que podrían ocasionar taponamientos o la formación de gotas de agua en las últimas etapas de compresión que dañarían los equipos. Desde el punto de vista del transporte, es importante limitar el contenido en H<sub>2</sub>S cuando el transporte va a realizarse a través de zonas habitadas, ya que una fuga podría resultar peligrosa. Lo mismo ocurre cuando la captura de CO<sub>2</sub> se ha llevado a cabo empleando solventes orgánicos que son fácilmente degradables y generan sustancias altamente tóxicas que contaminan la corriente de CO<sub>2</sub> y que podrían liberarse a la atmósfera en caso de fuga. Finalmente, con vistas a un almacenamiento seguro y eficiente, es importante un bajo contenido en O<sub>2</sub> cuando el almacenamiento de CO<sub>2</sub> se va a realizar en yacimientos de petróleo o de gas, ya que concentraciones de este gas superiores a 200 ppm provocarían una oxidación del combustible a recuperar. Análogamente, un bajo contenido en N<sub>2</sub> (< 4 %vol.) es importante cuando el CO<sub>2</sub> se va a usar para extracción mejorada de petróleo (EOR, siglas en inglés de *Enhanced Oil Recovery*), ya que las características finales del producto a recuperar se verían afectadas. Una vez purificado, el

CO<sub>2</sub> se comprime a una presión superior a 80 bar para ser transportado hasta el lugar donde se va a almacenar de forma permanente (IPCC, 2005).

La forma habitual de transportar el CO<sub>2</sub> hasta el lugar de almacenamiento es mediante gasoducto (submarino o terrestre), frente al transporte en buques que resulta rentable para largas distancias o a ultramar. El transporte de CO<sub>2</sub> mediante gasoducto es una tecnología madura que se practica de forma rutinaria a gran escala desde hace más de 30 años en EEUU y Canadá. Existen en la actualidad más de 5000 km de tubería en EEUU que transportan más de 40 Mt de CO<sub>2</sub> al año a alta presión desde fuentes naturales o antropogénicas hasta pozos de petróleo para EOR<sup>6</sup>. El transporte mediante gasoducto permite un transporte en continuo sin necesidad de depósitos intermedios de almacenamiento.

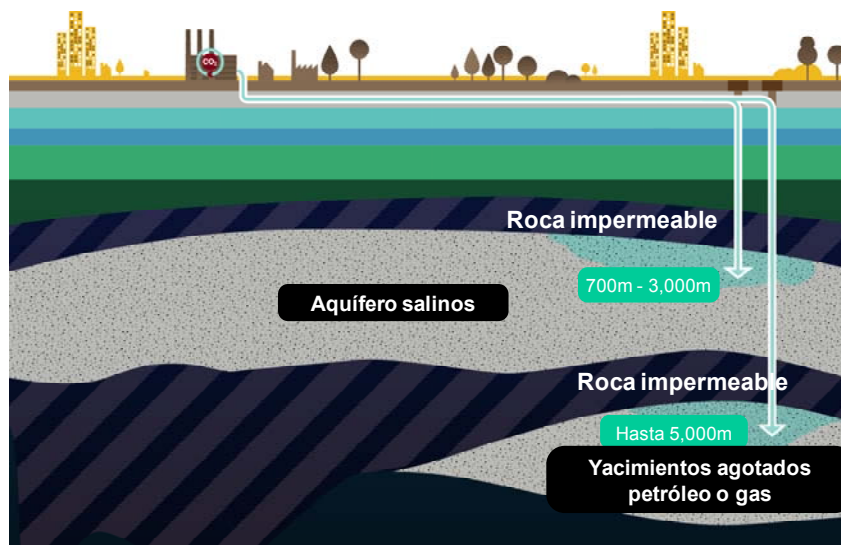
El coste de inversión de este tipo de tecnología es importante, y depende en gran medida del tipo de terreno por el que pase el gasoducto así como de la distancia y cantidad de CO<sub>2</sub> a transportar. Además, cada 100-200 km de gasoducto es necesaria una estación de compresión intermedia con el objetivo de evitar cambios bruscos de densidad por pérdidas de carga y cambios de fase inesperados. No obstante, el coste del acero representa una fracción significativa de este coste total, y cualquier variación en el precio de este material afectará de manera importante al coste de transporte mediante gasoducto (IPCC, 2005).

### **1.2.3. Almacenamiento de CO<sub>2</sub>**

La última de las etapas del proceso de CAC consiste en el almacenamiento permanente de CO<sub>2</sub> en depósitos geológicos. Esta última etapa resulta de vital importancia en el proceso completo de CAC, ya que constituye un requisito indispensable sin el cual la penalización energética y los altos costes derivados de la etapa de captura o separación de CO<sub>2</sub> no estarían justificados. Existen tres tipos de depósitos geológicos aptos para su uso como almacén permanente de CO<sub>2</sub>: (1) yacimientos agotados de hidrocarburos (tanto de petróleo como de gas natural), (2) minas o yacimientos de carbón inexplotables, (3) acuíferos salinos terrestres y/o marinos (figura 1.7).

---

<sup>6</sup>Zero Emissions Platform (ZEP), sitio web: <http://www.zeroemissionsplatform.eu/ccs-technology/transport.html> (visitado Noviembre 2013)



**Figura 1.7.** Representación esquemática de las distintas opciones de almacenamiento geológico  
(Fuente: Zero Emissions Platform<sup>6</sup>)

La primera de las opciones de almacenamiento planteadas en yacimientos agotados de petróleo o gas natural cuenta con un potencial importante para convertirse en almacén de CO<sub>2</sub>, ya que durante miles de años ambos han almacenado gas y petróleo de forma segura y permitirían reducir significativamente los altos costes de la CAC. Este beneficio es mayor para el almacenamiento de CO<sub>2</sub> en los yacimientos de petróleo para EOR, ya que la inyección de CO<sub>2</sub> permitiría aumentar la explotación de este hidrocarburo en torno a 15-25 % respecto de la situación sin almacenamiento de CO<sub>2</sub>, repercutiendo así en un beneficio económico importante. Este mecanismo de inyección de CO<sub>2</sub> en yacimientos de petróleo ha sido demostrado en aplicaciones a escala comercial en EEUU desde hace más de 30 años<sup>7</sup>. Para el caso de los yacimientos de gas natural, el beneficio obtenido de recuperación adicional de gas natural por inyección de CO<sub>2</sub> (EGR, siglas en inglés de *Enhanced Gas Recovery*) no es importante ya que la mayoría de estos yacimientos ya se encuentran explotados hasta más del 80 % de su capacidad, por lo que la capacidad de mejora es limitada. Además, se desconoce el efecto del CO<sub>2</sub> en la calidad del gas natural extraído por lo que éste método no ha adquirido tanta importancia como el EOR. Como se ha mencionado, la ventaja tanto del EOR como EGR como métodos de almacenamiento de CO<sub>2</sub> es que ambos han almacenado gas y petróleo durante miles de años por lo que

<sup>7</sup>Global CCS Institute, sitio web: <http://www.globalccsinstitute.com/publications/bridging-commercial-gap-carbon-capture-and-storage/online/32651> (visitado Noviembre 2013)

resultan candidatos potenciales para el almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, su principal desventaja radica en su escasa distribución geográfica, normalmente alejados de los principales focos de emisión. Se estima que a nivel mundial, la capacidad de almacenamiento en yacimientos de petróleo oscila entre 150-700 GtCO<sub>2</sub>, y para yacimientos de gas natural entre 500-1500 GtCO<sub>2</sub> (IPCC, 2005).

El almacenamiento de CO<sub>2</sub> en yacimientos de carbón difíciles de explotar se encuentra en la actualidad en una fase de estudio, y consiste en inyectar CO<sub>2</sub> en este tipo de yacimientos con el objetivo de recuperar el CH<sub>4</sub> (80-99% de pureza) que ha quedado adsorbido en la matriz del carbón durante la formación de éste. Existen proyectos a pequeña escala en Polonia, Canadá, China y Japón (de hasta 50 tCO<sub>2</sub>/día inyectados) mediante los cuales se pretenden resolver las principales incertidumbres de este método de almacenamiento, cuya capacidad mundial de almacenamiento alcanza los 150 GtCO<sub>2</sub> (IPCC, 2005).

Los acuíferos salinos son depósitos geológicos formados por roca porosa ocupada por agua salada y una capa de roca impermeable en la parte superior que evita que el agua retenida alcance la superficie. Estos depósitos se encuentran tanto debajo de la superficie terrestre como en el subsuelo marino, y tienen la principal ventaja de ser muy abundantes, por lo que es bastante probable que exista un acuífero salino cerca del foco de emisión de CO<sub>2</sub>, evitando así la necesidad de un transporte lejano (IPCC, 2005).

En la actualidad, existen importantes proyectos de almacenamiento de CO<sub>2</sub> en los diferentes tipos de depósitos geológicos descritos. La planta de CAC más antigua lleva funcionando desde 1996 y se encuentra instalada en una planta de extracción y refinamiento de gas natural situada en los pozos de gas natural de la zona de Sleipner (Mar del Norte). A principios del año 2013, en esta planta se habían conseguido separar más de 14 MtCO<sub>2</sub><sup>8</sup> del gas natural explotado en dichos yacimientos que han sido almacenadas en acuíferos salinos<sup>9</sup>. En el año 2000 comenzó un gran proyecto de almacenamiento de CO<sub>2</sub> en el pozo petrolífero de Weyburn (Canadá) para EOR, que en el año 2005 se extendió al

---

<sup>8</sup>MtCO<sub>2</sub>= Millones de toneladas de CO<sub>2</sub> (10<sup>6</sup> toneladas de CO<sub>2</sub>)

<sup>9</sup>Statoil, sitio web:

<http://www.statoil.com/en/TechnologyInnovation/NewEnergy/Co2CaptureStorage/Pages/SleipnerVest.aspx> (visitado en Octubre 2013)



pozo de petróleo adyacente de Midale<sup>10</sup>. En este proyecto de CAC se separan en torno a 8500 tCO<sub>2</sub>/día en una planta de gasificación de carbón (Dakota del Norte, EEUU) que se comprimen y transportan una distancia superior a 300 km para finalmente ser almacenados en ambos pozos de petróleo. En el año 2004, entró en funcionamiento otro gran proyecto de CAC en la planta de producción de gas natural de In Salah (Argelia), que permitió separar y almacenar geológicamente, por primera vez en un acuífero salino profundo, más de 3 MtCO<sub>2</sub> hasta el año 2011 cuando cesó su funcionamiento<sup>11</sup>. En el pozo de gas natural de Snøhvit (Mar de Barents) también se lleva a cabo actualmente la separación de CO<sub>2</sub> del gas natural extraído, que se transporta una distancia de 150 km hasta una formación salina bajo el subsuelo marino. Desde que comenzó la inyección de CO<sub>2</sub> en 2008 se han almacenado más de 2 MtCO<sub>2</sub>, de los 31-40 MtCO<sub>2</sub> de capacidad que se estima tiene dicha formación salina<sup>12</sup>.

---

<sup>10</sup>Petroleum Technology Research Centre, sitio web: <http://ptrc.ca/projects/veyburn-midale> (visitado en Diciembre 2013)

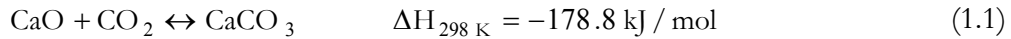
<sup>11</sup>Statoil, sitio web:

<http://www.statoil.com/en/TechnologyInnovation/NewEnergy/Co2CaptureStorage/Pages/InSalah.aspx> (visitado en Octubre 2013)

<sup>12</sup>Global CCS Institute, sitio web: <http://www.globalccsinstitute.com/project/snøhvit-co2-injection> (visitado en Diciembre 2013)

### 1.3. Captura de CO<sub>2</sub> mediante ciclos de carbonatación/calcinación de CaO

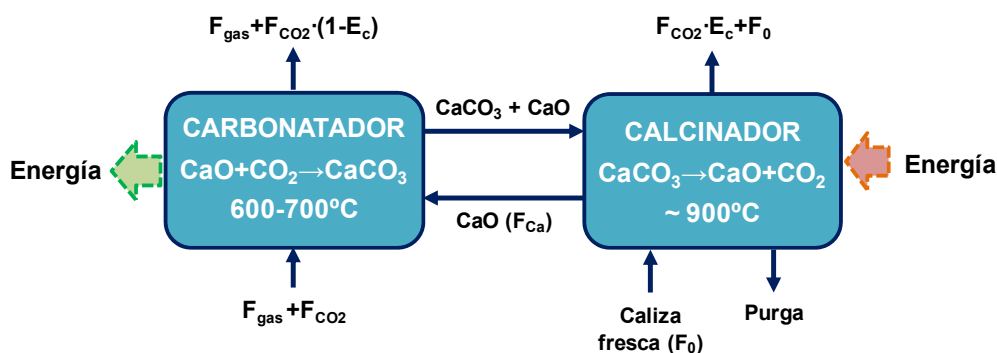
El proceso de captura de CO<sub>2</sub> mediante los ciclos de carbonatación/calcinación se basa en la reacción de un sorbente basado en CaO con el CO<sub>2</sub> presente en una corriente gaseosa, y en la reacción inversa de calcinación del CaCO<sub>3</sub> a mayor temperatura en una atmósfera concentrada en CO<sub>2</sub> (ecuación 1.1).



Desde el siglo XIX han sido muchos los autores que han propuesto el uso de CaO como sorbente de CO<sub>2</sub>. Los primeros trabajos entre los años 1868-1880 proponían el uso de sorbentes basados en CaO para mejorar la producción de H<sub>2</sub> en procesos de gasificación de carbón con vapor (Squires, 1967). Un siglo más tarde, este concepto se aplicó al proceso conocido como *CO<sub>2</sub> acceptor gasification process* (Curran et al., 1967) que proponía llevar a cabo la gasificación de un carbón con vapor a presión en presencia de caliza o dolomita. De esta forma, mejora el poder calorífico del producto obtenido aumentando el contenido en H<sub>2</sub> al eliminar el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S mediante la reacción con CaO, y se aprovecha la energía proveniente de la carbonatación sin necesidad de emplear O<sub>2</sub> en el gasificador. En 1974 se probó por primera vez este proceso en una planta piloto de 40 ton/día de carbón, que sirvió para demostrar por primera vez el concepto básico de captura de CO<sub>2</sub> con CaO (Fink et al., 1974). En todos estos casos, el objetivo no era capturar el CO<sub>2</sub> generado en la etapa de calcinación y la energía necesaria en la calcinación se aportaba quemando una parte del combustible con aire, por lo que el CO<sub>2</sub> se obtenía diluido en N<sub>2</sub>. Cuando surgió la necesidad de obtener una corriente concentrada en CO<sub>2</sub> en el calcinador, Silaban y Harrison propusieron el uso de la reacción reversible de carbonatación/calcinación como mecanismo de separación de CO<sub>2</sub> a alta temperatura para producción de H<sub>2</sub> (Silaban and Harrison, 1995). Shimizu y cols. fueron los primeros en proponer esta reacción de carbonatación/calcinación para eliminar el CO<sub>2</sub> de un gas de combustión empleando la combustión de carbón adicional con O<sub>2</sub> como fuente de energía en el calcinador (Shimizu et al., 1999).

El diagrama conceptual de esta tecnología se muestra en la figura 1.8. En el reactor de carbonatación, el gas ( $F_{\text{gas}}$  en la figura 1.8) que contiene cierta cantidad de CO<sub>2</sub> ( $F_{\text{CO}_2}$ ) entra en contacto con un flujo de CaO ( $F_{\text{Ca}}$ ) y se produce la reacción de carbonatación entre el

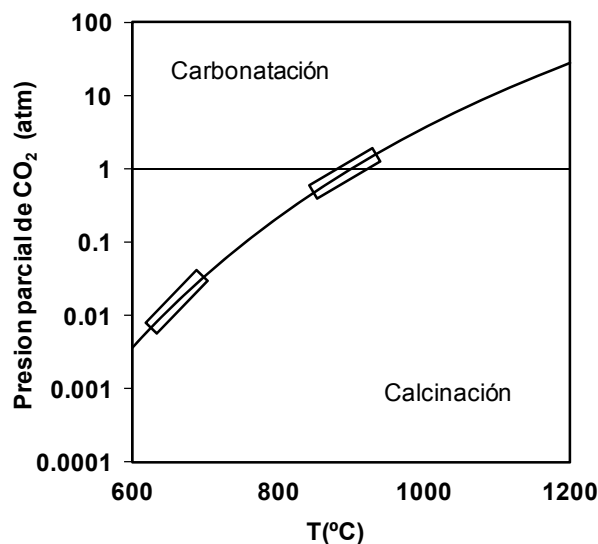
CO<sub>2</sub> y el CaO para formar CaCO<sub>3</sub> (reacción 1.1). El gas a la salida del carbonatador, con un bajo contenido en CO<sub>2</sub>, se expulsaría a la atmósfera tras recuperar su energía térmica aprovechable. Además, puesto que la reacción de carbonatación es fuertemente exotérmica, es posible recuperar energía adicional en el interior del carbonatador, tal y como indica la flecha punteada de color verde en la figura 1.8. La corriente de sólidos a la salida del carbonatador, que contiene principalmente el CaCO<sub>3</sub> formado y el CaO sin reaccionar, se dirige a un segundo reactor de regeneración o calcinador, en el que se produce la reacción inversa de descomposición del CaCO<sub>3</sub> de nuevo en CaO, liberando el CO<sub>2</sub> capturado en el reactor de carbonatación. El CaO que se genera se hace circular de nuevo al carbonatador para comenzar un nuevo ciclo de carbonatación/calcinación, mientras que el CO<sub>2</sub> liberado en el calcinador tras recuperar su energía térmica se somete a un tratamiento de purificación, para ser posteriormente comprimido y transportado hasta un lugar de almacenamiento permanente. Contrariamente a lo que ocurriría en el carbonatador, la reacción de calcinación es muy endotérmica y va a ser necesario un aporte de energía en el calcinador para llevarla a cabo, tal y como se indica en la figura 1.8. El objetivo final del proceso es disponer de una corriente concentrada de CO<sub>2</sub>, por lo que resulta imprescindible que el calcinador opere en una atmósfera concentrada en este gas.



**Figura 1.8.** Diagrama conceptual del sistema de carbonatación/calcinación con CaO

Como ya se ha comentado anteriormente, el proceso de carbonatación/calcinación se basa en el equilibrio del CaO/CaCO<sub>3</sub> y, por lo tanto, está sujeto a restricciones termodinámicas que limitan la conversión en función de la temperatura. La figura 1.9 muestra la curva de equilibrio presión-temperatura para el sistema CaO/CaCO<sub>3</sub> (reacción 1.1). De acuerdo con esta curva, la combinación de presión y temperatura condicionará si el sistema evoluciona hacia la formación de CaCO<sub>3</sub> o de CaO. De esta manera, para una concentración de CO<sub>2</sub>

en torno a 0.12-0.15 atm en el gas introducido al carbonatador (típica del gas de combustión de una CT convencional de carbón), el carbonatador deberá operar en un rango de temperatura de 600-700°C para conseguir altas conversiones a  $\text{CaCO}_3$  y por lo tanto una eficacia de captura de  $\text{CO}_2$  ( $E_c$ ) razonable. De acuerdo con los datos de equilibrio de la figura 1.9, valores de  $E_c$  en el rango de 70 a 97 % serían posibles operando en el citado rango de temperaturas si se alcanzasen las condiciones de equilibrio. Desde el punto de vista del equilibrio, temperaturas de carbonatación inferiores a 600°C permitirían alcanzar mayores valores de  $E_c$  de acuerdo con la figura 1.9. Sin embargo, desde el punto de vista cinético, la reacción de carbonatación sería más lenta, necesitándose tiempos de residencia más largos y, por tanto, reactores de mayor tamaño. Además en este caso, la eficiencia del proceso disminuiría ya que la recuperación de energía en el carbonatador se haría a una menor temperatura y sería más difícil su aprovechamiento. En lo que respecta al calcinador, para conseguir descomponer el  $\text{CaCO}_3$  en una atmósfera concentrada en  $\text{CO}_2$ , será necesario alcanzar temperaturas de operación superiores a los 900°C cuando se trabaje a presión atmosférica, de acuerdo con la curva de equilibrio de la figura 1.9. En el caso de operar a presiones superiores a la atmosférica, la temperatura de operación necesaria en el calcinador será tanto más alta de 900°C cuanto mayor sea dicha presión de operación.



**Figura 1.9.** Curva de equilibrio del sistema  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  (Fuente: Barker (1973))

De forma general, es posible distinguir dos grandes grupos de procesos en los que se puede aplicar el proceso de carbonatación/calcinación para captura de  $\text{CO}_2$ , en función de si la

etapa de carbonatación del CaO se aplica *in situ* en la propia combustión para retención del CO<sub>2</sub> generado o en la atmósfera reductora de gasificación/reformado para producción de H<sub>2</sub>, o de si se aplica *ex situ* al gas resultante de la combustión antes de ser expulsado a la atmósfera (post-combustión). Para que sea efectiva la reacción de carbonatación del CaO como método de captura *in situ* de CO<sub>2</sub> en la propia combustión, es necesario que el combustible presente elevada reactividad a una temperatura relativamente baja (~700°C), adecuada para favorecer dicha reacción de carbonatación de acuerdo con el equilibrio mostrado en la figura 1.9. Puesto que la eficacia de combustión de biomasa en aire es elevada a temperaturas en ese rango, esta configuración de captura *in situ* de CO<sub>2</sub> en la propia combustión se aplica para este combustible.

### 1.3.1. Estado del arte de los procesos de carbonatación/calcinación

La captura de CO<sub>2</sub> mediante los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO se puede llevar a cabo en distintas configuraciones de proceso, aunque todas ellas cuentan con una serie de características comunes que hacen que este proceso de captura de CO<sub>2</sub> resulte muy atractivo. La principal ventaja es que se trata de procesos a alta temperatura, por lo que es posible aprovechar las corrientes calientes que se obtienen en el proceso para generar vapor y producir potencia adicional en un nuevo ciclo de vapor, reduciendo así la penalización energética con respecto de la planta existente de referencia sin captura de CO<sub>2</sub>. El material utilizado como precursor del CaO puede ser caliza o dolomita natural, que se caracteriza por su bajo coste, su abundancia y su amplia disponibilidad geográfica. Además, su cinética de reacción con el CO<sub>2</sub> es muy rápida por encima de 600°C lo que permite trabajar con reactores compactos y tiempos de residencia cortos. El CaO reacciona con el SO<sub>2</sub> además de con el CO<sub>2</sub>, por lo que en su aplicación a gases de combustión procedentes de una CT de carbón se podría plantear prescindir de la unidad de desulfuración de gases, con la consiguiente reducción de costes. Finalmente, el CaO desechado en este proceso puede ser aprovechado como materia prima en la industria de fabricación de cemento o como material absorbedor de SO<sub>2</sub> en calderas de carbón de lecho fluidizado circulante, lo que supone un beneficio para ambos procesos involucrados.

Como principales debilidades de este proceso destacan la escasa estabilidad química y mecánica de la caliza o dolomita natural, que se traduce en una disminución de la conversión del CaO en la reacción con el CO<sub>2</sub> al ser sometido a sucesivos ciclos de

carbonatación/calcinación y en una pérdida de material del sistema por atrición, respectivamente. Sin embargo, es importante destacar que la principal pérdida de material por atrición ocurre en la primera calcinación, mientras que en los sucesivos ciclos las partículas apenas muestran una disminución de tamaño, por lo que resulta fácil compensarla mediante el aporte de sorbente fresco al sistema ( $F_0$  en la figura 1.8) (González et al., 2010). Este aporte de sorbente fresco sirve además para compensar la pérdida de actividad de las partículas de CaO presentes en el sistema y reemplazar el material desactivado, que se elimina con la correspondiente purga de sólidos. La escasa estabilidad química de las partículas de CaO, al ser sometido a sucesivas carbonataciones y calcinaciones, se debe a un cambio estructural del sólido que pierde porosidad y evoluciona hacia una estructura con poros de mayor tamaño, y en definitiva de menor área superficial (Alvarez and Abanades, 2005b; Alvarez and Abanades, 2005a). Numerosos trabajos de investigación coinciden en que las partículas de CaO procedentes de sorbentes naturales como caliza o dolomita ven reducida su capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> de manera drástica durante los primeros 20 ciclos de carbonatación/calcinación (Curran et al., 1967; Barker, 1973; Silaban and Harrison, 1995; Shimizu et al., 1999; Abanades and Alvarez, 2003; Sun et al., 2007), y llegan a alcanzar conversiones residuales en torno al 7-9 % para un alto número de ciclos (Grasa and Abanades, 2006; Chen et al., 2009). No obstante, se ha demostrado que temperaturas de calcinación superiores a 950°C aceleran la pérdida de capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> del sorbente, favoreciendo una degradación prematura del mismo (Grasa and Abanades, 2006; González et al., 2008), por lo que la temperatura de calcinación es un parámetro que es imprescindible controlar ya que influye en la estabilidad química del sorbente.

Resolviendo el balance de materia asociado al esquema de la figura 1.8, se ha demostrado que la existencia de esa conversión residual permite alcanzar valores de  $E_c$  relativamente elevados con reducidos  $F_0$ , e incluso trabajando sin aporte de sorbente fresco, siempre y cuando se tenga suficiente cantidad de material circulando entre reactores (Abanades, 2002). Sin embargo, la economía del proceso admitiría trabajar con  $F_0$  elevados en caso de que exista sinergia con la industria del cemento o con una unidad de desulfuración que emplee las grandes cantidades de material extraído del sistema de carbonatación/calcinación (Abanades et al., 2004b). En el caso de que esta sinergia no sea posible, no resulte económicamente rentable y/o exista la presencia de un material de alto coste que no interesa eliminar con la purga, va a ser necesario tratar de reducir al mínimo la

purga y el aporte de material fresco y así aumentar el tiempo de residencia de los sólidos en el sistema de captura. En esta dirección, se trabaja en la actualidad en procesos que buscan aumentar la capacidad de captura estable del sorbente durante numerosos ciclos de carbonatación/calcinación (Arias et al., 2012), reactivar el sorbente y en la preparación de sorbentes sintéticos cuya capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> es elevada en comparación a los sorbentes naturales (Blamey et al., 2010), con el objetivo de reducir el aporte de sorbente fresco en el sistema.

Los primeros resultados experimentales obtenidos en condiciones de post-combustión (operando a presión atmosférica y con una atmósfera oxidante tanto en el reactor de carbonatación como en el de calcinación) fueron publicados por Abanades et al. (2004a), y sirvieron para demostrar la validez de la reacción de carbonatación de CaO para absorber el CO<sub>2</sub> a alta temperatura proveniente de grandes procesos de combustión. Estos resultados se obtuvieron en un reactor discontinuo en el CANMET (Canadá) en donde se probaron dos tipos diferentes de calizas operando el carbonatador a 650°C y el calcinador a 850°C en aire, empleando como gas de combustión una mezcla sintética de gases con un 15 %vol. de CO<sub>2</sub>. Esta instalación se modificó para facilitar la realización de múltiples ciclos de carbonatación/calcinación, aunque no se disponía de una circulación continua de sólido entre los reactores (Hughes et al., 2005). En esta instalación, Lu et al. (2008) publicaron los primeros resultados experimentales en los que el reactor de calcinación operaba en condiciones de oxi-combustión empleando biomasa y carbón como combustible, y en los que, además, se empleaba un gas real de combustión en el carbonatador. Sin embargo, en este caso, ambos reactores se operaron en discontinuo. Esta instalación del CANMET se modificó para operar con una circulación en continuo entre el carbonatador y el calcinador, y posteriormente Fang et al. (2009a) demostraron E<sub>c</sub> del 95 % a 600°C trabajando con bajas velocidades superficiales del gas de 0.1 m/s. Wang et al. (2010a) mostraron resultados preliminares de la operación en continuo de una planta experimental de 120 kW térmicos<sup>13</sup> situada en la Universidad estatal de Ohio, basada en un lecho arrastrado actuando como carbonatador y un horno rotatorio como calcinador, incluyendo una etapa intermedia de hidratación para mejorar la conversión del sorbente. En esta configuración los sólidos, que se introducen como sorbente fresco en el calcinador, pasan

---

<sup>13</sup>El término de **kW** ó **MW térmicos** hace referencia a la potencia introducida con el combustible (calculada como el producto del PCI del combustible y su flujo másico/molar) que genera el gas de combustión introducido al reactor de absorción de CO<sub>2</sub> o directamente con el combustible al reactor de carbonatación cuando se tratar de un gasificador, reactor de reformado o combustor

secuencialmente a través del calcinador, hidratador y carbonatador, sin haber circulación interna entre reactores. En este caso, trabajando con circulaciones de sólido bajas (en relación al  $\text{CO}_2$  presente en el gas de combustión) se demostró la necesidad de una alta reactividad de los sólidos presentes en el sistema para poder alcanzar  $E_c$  superiores a 90 %.

Para conseguir poner en contacto el gran volumen de gas generado en una CT de carbón ( $300 \text{ m}^3\text{N/s}$  de gas para una CT de  $\sim 1000 \text{ MW}$  con 12-15 %vol. de  $\text{CO}_2$ ) con una corriente de sólidos de CaO y conseguir altas  $E_c$  (equivalentes a capturar  $7\text{-}9 \text{ mol CO}_2/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ), la única configuración posible para el carbonatador es un lecho fluidizado circulante (LFC), ya que permite trabajar con altas velocidades superficiales de gas (4-6 m/s) y altas circulaciones de sólido (hasta  $45 \text{ kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ). La primera instalación experimental basada en esta configuración de reactor para el carbonatador en la que se llevaron a cabo experimentos en post-combustión tiene un tamaño de 30 kW térmicos y se encuentra situada en Oviedo en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR) (Abanades et al., 2009). En esta instalación, se ha conseguido trabajar en condiciones estables de captura de  $\text{CO}_2$  en el carbonatador (consiguiendo  $E_c$  en torno al 75 %) empleando partículas de CaO que presentan una actividad media residual muy baja ( $\sim 5$  % conversión), siempre y cuando exista suficiente inventario y circulación de sólidos entre reactores (Alonso et al., 2010). Se han conseguido eficacias de captura de  $\text{CO}_2$  de hasta  $3\text{-}4 \text{ mol CO}_2/\text{m}^2\cdot\text{s}$  en el carbonatador ya que la escasa altura de los reactores (6.5 m) ha impedido trabajar con suficiente inventario de sólidos a elevadas velocidades superficiales de gas con un tamaño medio de partícula de  $90 \mu\text{m}$  (Rodríguez et al., 2011). A pesar de ello, se ha demostrado  $E_c$  superiores al 90 % en el carbonatador si se trabaja con material muy activo en el sistema (es decir, con altos aportes de caliza fresca al sistema). Existe otra instalación experimental de 10 kW térmicos en la Universidad de Stuttgart (Charitos et al., 2010), en la que se han obtenido resultados en un carbonatador de LFC conectado a un calcinador de LFB, y en la que se han obtenido eficacias de captura de  $\text{CO}_2$  de hasta  $10 \text{ mol CO}_2/\text{m}^2\cdot\text{s}$ , que se acercan al valor deseable en una CT a mayor escala (Charitos et al., 2011). Estos valores elevados de eficacia de captura de  $\text{CO}_2$  han sido posibles ya que la elevada altura del reactor de carbonatador (12.4 m) permitió operar con un mayor inventario de sólidos (hasta  $\sim 1200 \text{ kg}/\text{m}^2$ ). Recientemente, en esta Universidad de Stuttgart, se ha construido una instalación de 200 kW térmicos que consiste en dos reactores de LFC en los que una válvula de sólidos permite ajustar la circulación de sólidos entre reactores y operar en diferentes regímenes de fluidización (Hawthorne et al., 2011). Los primeros resultados experimentales en esta instalación han



demostrado  $E_c$  superiores al 90% durante cortos periodos de operación (Dieter et al., 2013).

Con el objetivo de contribuir al escalado de esta tecnología, se han construido en Alemania y España dos plantas piloto de la escala de MW. En Alemania, la planta piloto de 1 MW térmico localizada en la Universidad de Darmstadt se ha diseñado para probar tanto el proceso de carbonatación/calcinación en gases de combustión como el proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno (Galloy et al., 2011). Esta planta consiste en dos reactores de LFC conectados entre sí mediante un tornillo sin fin que transporta los sólidos entre ambos reactores. Hasta el momento se han conseguido  $E_c$  moderadas en el carbonatador en torno al 80 % trabajando con aire enriquecido en  $O_2$  al 50 %vol. en el calcinador, aunque se espera operar el calcinador en modo oxi-combustión y emplear gas real de combustión en el carbonatador en la próxima campaña experimental (Galloy et al., 2012). La planta de demostración a escala piloto de mayor tamaño existente en la actualidad para esta tecnología de carbonatación/calcinación es de 1.7 MW térmicos y se encuentra situada en la CT de carbón de La Pereda (Asturias), de la que absorbe 1/150 del gas de combustión de la CT antes de ser enviado a la chimenea y se introduce en el carbonatador (Sánchez-Biezma et al., 2011; Arias et al., 2013; Sánchez-Biezma et al., 2013). En esta planta piloto se ha demostrado la operación de este proceso de captura de  $CO_2$  en continuo en dos reactores de LFC conectados entre sí durante largos tiempos de operación, empleando caliza natural como sorbente de  $CO_2$ . Se han conseguido  $E_c$  superiores al 90 % en el carbonatador operando el calcinador en modo oxi-combustión, y bajo condiciones de operación similares a las que se encontrarían operando a una mayor escala (inventario de sólidos, circulación de sólidos, velocidad superficial del gas...).

En la tabla 1.2 se resumen las principales características de las plantas experimentales descritas, ordenadas por orden creciente de tamaño.

**Tabla 1.2.** Plantas experimentales de carbonatación/calcinación para captura de CO<sub>2</sub> de gases de combustión

| Localización  | Tamaño planta <sup>a</sup> | Configuración reactores  | Aporte energía calcinador   | Principales resultados   | Referencias  |
|---|----------------------------|--|---|--|--|
| Universidad de Stuttgart, IFK (Alemania)                  | 10 kW                      | Carbonatador: LFC<br>Calcinador: LFB   | Resistencias eléctricas y combustión CH <sub>4</sub> con aire             | Ec > 90 % a 600-660°C en el carbonatador, con baja actividad de los sólidos (alta circulación) ( $u_{\text{gas}}=4-6$ m/s) | (Charitos et al., 2010)  |
| Instituto Nacional del Carbón, INCAR, Oviedo (España)     | 30 kW                      | Carbonatador y calcinador: LFC   | Resistencias eléctricas y combustión de carbón con aire                   | Ec > 90 % a ~630°C en el carbonatador con alta actividad de los sólidos ( $u_{\text{gas}}=1.1-3.5$ m/s)                    | (Abanades et al., 2009; Alonso et al., 2010; Rodríguez et al., 2011)           |
| CANMET Energy Technology Centre, Ottawa (Canadá)          | 75 kW                      | Carbonatador: LFB dividido en dos zonas (combustión y carbonatación) / Calcinador: LFC | Combustión de carbón o biomasa con mezcla O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> | Ec > 75% a 650-700°C tras más de 25 ciclos con actividad moderada de los sólidos ( $u_{\text{gas}} \sim 0.6$ m/s)          | (Abanades et al., 2004a; Hughes et al., 2005; Lu et al., 2008)                 |
| Universidad Estatal de Ohio (Estados Unidos)              | 120 kW                     | Carbonatador: lecho de arrastre / Calcinador: horno rotatorio                          | Resistencias eléctricas   | Ec > 90 % a ~500°C en el carbonatador, empleando Ca(OH) <sub>2</sub>   | (Wang et al., 2010a)   |
| Universidad de Stuttgart (Alemania)                       | 200 kW                     | Carbonatador y calcinador: LFC   | Combustión de carbón o biomasa con mezcla O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> | Ec > 90 % a ~600-650°C en el carbonatador  | (Hawthorne et al., 2011; Dieter et al., 2013)                                  |
| Universidad de Darmstadt (Alemania)                       | 1 MW                       | Carbonatador y calcinador: LFC   | Combustión de carbón o propano con aire enriquecido en O <sub>2</sub>     | Ec ~ 85 % a 650°C en el carbonatador con baja actividad sólidos ( $u_{\text{gas}}=2-3$ m/s)                                | (Galloy et al., 2011, 2012; Kremer et al., 2013)                               |
| Central térmica de carbón de La Pereda, Asturias (España) | 1.7 MW                     | Carbonatador y calcinador: LFC   | Combustión de carbón con mezcla O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>           | Ec > 90 % ~600°C en amplio rango de condiciones, incluso con baja actividad sólidos ( $u_{\text{gas}} \sim 4$ m/s)         | (Sánchez-Biezma et al., 2011; Arias et al., 2013; Sánchez-Biezma et al., 2013) |

<sup>a</sup>El tamaño de la planta se calcula como la energía del carbón ( $\text{PCI}_{\text{carbón}} \cdot \dot{m}_{\text{carbón}}$ ) alimentado a la caldera que genera el gas de combustión alimentado al carbonatador

En lo que se refiere al desarrollo de procesos de pre-combustión, y como ya se ha discutido al inicio de esta sección, la aplicación de la reacción de carbonatación en la propia etapa de gasificación o reformado para retención del CO<sub>2</sub> formado se remonta a los orígenes de esta tecnología de captura de CO<sub>2</sub>, aunque entonces no era una prioridad la producción de una corriente concentrada en CO<sub>2</sub> para su posterior compresión y almacenamiento. Entre los primeros procesos de gasificación de carbón en presencia de CaO que ya buscaban producir una corriente de CO<sub>2</sub> puro, está el proceso conocido como *Zero Emission Carbon* (ZEC) que proponía generar electricidad en una pila de combustible empleando una parte de la corriente de H<sub>2</sub> obtenida en el gasificador (Ziock et al., 2001). Según este concepto, la energía necesaria en la regeneración del CaCO<sub>3</sub> formado la proporcionaría el gas de combustión a alta temperatura proveniente de la pila de combustible (básicamente vapor de agua). También surgió la idea del proceso conocido como HyPr-RING (*Hydrogen production by reaction-integrated novel gasification*) (Lin et al., 2002) y posteriormente el proceso conocido como LEGS (*Lime Enhanced Gasification*) (Weimer et al., 2008) que, bajo distintas condiciones de presión y temperatura, proponen llevar a cabo la gasificación de carbón en presencia de CaO para mejorar la producción de H<sub>2</sub>, y regenerar el CaCO<sub>3</sub> formado quemado con O<sub>2</sub> el char proveniente del gasificador. .

El número de instalaciones experimentales en las que se ha probado la gasificación de carbón o biomasa en presencia de un sorbente basado en CaO es más reducido que para la aplicación en post-combustión. La Universidad Tecnológica de Viena cuenta con una planta piloto de 100 kW térmicos en la que se ha demostrado el proceso de gasificación de biomasa con captura in situ de CO<sub>2</sub> para producir un gas combustible rico con un contenido de hasta 75 %vol. de H<sub>2</sub> (en base seca) (Pfeifer et al., 2007, 2009). Este concepto ha sido demostrado a mayor escala en la planta de gasificación de 8 MW térmicos de biomasa de Güssing (Austria), en la que se han obtenido contenidos de hasta ~50 %vol. (en base seca) de H<sub>2</sub> en el gas a la salida del gasificador (Koppatz et al., 2009).

En cuanto al reformado de gas natural o gas de síntesis en presencia de CaO, son numerosos los trabajos experimentales a nivel de laboratorio que han demostrado la mejora en la conversión a H<sub>2</sub> en presencia de un sorbente de CO<sub>2</sub> en un reactor de lecho fijo o en un LFB (Balasubramanian et al., 1999; Yi and Harrison, 2005; Johnsen et al., 2006b; Li et al., 2006; Arstad et al., 2012), e incluso en la planta piloto del CANMET descrita

anteriormente (Symonds et al., 2009). La configuración de reactores en lecho fijo ha sido la opción predominante a nivel de experimentación en el laboratorio o incluso en estudios sobre el modelado de este proceso. Sin embargo, a escala comercial, en la que sería adecuada una regeneración en continuo del sólido, su aplicación necesitaría de varios reactores de lecho fijo operando en paralelo. El funcionamiento de dos reactores de lecho fluidizado conectados entre sí facilitaría la operación en continuo, con un flujo de sólido entre los reactores de reformado y regeneración, permitiendo además mejorar la recuperación de energía y facilitar el aporte/extracción de sólidos en el sistema. Sin embargo, la aplicación de este proceso puede ser muy diversa ( $H_2$  como reactivo, producción de electricidad, combustibles líquidos...), y por tanto las dimensiones de la planta y especificaciones (de presión por ejemplo) también pueden ser muy variadas, de tal manera que todavía no existe un consenso acerca de la configuración de reactores más adecuada para este proceso.

La validez de la reacción de carbonatación del CaO como método de captura de  $CO_2$  *in situ* en la propia caldera de combustión de biomasa ha sido demostrada en la instalación de 30 kW térmicos del INCAR, descrita previamente en la tabla 1.2. En esta instalación se han obtenido eficacias de captura de  $CO_2$  superiores al 80 % en el carbonatador/combustor trabajando a  $\sim 700^\circ C$  con suficiente inventario y circulación de sólidos, consiguiendo eficacias de combustión del 100 % (Abanades et al., 2011). Con el objetivo de contribuir al desarrollo y validación de este concepto a una mayor escala, se ha construido una planta experimental de 300 kW térmicos en la CT de carbón de La Robla (León), que consiste en una caldera de LFC en la que se quema biomasa con aire en presencia de CaO y que se encuentra conectada a otro LFC actuando como calcinador, en el que también se quema biomasa con aire para regenerar el CaO (Chamberlain and Perez Ros, 2011). En la actualidad se está llevando a cabo una campaña experimental en esta planta para demostrar el funcionamiento de este concepto durante largos tiempos de operación y validar los resultados obtenidos a una menor escala.

Habitualmente, en cualquier configuración del proceso de carbonatación/calcinación se propone llevar a cabo la descomposición del  $CaCO_3$  en el calcinador quemando un combustible con una corriente concentrada en  $O_2$ , tal y como propuso originariamente Shimizu et al. (1999) en su aplicación a un gas de combustión. Sin embargo, desde

entonces, se han analizado formas alternativas de aportar esta energía en el calcinador con el objetivo de prescindir de la unidad de separación de aire, o incluso distintas configuraciones que permitan reducir la demanda de energía en el calcinador calentando los sólidos alimentados a este reactor, y que, en definitiva, buscan reducir el consumo de combustible y de O<sub>2</sub> adicionales en el proceso de captura de CO<sub>2</sub>. Todas estas propuestas se resumen en la tabla 1.3, clasificadas en dos grandes bloques en función de estas dos actuaciones descritas. De acuerdo con la información recogida en esta tabla, las distintas alternativas propuestas para aportar la energía en el calcinador consisten básicamente en (1) transferir el calor indirectamente a través de una pared metálica desde un reactor a mayor temperatura, (2) introducir una corriente sólida o gaseosa a alta temperatura directamente en el calcinador o (3) acoplar una reacción exotérmica en el propio reactor de calcinación, diferente de la combustión con O<sub>2</sub> de un combustible adicional. En lo que respecta a las opciones de calentamiento de los sólidos procedentes del carbonatador antes de ser introducidos al calcinador, se ha propuesto emplear una corriente de gas caliente, que sirva para calentar la corriente de sólidos por contacto directo en un lecho fluidizado o en un intercambiador de calor, o bien emplear la corriente de sólidos a alta temperatura a la salida del calcinador que podría calentar los sólidos por contacto directo en un lecho fluidizado o indirectamente mediante algún dispositivo de transferencia de calor (tal y como se recoge en la tabla 1.3).

**Tabla 1.3.** Opciones planteadas en la literatura (alternativas a la oxi-combustión) para aportar y/o reducir la demanda energética en el calcinador en el sistema de captura de CO<sub>2</sub> basado en los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO

|   | Fuente de energía          | Tipo de transferencia de calor | Detalles de la fuente de energía   | Referencias   |
|---|----------------------------|--------------------------------|--|---|
| <b>Aporte de energía al calcinador</b>  | Reactor a alta temperatura | Indirecta                      | - A través de la pared de una cámara de combustión operando a alta temperatura<br><br>-Intercambiadores de calor tubulares que transfieren calor desde una cámara de combustión operando a alta temperatura<br><br>-A través de la pared del carbonatador operando a mayor presión y temperatura que el calcinador | (Abanades et al., 2005; Grasa and Abanades, 2007)<br><br>(Junk et al., 2013)<br><br>(Ball and Sceats, 2010) |
|   | Sólido a alta temperatura  | Directa                        | Sólido proveniente de una cámara de combustión a alta temperatura  | (Abanades et al., 2005)   |
|   | Gas a alta temperatura     | Directa/indirecta              | Gas de combustión a alta temperatura (~1050°C) proveniente de una pila de combustible  | (Ziock et al., 2001; Meyer et al., 2011)  |
|   | Reacción química           | Directa                        | -Combustión char con O <sub>2</sub> proveniente de un gasificador/carbonatador<br><br>-Reducción de CuO con CH <sub>4</sub> , CO ó H <sub>2</sub>  | (Lin et al., 2002; Weimer et al., 2008)<br><br>(Abanades and Murillo, 2009)                                 |
| <b>Aporte de energía a la corriente de sólidos alimentados al calcinador para reducir su demanda energética</b> | Sólido a alta temperatura  | Directa                        | Las corrientes de sólidos del carbonatador y del calcinador se mezclan en un lecho fluidizado para intercambiar calor, y se alimentan indistintamente a ambos reactores  | (Martínez et al., 2012)   |
|   |                            | Indirecta                      | La corriente de sólidos del calcinador transfiere energía a la corriente de sólidos del carbonatador en un intercambiador de calor   | (Epple, 2008; Martínez et al., 2012)  |
|   | Gas a alta temperatura     | Directa                        | -Gas rico en CO <sub>2</sub> del calcinador se pone en contacto con la corriente de sólido a calentar en un lecho fluidizado o intercambiador de calor ciclónico<br><br>- Gas de combustión de un combustor adicional o una fracción del gas de combustión de la CT  | (Romano et al., 2011; Martínez et al., 2012, 2013)<br><br>(Abanades et al., 2013)                           |

### **1.3.2. Configuraciones de proceso. Captura de CO<sub>2</sub> con CaO en sistemas de post-combustión**

De los procesos de combustión a gran escala que constituyen un foco puntual de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, las CT convencionales de carbón (principalmente de carbón pulverizado o de lecho fluidizado) son las que presentan un mayor potencial de reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> mediante la tecnología de carbonatación/calcinación, debido a la alta concentración de CO<sub>2</sub> en el gas de combustión. Las CT de CCGN también constituyen un foco importante de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Sin embargo, el gas de combustión generado presenta una concentración de CO<sub>2</sub> muy baja (en torno a 0.03-0.04 atm) que dificulta el uso de este sistema de carbonatación/calcinación de CaO debido a que la fuerza impulsora para la reacción del CaO con el CO<sub>2</sub> sería muy baja a las temperaturas convencionales de esta tecnología. Por tanto, no existe una ventaja clara para incorporar esta tecnología de captura frente a un sistema de absorción química con aminas en un CCGN salvo por evitar posibles emisiones derivadas de la degradación de la amina, ya que la penalización energética derivada de la captura de CO<sub>2</sub> con MEA es entre 2 y 4 puntos porcentuales menor que empleando CaO (Berstad et al., 2012). Por tanto, en este apartado se estudian dos configuraciones de proceso para la aplicación de los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO a un gas de combustión procedente de la caldera de una CT de carbón, dejando el análisis de los CCGN para la aplicación en sistemas de pre-combustión. En concreto, se analiza la aplicación de este proceso de captura de CO<sub>2</sub> al gas de combustión de una CT de carbón existente y se propone una posible configuración de CT de carbón de nueva construcción, que incorporaría un sistema de carbonatación/calcinación de CaO.

#### **1.3.2.1. Sistema de dos reactores de lecho fluidizado circulante. Aplicación a CT existentes de carbón**

Tal y como se ha explicado anteriormente en la sección 1.3.1, la configuración más adecuada para operar el sistema de carbonatación/calcinación para separar el CO<sub>2</sub> del gas de combustión de una CT existente de carbón se basa en dos reactores de LFC interconectados entre sí, debido al volumen de gas y sólido que es necesario tratar. Este tipo de reactores de LFC se encuentran disponibles a escala comercial y confieren importantes ventajas a esta aplicación ya que permiten operar a presión atmosférica, hacer circular fácilmente los sólidos entre los reactores de carbonatación y calcinación, aumentar

el tiempo de residencia de los sólidos en cada reactor, y facilitar el aporte/purga de sorbente en el sistema. Por tanto, para esta aplicación, el sistema de reactores será similar a los reactores comerciales de LFC en lo que respecta a dimensiones de reactor, características del sólido y dispositivos mecánicos (ciclones, líneas de retorno de sólidos, sistemas de control de flujo de sólidos, etc...), y deberá operar con inventarios de sólidos ( $200-1000 \text{ kg/m}^2$ ), circulaciones de sólidos ( $1-45 \text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$ ) y velocidades superficiales del gas ( $4-6 \text{ m/s}$ ), similares que los reactores comerciales (Johansson et al., 2007).

El gas de combustión procedente de la CT de carbón se alimenta al reactor de carbonatación del sistema de captura de  $\text{CO}_2$  representado esquemáticamente en la figura 1.8 que, como ya se ha comentado anteriormente, debe operar en un rango de  $600-700^\circ\text{C}$ . Habitualmente se propone quemar carbón adicional con  $\text{O}_2$  en el calcinador para aportar la energía necesaria en este reactor cuando este sistema de captura de  $\text{CO}_2$  se aplica al gas de combustión de una CT de carbón (Shimizu et al., 1999). De esta manera, a la salida del calcinador se obtiene principalmente  $\text{CO}_2$  y vapor de agua, fácil de eliminar por condensación.

El uso de carbón como combustible en el calcinador implica la formación de  $\text{CaSO}_4$  en el sistema. La baja actividad de los sorbentes de  $\text{CaO}$  naturales obliga a trabajar con elevadas circulaciones de sólido en el sistema (ratios molares de  $\text{Ca/C}$  elevados, es decir,  $F_{\text{Ca}}/F_{\text{CO}_2} > 5$ ) para conseguir  $E_c$  elevadas. Esta circulación de sólidos hace que el sistema de captura opere con elevados valores del ratio molar  $\text{Ca/S}$ , al menos un orden de magnitud superior al empleado en los sistemas de desulfuración, y que por tanto todo el  $\text{SO}_2$  presente en el sistema reaccione con el  $\text{CaO}$  para formar  $\text{CaSO}_4$  (Rodríguez et al., 2008). Sin embargo, precisamente debido al alto ratio  $\text{Ca/S}$ , la fracción molar de  $\text{CaSO}_4$  será muy pequeña en relación a la de  $\text{CaCO}_3$ , y no se prevé que el mayor volumen molar del  $\text{CaSO}_4$  respecto al del  $\text{CaCO}_3$  dificulte la difusión del  $\text{CO}_2$  para reaccionar con el  $\text{CaO}$  (Grasa et al., 2008). Datos experimentales publicados recientemente para la planta piloto de 1.7 MW térmicos de La Pereda han corroborado estas predicciones (Arias et al., 2013). En cualquier caso, en este sistema va a ser necesario realizar una purga de sólidos que compense el aporte de caliza fresca y elimine las cenizas introducidas con el carbón, el  $\text{CaSO}_4$  formado y el  $\text{CaO}$  desactivado, para evitar así su acumulación en el sistema (tal y como se ha indicado en la figura 1.8).



El total de energía suministrada en el calcinador en forma de combustión de carbón adicional se emplea (1) en suministrar la energía necesaria en la reacción endotérmica de calcinación (tanto del  $\text{CaCO}_3$  procedente del carbonatador como del  $\text{CaCO}_3$  en el aporte de sorbente fresco) y (2) en calentar los sólidos procedentes del carbonatador hasta la temperatura a la que opera el calcinador ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ). Esta demanda de energía representa una fracción importante del total de energía necesaria en el proceso completo (30-50 %), considerando éste como la CT de carbón existente junto con el sistema de captura de  $\text{CO}_2$  de la figura 1.8. Sin embargo, como ya se ha adelantado, la principal ventaja de este sistema de captura de  $\text{CO}_2$  es que la energía aportada al calcinador se recupera principalmente en el interior del carbonatador a  $600\text{-}700^\circ\text{C}$  y como corrientes gaseosas a alta temperatura a la salida del carbonatador y del calcinador. Toda esta energía recuperada se puede aprovechar para generar vapor y producir potencia adicional en un ciclo de vapor, lo que permitiría reducir la penalización energética asociada a la implantación del sistema de captura de  $\text{CO}_2$ .

La penalización energética que resulta de integrar esta nueva CT de oxi-combustión en la CT existente proviene de la unidad de separación de aire necesaria para suministrar el  $\text{O}_2$  en el calcinador, que cuenta con un consumo eléctrico de  $\sim 190\text{-}220$  kWh/ton  $\text{O}_2$  producido, y del compresor de  $\text{CO}_2$  necesario para acondicionar la presión de la corriente de  $\text{CO}_2$  puro obtenida hasta la presión final necesaria para su almacenamiento ( $\sim 110\text{-}150$  bar) y que es inherente a cualquier sistema de captura de  $\text{CO}_2$ .

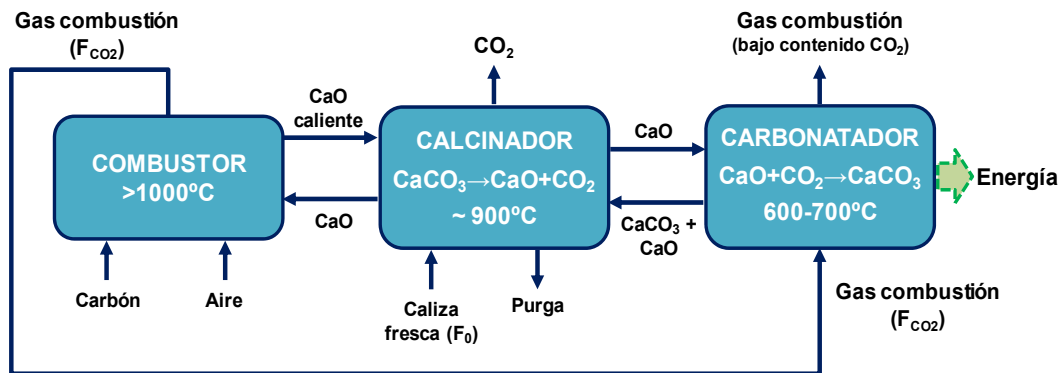
En la sección 3.2.1 de esta memoria se estudia la incorporación de este sistema de captura de  $\text{CO}_2$  basado en los ciclos de carbonatación/calcinación de  $\text{CaO}$  en una CT existente de carbón y se plantea una posible integración de los flujos de energía disponibles para generar potencia adicional en un ciclo de vapor, analizando la contribución de cada una de las anteriores penalizaciones energéticas.

### **1.3.2.2. Sistema de tres lechos fluidizados conectados entre sí. Aplicación a nuevas CT de carbón con captura integrada de $\text{CO}_2$**

A pesar de las ventajas potenciales de la tecnología de captura de  $\text{CO}_2$  mediante los ciclos de carbonatación/calcinación de  $\text{CaO}$ , es importante buscar nuevas configuraciones de

proceso con el objetivo de reducir el coste y el tamaño de los equipos implicados en este proceso. Uno de los factores más importantes, que determinará el tamaño del sistema completo de captura de  $\text{CO}_2$  y que interesa optimizar al máximo, es el consumo de energía en el calcinador. Como se ha visto en la tabla 1.3, se han planteado numerosas alternativas en la literatura con el objetivo de reducir dicho consumo de energía en el calcinador y/o de prescindir de la costosa unidad de separación de aire.

En esta memoria, se plantea otra alternativa que consiste en un nuevo concepto de CT de carbón con captura integrada de  $\text{CO}_2$  con  $\text{CaO}$  que busca prescindir del aporte externo de energía al calcinador, aportando la energía necesaria mediante una corriente de sólidos calientes provenientes de un combustor que opera a mayor temperatura. El diagrama esquemático de este nuevo concepto es el que se representa en la figura 1.10. De acuerdo con este diagrama conceptual basado en tres reactores de lecho fluidizado conectados entre sí, la principal diferencia con el esquema básico de carbonatación/calcinación de la figura 1.8 es la existencia de un segundo bucle de circulación de sólidos entre el calcinador y el combustor, que opera a una temperatura elevada ( $>1000^\circ\text{C}$ ) suficiente para suministrar al calcinador la energía necesaria en la calcinación.



**Figura 1.10.** Diagrama conceptual de un nuevo concepto de CT con captura de  $\text{CO}_2$  integrada mediante el sistema de carbonatación/calcinación con  $\text{CaO}$

Los gases generados en el combustor como resultado de la combustión de carbón con aire se introducen en el carbonatador del sistema de captura. El  $\text{CO}_2$  de estos gases ( $F_{\text{CO}_2}$ ) reacciona con un flujo de  $\text{CaO}$  ( $F_{\text{Ca}}$ ) proveniente del reactor de calcinación para formar  $\text{CaCO}_3$  a una temperatura de  $600-700^\circ\text{C}$ . La corriente sólida resultante, compuesta

principalmente por el  $\text{CaCO}_3$  formado y el  $\text{CaO}$  sin reaccionar, se alimenta al calcinador donde el  $\text{CaCO}_3$  se descompone gracias a la energía suministrada en forma de calor sensible por la corriente de sólidos calientes provenientes del combustor (principalmente  $\text{CaO}$  y cenizas a  $\sim 1050^\circ\text{C}$ ), que se enfrían hasta la temperatura de operación del calcinador ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ). De esta forma, no es necesario aportar energía al calcinador quemando carbón adicional y se prescinde de la unidad de separación de aire. El gas a la salida del calcinador será  $\text{CO}_2$  puro siempre y cuando el gas introducido para fluidizar el sólido sea una fracción del gas a la salida del mismo reactor de calcinación. No obstante, es posible aumentar la velocidad de calcinación y/o disminuir la temperatura del calcinador si se introduce vapor en el calcinador o si se reduce la presión de operación del calcinador por debajo de la presión atmosférica. En cualquier caso, los sólidos a la salida del calcinador se dividen en tres fracciones. Una fracción se envía al carbonatador para retener el  $\text{CO}_2$  del gas de combustión, una segunda se transporta al combustor para ser calentada y retornar de nuevo al calcinador, y la última abandona el calcinador a modo de purga de sólidos para eliminar cenizas,  $\text{CaO}$  desactivado y  $\text{CaSO}_4$  formado.

El combustor y el carbonatador de la figura 1.10 pueden diseñarse como reactores de LFC para facilitar la recuperación de calor y aumentar el tiempo de residencia de los sólidos en ambos reactores. El calcinador podría consistir en un reactor de LFB en el que se mezclarían los sólidos a alta temperatura procedentes del combustor y la corriente de sólidos a  $600\text{-}700^\circ\text{C}$  del carbonatador. El aporte de sorbente fresco necesario en el sistema para mantener la actividad del  $\text{CaO}$  y para compensar el material eliminado con la purga de sólidos se realiza en el calcinador, como se indica en la figura 1.10. Debido a la ausencia de la unidad de separación de aire, la única penalización importante en este proceso proviene del consumo del compresor de  $\text{CO}_2$ .

El análisis de este proceso y el aprovechamiento de la energía generada en forma de corrientes gaseosas a alta temperatura y de energía en el carbonatador, es uno de los trabajos incluidos en esta memoria, y se describe detalladamente en la sección 3.2.2. Aunque en el trabajo incluido en esta memoria se ha considerado el uso de carbón en el combustor, la configuración de reactores de la figura 1.10 permitiría el uso de otro combustible fósil o renovable, siempre y cuando el nuevo combustible presente un PCI

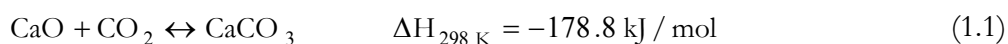
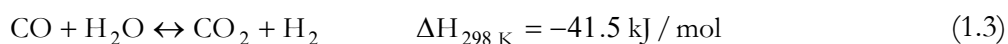
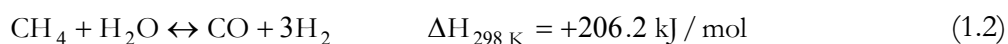
medio/alto y presente elevadas eficacias de combustión en el rango de temperatura de 975-1050°C sin ocasionar problemas de aglomeración y/o fusión de cenizas.

### 1.3.3. Captura de CO<sub>2</sub> con CaO en sistemas de pre-combustión

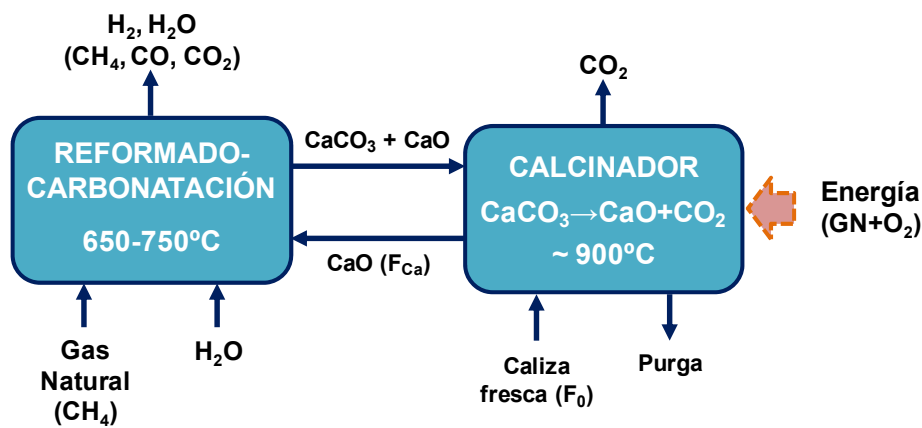
Como se ha visto en la sección 1.3.1, la aplicación de los ciclos de carbonatación/calcinación con CaO como sistema de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión consiste básicamente en introducir un sorbente con CaO activo a la etapa de gasificación/reformado, con el objetivo de eliminar el CO<sub>2</sub> formado de la fase gas. Como parte de esta Tesis Doctoral se ha profundizado en el campo de aplicación del proceso de carbonatación/calcinación en procesos de reformado de gas natural. Se han estudiado dos configuraciones distintas de reformado de gas natural con captura *in situ* de CO<sub>2</sub> empleando CaO como sorbente, que se describen a continuación en las siguientes secciones 1.3.3.1 y 1.3.3.2.

#### 1.3.3.1. Sistema de dos lechos fluidizados circulantes. Reformado de gas natural con vapor con captura *in situ* de CO<sub>2</sub> mediante CaO

El concepto de incorporar un sorbente de CO<sub>2</sub> basado en CaO en el reactor de reformado de hidrocarburos gaseosos (gas natural o naftas) favorece la formación de H<sub>2</sub>, simplifica el proceso y mejora la eficiencia del proceso con respecto de la tecnología comercial de producción de H<sub>2</sub>. El diagrama conceptual de este proceso de reformado de gas natural (ó CH<sub>4</sub>) con vapor con captura *in situ* de CO<sub>2</sub> mediante CaO es el que se representa en la figura 1.11. En el reactor de reformado se introduce un sorbente de CaO junto con el catalizador de reformado (habitualmente basado en níquel) de manera que tienen lugar en una única etapa la reacción de reformado de CH<sub>4</sub> (reacción 1.2), reacción de WGS (reacción 1.3) y la reacción de carbonatación del CaO (reacción 1.1).



La reacción de eliminación de  $\text{CO}_2$  o carbonatación favorece el equilibrio termodinámico de las reacciones de reformado y de WGS hacia la formación de  $\text{H}_2$ , y permite obtener un gas con una concentración de  $\text{H}_2$  en torno a 96 % (en base seca) operando a temperaturas de 600-700°C, mucho más bajas que en el SMR convencional (Han and Harrison, 1994; Balasubramanian et al., 1999; Hufton et al., 1999). Además, la reacción de WGS se ve favorecida por la eliminación de  $\text{CO}_2$  y no van a ser necesarias las etapas posteriores de WGS a alta y baja temperatura existentes en el proceso convencional, con la consiguiente simplificación del proceso y reducción del coste de inversión. Por último es importante destacar que, al ocurrir las reacciones en el mismo reactor, la energía liberada por las reacciones exotérmicas de carbonatación y de WGS compensa la energía necesaria en la reacción de reformado, de manera que la entalpía de la reacción global resulta ser ligeramente exotérmica ( $\Delta H_{\text{reacción}, 298 \text{ K}} = -14.1 \text{ kJ/mol}$ ). De esta forma, a diferencia de lo que ocurriría en el proceso convencional de producción de  $\text{H}_2$ , no va a ser necesario un aporte externo de energía en el reactor de reformado e incluso se puede recuperar energía de dicho reactor (Harrison, 2008).



**Figura 1.11.** Diagrama conceptual del proceso de reformado de gas natural con vapor con captura *in situ* de  $\text{CO}_2$  mediante el sistema de carbonatación/calcinación con  $\text{CaO}$

Con el objetivo de operar el sistema de forma continua, la corriente de sólidos a la salida del reactor de reformado se introduce en el reactor de regeneración o calcinador en el que tiene lugar la descomposición del  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{CaO}$ , para ser usado en un nuevo ciclo de carbonatación/calcinación. Al igual que en la aplicación en sistemas de post-combustión, generalmente se propone aportar la energía necesaria en el calcinador quemando con  $\text{O}_2$  combustible adicional, en este caso gas natural, para evitar diluir el  $\text{CO}_2$  generado durante la

calcinación del  $\text{CaCO}_3$  (Ochoa-Fernandez et al., 2007; Romano et al., 2011). No obstante, existen otras opciones posibles para aportar la energía necesaria en el calcinador, que ya se han sido descritas en la tabla 1.3 y que serían aplicables al proceso descrito en la figura 1.11.

A pesar de la capacidad del  $\text{CaO}$  para reaccionar con el azufre presente en el gas natural, y dar lugar a la formación de  $\text{CaS}$  en el carbonatador que se oxida a  $\text{CaSO}_4$  en el calcinador, el catalizador de níquel empleado habitualmente en procesos de reformado de  $\text{CH}_4$  se desactiva en presencia de azufre, lo que obliga a desulfurar el gas natural antes de ser introducido en los reactores de reformado y de calcinación. En el caso de emplear un sorbente natural como precursor de  $\text{CaO}$ , que presenta escasa estabilidad química y mecánica con los ciclos, sería necesario un aporte de sorbente fresco al sistema (indicado con  $F_0$  en la figura 1.11) para compensar la pérdida de capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  del material y la pérdida del sistema por atrición. En este caso, la presencia de un catalizador metálico en el sistema obligaría a reducir la purga de sólido al mínimo para evitar pérdidas de catalizador del proceso, que supondrían un aumento de los costes de operación. No obstante, el uso de un combustible limpio (apenas sin azufre y sin cenizas) en el calcinador ofrece la posibilidad de emplear sorbentes sintéticos que se busca que posean, entre otras propiedades, una elevada capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  con los ciclos para reducir al mínimo o incluso prescindir del aporte de sorbente fresco en el sistema (Harrison, 2008).

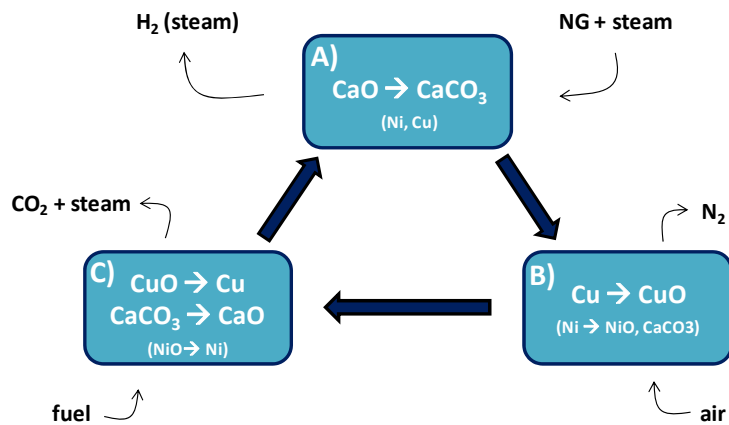
La configuración más adecuada de reactores para llevar a cabo el proceso de la figura 1.11 a mayor escala son dos reactores de lecho fluidizado conectados entre sí, debido a las principales ventajas que su uso aportaría a este proceso (disponibilidad comercial, circulación de sólido entre reactores, fácil aporte/purga de sólido, etc...), tal y como se ha comentado en las secciones 1.3.1 y 1.3.2.1 anteriores. Esta configuración de reactores cuenta con la limitación de tener que operar a presiones bajas, cercanas a la atmosférica, para conseguir un mejor control de la circulación de sólidos entre ambos reactores y así un mejor funcionamiento del sistema. Operar a presión atmosférica en este proceso supone una ventaja desde el punto de vista termodinámico ya que, según la estequiometría de la reacción de reformado de  $\text{CH}_4$  (reacción 1.2), bajas presiones favorecen la producción de  $\text{H}_2$ . Sin embargo, las aplicaciones del  $\text{H}_2$  a baja presión son poco comunes, y la corriente rica en  $\text{H}_2$  obtenida en el reformador-carbonatador de la figura 1.11 necesita ser comprimida para su uso final en procesos de producción de amoníaco o metanol,

combustible en turbinas de gas, o en procesos de hidrotratamiento e hidrocrackeo en refinerías. Esta etapa de compresión de  $H_2$  conlleva un consumo eléctrico y, por tanto, representa una de las penalizaciones energéticas en este proceso. Los restantes focos de penalización se encuentran en el consumo asociado a la unidad de separación de aire y en la etapa de compresión del  $CO_2$  obtenido.

El análisis de una planta de producción de  $H_2$  basada en este proceso y el aprovechamiento de la energía generada en forma de corrientes gaseosas a alta temperatura y de energía en el carbonatador, es otro de los trabajos incluidos en esta memoria, y se describe detalladamente en la sección 3.3.1.

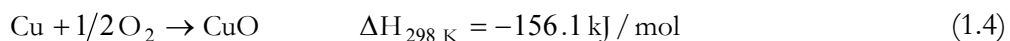
#### **1.3.3.2. Sistema de reactores de lecho fijo. Nuevo proceso de producción de $H_2$ y/o electricidad con captura in situ de $CO_2$ mediante CaO**

Con el principal objetivo de prescindir de la unidad de separación de aire necesaria en el proceso de la figura 1.11, se plantea el proceso que se presenta a continuación que propone el uso del sistema Cu/CuO para suministrar la energía necesaria en la etapa de calcinación del  $CaCO_3$  mediante la reducción exotérmica del CuO. El diagrama conceptual de este proceso se muestra en la figura 1.12. La configuración que se analiza en esta memoria es la de un sistema de reactores de lecho fijo que van pasando por las distintas etapas del proceso, cambiando su presión y su temperatura, para favorecer la producción de una corriente de  $H_2$  y una corriente concentrada de  $CO_2$ . Sería posible plantear otros procedimientos conceptualmente similares al mostrado en la figura 1.12 en reactores de distinto tipo. Sin embargo, en esta memoria se analiza la configuración en reactores de lecho fijo porque es la que permite explotar mejor las características del proceso, aprovechando la elevada experiencia y conocimiento en reactores de lecho fijo a 'presiones alternantes' con gases y sólidos a altas presiones y temperaturas (Abanades and Murillo, 2009).



**Figura 1.12.** Diagrama conceptual del proceso de producción de H<sub>2</sub> basado en los ciclos de CaO/CaCO<sub>3</sub> y Cu/CuO

La primera de las etapas del proceso (etapa A en la figura 1.12) consiste en la producción de H<sub>2</sub> mediante reformado de gas natural con vapor en presencia de CaO, del catalizador de Ni y del sólido de Cu (ambos metales en estado reducido provenientes de la etapa anterior). Esta etapa es análoga a la etapa de reformado-carbonatación de la figura 1.11 con la salvedad de que ocurre en un reactor de lecho fijo y que por tanto va a operar a presión elevada (15-20 bar), reduciendo el consumo posterior de compresión de H<sub>2</sub> o haciéndolo incluso innecesario. Los materiales de Cu y Ni permanecen inalterados en esta etapa A. En la siguiente de las etapas del proceso (etapa B de la figura 1.12) se alimenta aire diluido a presión en el reactor para que tenga lugar la oxidación del material de Cu presente en el sistema (reacción 1.4). Puesto que la oxidación del Cu es fuertemente exotérmica, es importante controlar la temperatura en esta etapa para evitar una posible degradación del material, posibles reacciones secundarias del Cu y evitar una descomposición prematura del CaCO<sub>3</sub> presente en el lecho, que supondría una pérdida de CO<sub>2</sub> con el gas de salida de esta etapa B. El control de temperatura en esta etapa se lleva a cabo limitando la temperatura y la concentración de O<sub>2</sub> en el gas alimentado a esta etapa B del proceso a valores de 150-300°C y 3-4 %vol. de O<sub>2</sub>, respectivamente.



La última de las etapas (etapa C de la figura 1.12) consiste en la calcinación del CaCO<sub>3</sub> formado en la etapa A gracias a la energía que aporta la reducción exotérmica del CuO formado en la etapa B. Para reducir el CuO se alimenta al reactor en esta etapa CH<sub>4</sub>, CO,



H<sub>2</sub> o mezclas de ellos (reacciones 1.5, 1.6 y 1.7). Es importante controlar el ratio Cu/CaO en el proceso para asegurar que la etapa C es térmicamente neutra, y que por tanto la energía liberada en la reducción del CuO en la etapa C es la necesaria para calcinar el CaCO<sub>3</sub> que formado en la etapa A. Esta última etapa C opera a presión atmosférica con el objetivo de evitar temperaturas muy altas de calcinación.



Existen básicamente dos configuraciones de proceso posibles para este proceso de producción de H<sub>2</sub> basado en la combinación de los ciclos de CaO/CaCO<sub>3</sub> y Cu/CuO:

(1) Producción combinada de H<sub>2</sub> y electricidad. La corriente concentrada en H<sub>2</sub> obtenida en la etapa A del proceso se somete a una etapa de purificación para eliminar impurezas (CH<sub>4</sub> no convertido, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>) y obtener así una corriente de H<sub>2</sub> puro a presión, que constituye uno de los productos del proceso. Al mismo tiempo, el gas generado en la etapa B de oxidación del Cu, que se encuentra a presión y temperatura elevada, se aprovecha para producir electricidad al expandirlo en una turbina de gas. Por último, la energía recuperada del enfriamiento de las corrientes a alta temperatura disponibles en el proceso (gas de la etapa A y C) se aprovecha para generar el vapor sobrecalentado a presión que se necesita, principalmente, en la etapa A del proceso de producción de H<sub>2</sub> de la figura 1.12.

(2) Producción exclusiva de electricidad, empleando la corriente de H<sub>2</sub> obtenida en la etapa A del proceso como combustible en la cámara de combustión de la turbina de gas de un ciclo combinado. En este caso, el aire comprimido en la etapa B del proceso proviene de una fracción del aire a la salida del compresor de la turbina de gas del ciclo combinado, mientras que el vapor necesario en el proceso de producción de H<sub>2</sub> es extraído del ciclo de vapor de dicho ciclo combinado. Por tanto, es necesario ajustar las condiciones de las distintas etapas del proceso de producción de H<sub>2</sub> de la figura 1.12 con las condiciones de operación del ciclo combinado, para conseguir así una integración de ambos sistemas.

En la sección 3.3.2 de la memoria, se analizan con más detalle estas dos configuraciones posibles de producción de H<sub>2</sub> y/o electricidad, estudiando las condiciones de operación más adecuadas en cada caso desde el punto de vista de rendimiento a H<sub>2</sub>, emisiones de CO<sub>2</sub> y/o consumo de energía.

#### 1.4. Trabajo realizado y aportaciones del doctorando

Esta Tesis Doctoral se basa en el trabajo incluido en el compendio de las siguientes 8 publicaciones, que han sido referidas en números romanos a lo largo del texto:

- I. Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Abanades, J.C. Integration of a Ca looping system for CO<sub>2</sub> capture in existing power plants. *AIChE Journal*. 2011, 57 (9), 2599-2607.
- II. Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Rodríguez, N., Abanades, J.C. Conceptual design of a three fluidised bed beds combustion system capturing CO<sub>2</sub> with CaO. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2011, 5, 498-504.
- III. Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R., Arias, B., Abanades, J.C. Kinetics of calcination of partially carbonated particles in a Ca-looping system for CO<sub>2</sub> capture. *Energy & Fuels*. 2012, 26, 1432-1440.
- IV. Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R., Arias, B., Abanades, J.C. Modelling the continuous calcination of CaCO<sub>3</sub> in a Ca-looping system. *Chemical Engineering Journal*. 2013, 215-216, 174-181.
- V. Martínez, I., Romano, M.C., Chiesa, P., Grasa, G., Murillo, R. Hydrogen production through Sorption Enhanced Steam Reforming of Natural Gas: Thermodynamic plant assessment. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013, 38 (35): 15180-15199
- VI. Martínez, I., Romano, M.C., Fernández, J.R., Chiesa, P., Murillo, R., Abanades, J.C. Process design of a hydrogen production plant from natural gas with CO<sub>2</sub> capture based on a novel Ca/Cu chemical loop. *Applied Energy*. 2014, 114, 192-208.
- VII. Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Fernández, J.R., Abanades, J.C. Integrated combined cycle from natural gas with CO<sub>2</sub> capture using a Ca-Cu chemical loop. *AIChE Journal*. 2013, 59 (8): 2780-2794.
- VIII. García-Lario, A.L., Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Fernández, J.R., Abanades, J.C. Reduction kinetics of a high load Cu-based pellet suitable for Ca/Cu chemical loops. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, 52 (4): 1481-1490.

Mi contribución como autora en los trabajos I, II, III, IV, V, VI y VII ha consistido en el desarrollo de los modelos y/o realización de los experimentos para el trabajo III, análisis de

resultados y redacción de los artículos. En la publicación VIII se participó en la campaña experimental, y en la redacción del artículo. El trabajo para las publicaciones V y VI se realizó durante una estancia de 3 meses en el Departamento de Energía del Politécnico de Milán.

Todo el trabajo incluido en esta Tesis Doctoral ha sido contribución a los siguientes proyectos de investigación (ordenados de más a menos reciente):

- Producción de hidrógeno con captura de CO<sub>2</sub> mediante nuevos ciclos de reformado Ca-Cu, del Ministerio de Economía y Competitividad (Referencia: **ENE2012-37936-C02-01**). Investigadores responsables: Ramón Murillo Villuendas y Juan Carlos Abanades (Fecha de inicio: Enero 2013)
- Producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos ligeros con captura in situ de CO<sub>2</sub>, del Ministerio de Ciencia e Innovación (Referencia: **ENE2009-11353**). Investigador responsable: Ramón Murillo Villuendas (Duración: Enero 2010-Diciembre 2012)
- Development of postcombustion CO<sub>2</sub> capture with CaO in a large testing facility” (**CaOling**), del 7º Programa Marco (CSIC, Endesa Generación S.A., Grupo Hunosa, Foster Wheeler Energía, Lappeenranta University of Technology (Finlandia), Imperial College of London (Reino Unido), University of Stuttgart (Alemania), University of Ottawa (Canadá)). Investigador responsable: Juan Carlos Abanades (Duración: Enero 2010-Diciembre 2012)
- Escalado de los ciclos de carbonatación-calcinación para captura de CO<sub>2</sub> en la escala de 1 MW, de la Agrupación Interés Económico Endesa-HUNOSA-CSIC. Investigador responsable: Juan Carlos Abanades (Duración: Diciembre 2008-Enero 2010)

Además, a lo largo de la presente Tesis Doctoral han surgido las siguientes comunicaciones a congresos (ordenadas también de más a menos reciente):

1. Martínez, I., Romano, M.C., Chiesa, P., Grasa, G., Murillo, R. Producción de hidrógeno mediante reformado mejorado de gas natural con vapor. XII Reunión del Grupo Español del Carbón, Madrid (España), Octubre 2013.

2. Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Fernández, J.R., Abanades, J.C. Process design of a hydrogen production process for power generation based on a Ca-Cu chemical loop. 11<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Technologies (GHGT-11), Kioto (Japón), Noviembre 2012.
3. Romano, M.C., Martínez, I., Murillo, R., Arstad, B., Blom, R., Ozcan, D.C., Ahn, H., Brandani, S. Process simulation of Ca-looping processes: review and guidelines. 11<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Technologies (GHGT-11), Kioto (Japón), Noviembre 2012.
4. Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Abanades, J.C. Optimización energética del proceso de reformado de metano con captura in situ de CO<sub>2</sub>. XI Reunión del Grupo Español del Carbón, Badajoz (España), Octubre 2011.
5. Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R., Abanades, J.C. Modelling the continuous calcination of CaCO<sub>3</sub> under CFB oxy-fuel conditions. 1<sup>st</sup> Oxy-fuel CFBC Workshop, Ottawa (Canadá), Junio 2011.
6. Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R., Abanades, J.C. Thermal optimisation of a sorption enhanced reforming plant. 6<sup>th</sup> Trondheim Conference on Capture, Transport and Storage, Trondheim (Noruega), Junio 2011.
7. Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R., Abanades, J.C. Development of a reactor model for an oxy-fuel combustion calciner applied to Ca-looping systems. 5<sup>th</sup> International Conference on Clean Coal Technologies, Zaragoza (España), Mayo 2011.
8. Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Abanades, J.C. Integration of a Ca-looping system for CO<sub>2</sub> capture in an existing power plant. 10<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Technologies (GHGT-10), Amsterdam (Holanda), Septiembre 2010.
9. Abanades, J.C., Murillo, R., Fernández, J.R., Grasa, G., Martínez, I. Hydrogen production from natural gas with CO<sub>2</sub> capture by combining Ca and Cu chemical loops. 2<sup>nd</sup> Meeting of the High Temperature Solid Looping Cycles Network of the IEA-GHG R&D Programme, Alkmaar (Holanda), Septiembre 2010.
10. Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Abanades, J.C. Energy integration of a CO<sub>2</sub> capture system in existing power plants. SPEIC10: Towards Sustainable Combustion, Tenerife (España), Junio 2010.
11. Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Abanades, J.C. Integración energética de una planta de captura de CO<sub>2</sub> con CaO en una central térmica existente. X Reunión del Grupo Español del Carbón, Gerona (España), Mayo 2010.

12. Murillo, R., Grasa, G., Martínez, I., Rodríguez, N., Abanades, J.C. Conceptual design of a three beds combustion system for capturing CO<sub>2</sub> with CaO. 5<sup>th</sup> Trondheim Conference on Capture, Transport and Storage, Trondheim (Noruega), Junio 2009.
13. Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Abanades, J.C. Simulation and integration of a carbonate looping system for CO<sub>2</sub> capture in existing power stations. 4<sup>th</sup> International Conference on Clean Coal Technologies, Dresden (Alemania), Mayo 2009.

Finalmente destacar que los siguientes artículos también han sido publicados a lo largo del periodo de realización de la presente Tesis Doctoral, aunque no forman parte de esta memoria ya que el contenido queda fuera del objetivo de la misma, o superponen parcialmente el trabajo incluido en los trabajos anteriormente citados:

- Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Fernández, J.R., Abanades, J.C. Design of a hydrogen production process for power generation based on a Ca-Cu chemical loop. *Energy Procedia*, 2013, 37, 626-634.
- Romano, M.C., Martínez, I., Murillo, R., Arstad, B., Blom, R., Ozcan, D.C., Ahn, H., Brandani, S. Process simulation of Ca-looping processes: review and guidelines. *Energy Procedia*, 2013, 37, 142-150.
- Martínez, I., Grasa, G., Murillo, R., Arias, B., Abanades, J.C. 2011. Evaluation of CO<sub>2</sub> carrying capacity of reactivated CaO by hydration. *Energy & Fuels*, 25, 1294-1301.
- Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Abanades, J.C. 2011. Integration of a Ca-looping system for CO<sub>2</sub> capture in an existing power plant. *Energy Procedia*, 4, 1699-1706.
- Rodríguez, N., Murillo, R., Alonso, M., Martínez, I., Abanades, J.C., Grasa, G. 2011. Analysis of a process for capturing the CO<sub>2</sub> resulting from the pre-calcination of limestone in a cement plant. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 2126-2132.
- Abanades, J.C., Murillo, R., Fernández, J.R., Grasa, G., Martínez, I. 2010. A new CO<sub>2</sub> capture process for hydrogen production combining Ca and Cu chemical loops. *Environmental Science and Technology*, 44 (17), 6901-6904.



## 2. Metodología

Como ya se ha descrito a lo largo de la Introducción, los procesos productivos objeto de estudio en esta Tesis Doctoral en los que se ha estudiado la implantación de un sistema de captura de CO<sub>2</sub> mediante los ciclos de carbonatación/calcinación con CaO son:

- Centrales térmicas de carbón existentes y/o de nueva construcción para producción de electricidad (aplicación del proceso de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión)
- Plantas de reformado de gas natural con vapor para producción de hidrógeno y/o de electricidad (aplicación del proceso de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión)

En ambos tipos de procesos se ha contribuido, en mayor o menor medida, en 3 niveles de trabajo diferentes dependiendo de las necesidades y lagunas de conocimiento que era necesario cubrir de acuerdo con el trabajo publicado en la literatura en el momento de realización del presente trabajo.

A **nivel de proceso**, se han desarrollado modelos de simulación de plantas de tamaño real para los procesos productivos citados empleando Aspen Hysys como plataforma de simulación. Generalmente en los modelos de simulación desarrollados en esta Tesis Doctoral, se ha hecho uso de las unidades de operación o equipos de los que dispone Aspen Hysys (reactores, intercambiadores de calor, etapas de expansión y compresión, mezcladores, separadores de fases/componentes/corrientes...) para construir de la manera más rigurosa posible la estructura básica del diagrama de flujo de cada uno de los procesos estudiados. De forma excepcional (en aquellos trabajos en los que se especifica en la memoria) se ha desarrollado un modelo de reactor que se ha integrado en el diagrama de flujo del proceso estudiado mediante una herramienta de Aspen Hysys denominada '*User Unit Operation*', en la que se introduce el código en Visual Basic correspondiente a la secuencia de cálculo de dicho reactor añadiendo así un mayor realismo al modelo de simulación. Debido a las limitaciones de Aspen Hysys para la operación con materiales sólidos, fue necesario definir un compuesto 'hipotético' para cada uno de los sólidos involucrados en los procesos analizados. Estos compuestos 'hipotéticos' son compuestos que tienen las mismas propiedades del sólido en cuestión (peso molecular, densidad, entalpía de formación/combustión, calor específico), y que se definieron con el objetivo de poder manejar las reacciones gas/sólido que tienen lugar. Todas las propiedades de los



sólidos involucradas se han tomado del libro '*Chemical Engineers' Handbook, 5th Edition*' de R.H. Perry y C.H. Chilton (1973).

Estos modelos de simulación desarrollados para los distintos procesos productivos permiten resolver los balances de materia y energía en estado estacionario para calcular las dimensiones de los reactores o la circulación de sólido necesaria para cerrar convenientemente estos balances. En la mayoría de los trabajos de simulación a nivel de proceso desarrollados en esta Tesis Doctoral, se han modificado diversos parámetros de operación del sistema de captura de CO<sub>2</sub> para determinar su influencia en el rendimiento global (eléctrico o de producción de hidrógeno), y llevar a cabo una optimización del funcionamiento del proceso productivo simulado. Debido al escaso desarrollo tecnológico de los procesos de producción de hidrógeno a partir de gas natural con captura de CO<sub>2</sub> con CaO estudiados en esta Tesis Doctoral, la mayoría del trabajo desarrollado en esta aplicación en pre-combustión se centra principalmente en el diseño preliminar a nivel de proceso de distintas plantas de producción de hidrógeno y/o electricidad.

A **nivel de unidades de operación**, se han elaborado modelos de reactor para las principales unidades involucradas en las distintas configuraciones estudiadas del proceso de captura de CO<sub>2</sub> con CaO. Concretamente, se ha desarrollado un modelo de reactor de carbonatación y un modelo de reactor de calcinación que se han empleado en la aplicación en post-combustión de este proceso de captura de CO<sub>2</sub>. Los modelos de reactor se han basado en sencillas hipótesis fluidodinámicas y de reacción ya que estos modelos han formado parte de un modelo de simulación más complejo, en el cual el objetivo era estudiar el funcionamiento del proceso a escala global. Para el caso del modelo de carbonatación, el código en Visual Basic implementado en el diagrama de flujo desarrollado en Aspen Hysys se incluye en el Apéndice 1 de esta Tesis Doctoral. En lo que respecta al modelo de calcinación, no se ha integrado en ninguno de los diagramas de flujo a nivel de proceso desarrollados. Sin embargo, las predicciones de dicho modelo de calcinación (en cuanto a conversión de calcinación y temperatura) sí que han sido empleadas como condiciones de operación en algunos de los modelos de simulación a nivel de proceso.

A **nivel de partícula**, se ha estudiado la cinética de la reacción de calcinación del CaCO<sub>3</sub> y la cinética de reducción del material de Cu involucrada en uno de los procesos de

producción de hidrógeno estudiados. En ambos casos la cinética se ha obtenido experimentalmente mediante análisis termogravimétrico, siguiendo un procedimiento experimental específico en cada caso. A continuación se describe la termobalanza empleada en cada caso, el procedimiento experimental seguido y las técnicas analíticas empleadas para la caracterización de las calizas y el sólido de cobre empleados y conocer así sus propiedades químicas y texturales.

#### Determinación de la cinética de calcinación de las calizas

La determinación de la cinética de calcinación de partículas de  $\text{CaCO}_3$  que han experimentado múltiples ciclos de calcinación/carbonatación resulta esencial en el desarrollo del modelo de reactor de calcinación para reducir el consumo de energía en este reactor. La termobalanza empleada para realizar los experimentos opera a presión atmosférica y fue diseñada especialmente para llevar a cabo estudios de reactividad en múltiples ciclos de carbonatación/calcinación. La termobalanza consiste en una microbalanza o cabeza situada en la parte superior (CI Electronics Ltd.), un reactor de cuarzo, un horno con dos zonas de calentamiento independientes mediante resistencias eléctricas, y un sistema de medición y control de la temperatura de los hornos y del termopar situado dentro del reactor de cuarzo (prácticamente al lado de la cestilla donde se encuentra la muestra). Los datos de temperatura de los hornos y de la muestra así como el peso de la muestra se registran en continuo en un ordenador.

El caudal y la composición de la mezcla de gas reaccionante ( $\text{CO}_2$  ó  $\text{CO}_2/\text{aire}$ ) se regula mediante controladores de flujo y se alimenta al reactor de cuarzo desde la parte inferior. El gas en su recorrido ascendente hacia la cestilla se calienta hasta alcanzar la temperatura del horno en el que se encuentra situada la cestilla. Una vez alcanza la muestra y tiene lugar la reacción de carbonatación o de calcinación, el gas abandona el reactor de cuarzo por una salida lateral situada en la parte superior. Para evitar que el mecanismo de la cabeza de la termobalanza quede expuesto a la atmósfera de reacción y prevenir así la corrosión de las partes electrónicas de la cabeza, se hace circular un flujo de nitrógeno constante en la cabeza de la termobalanza que evitaría que los gases de reacción alcanzaran la cabeza.

La muestra sólida se coloca en una cestilla suspendida en una varilla conectada a la cabeza de la termobalanza y colocada en una posición fija en el interior del reactor de cuarzo. Esta termobalanza tiene la característica especial de contar con dos zonas de calentamiento en el horno capaces de operar a distinta temperatura. El horno se desplaza gracias a un pistón neumático y a unas electroválvulas, de manera que la posición del horno cambia con respecto de la muestra, que verá modificada su temperatura entre la de calcinación y la de carbonatación. El cambio en la posición de los hornos se sincroniza con el cambio de la mezcla de gas introducida al reactor para conseguir trabajar con la composición deseada en cada etapa.

El análisis termogravimétrico de las calizas estudiadas consistió en realizar 10 ciclos de calcinación/carbonatación con cada una de ellas, con una duración aproximada de ciclo de 12 min (4 min para la calcinación y 8 min para la carbonatación). Se realizaron análisis preliminares en la termobalanza para determinar aquellas condiciones de caudal de gas y de cantidad de muestra para las cuales se trabaja en ausencia de resistencia externa a la difusión del gas en la muestra. Se determinó que trabajando con aproximadamente 2 mg de muestra y un caudal total de 4 l<sub>N</sub>/h se trabajaba en ausencia de dicha resistencia externa. El calentamiento inicial de la muestra hasta la temperatura de calcinación se llevó a cabo en 100 %vol. de CO<sub>2</sub> para evitar una descomposición del CaCO<sub>3</sub> durante el calentamiento. Una vez alcanzada la temperatura de calcinación, se modificó la composición del gas reaccionante hasta conseguir la concentración de CO<sub>2</sub> deseada (de 0 a 100 %vol. de CO<sub>2</sub> en aire). La temperatura de calcinación se estudió para distintos valores en un rango de 820 a 910°C. La carbonatación se llevó a cabo a una temperatura lo más cercana posible a la de calcinación (820-840°C) siempre en 100 %vol. de CO<sub>2</sub>, para minimizar la descomposición de CaCO<sub>3</sub> durante el calentamiento hasta la temperatura de calcinación. Se realizaron experimentos sin muestra (con la cestilla vacía) para determinar posibles influencias en el peso de la cestilla al cambiar la densidad del gas debido a su calentamiento a su paso por el reactor. Además, al final de cada experimento se pesó la muestra en una balanza para poder corroborar la conversión calculada a partir de dicho peso con la calculada a partir de los resultados obtenidos en la termobalanza. Se comprobó que ambos valores de conversión eran muy similares en todos los casos.

En el estudio cinético se realizaron los experimentos con dos calizas (Imeco y Piasek, denominadas A y B en el trabajo correspondiente) cuya composición y características estructurales eran similares. Para la caliza A se emplearon cuatro tamaños de partícula diferentes: 75-125, 125-300, 300-600 y 600-800  $\mu\text{m}$ , y para la caliza B únicamente el tamaño de 75-125  $\mu\text{m}$ . Ambas calizas se caracterizaron mediante las siguientes técnicas analíticas, todas ellas disponibles en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica (ICB) del CSIC:

- **Espectroscopia de Emisión Atómica por acoplamiento inductivo de plasma (ICP-OES)** para determinar la composición de las cenizas de ambas calizas.
- **Porosimetría de mercurio** para determinar el volumen de poros y la distribución de tamaño para los macro y mesoporos (de  $10^5$  hasta 3.5 nm de diámetro).
- **Adsorción de  $\text{N}_2$**  para determinar su isoterma y la superficie específica o el área superficial de ambas calizas mediante el método o ecuación BET (Brunauer, Emmett y Teller).
- **Microscopía electrónica de barrido (SEM)** para obtener imágenes de la morfología de ambas calizas. Esta técnica se aplicó para la caliza A parcialmente calcinada con el fin de corroborar las observaciones obtenidas del análisis termogravimétrico acerca de una reacción homogénea en toda la superficie de la partícula.

#### *Determinación de la cinética de reducción del material de cobre*

La determinación de la cinética de reducción es imprescindible para el diseño del proceso de producción de hidrógeno basado en los ciclos de  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  y  $\text{Cu}/\text{CuO}$ , cuya principal novedad es la calcinación del  $\text{CaCO}_3$  mediante la reducción exotérmica de  $\text{CuO}$ . El equipo experimental empleado consiste en una termobalanza CI Electronics Ltd., un sistema de alimentación de gases y un sistema de recogida de datos de temperatura del horno y peso de la muestra. La termobalanza empleada opera a presión atmosférica, y consiste en una microbalanza o cabeza, un reactor de cuarzo, un horno eléctrico y un sistema de medición y control de la temperatura en el interior del horno.

El horno puede llegar a operar a temperaturas de hasta  $1000^\circ\text{C}$  y se calienta mediante resistencias eléctricas. Contiene un termopar en su interior conectado a un sistema de

control de temperatura, que permite medir y controlar en todo momento la velocidad de calentamiento del horno y la temperatura del mismo, que en definitiva, va a ser la de la muestra. En el interior del horno se encuentra el reactor de cuarzo que consiste en dos tubos de cuarzo concéntricos de diferente diámetro. La mezcla de gas reaccionante se alimenta por la parte superior del reactor de cuarzo y desciende por la sección anular entre los dos tubos de cuarzo hasta llegar a la cestilla de platino que contiene la muestra, situada en el fondo del reactor. En su recorrido descendente por la sección anular del reactor, el gas se calienta hasta la temperatura del horno. Una vez en contacto con la muestra, el gas reacciona y abandona el reactor por la parte superior del tubo de cuarzo de menor diámetro. Análogamente a la termobalanza empleada para la determinación de la cinética de calcinación, se hace circular un flujo constante de nitrógeno en la cabeza de la termobalanza para evitar que las partes electrónicas queden expuestas al gas reaccionante y prevenir así la corrosión de las mismas.

El análisis termogravimétrico del material de cobre preparado para la determinación de la cinética de reducción consistió en realizar sucesivos ciclos de reducción/oxidación para asegurar la reproducibilidad de los datos obtenidos con los ciclos. Cada ciclo consistió en un periodo de reducción (5 min) a la temperatura y concentración deseadas, un periodo de purga de 1 min de duración con nitrógeno para limpiar el reactor y evitar el contacto de los gases alimentados en la reducción con los de la oxidación, y finalmente un periodo de oxidación (5 min) a la misma temperatura que la reducción en una atmósfera de 10 %vol. de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>. El calentamiento inicial de la muestra hasta la temperatura de reducción se llevó a cabo en N<sub>2</sub> para evitar una descomposición prematura del CuO durante el calentamiento.

Los experimentos se realizaron para el material tanto en forma de polvo (diámetro de partícula de 200-400 μm) como en forma de pellet (2.5 mm de diámetro y 2 mm de altura). Se realizaron análisis preliminares para determinar aquellas condiciones de caudal de gas y de cantidad de muestra en la cestilla para las cuales se trabajaba en ausencia de resistencia externa o resistencia entre las partículas a la difusión del gas en la muestra. Se determinó que operando con aproximadamente 6.5 mg de sólido en polvo ó 50 mg para el caso del pellet (que se corresponde con el peso aproximado de un único pellet), era necesario un

caudal de 17 l<sub>N</sub>/h de caudal total de gas para asegurar que se trabaja en ausencia de dicha resistencia externa.

La cinética de reducción se estudió modificando la temperatura entre 550 y 850°C empleando CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> y mezclas de CO/H<sub>2</sub> como gas reaccionante. La concentración del gas reductor o mezcla de gases reductores se modificó de 0 a 50 %vol. en N<sub>2</sub>. Para los experimentos de reducción empleando CH<sub>4</sub>, se alimentó un 20 % de H<sub>2</sub>O a la mezcla de gas reaccionante para evitar la deposición de carbono sobre el material y evitar así una modificación de los pesos de muestra obtenidos. Cuando se empleó CO como gas reaccionante, se introdujo la misma cantidad de CO<sub>2</sub> que de CO para evitar la deposición de carbono mediante la reacción de Boudouard.

En la termobalanza también se realizaron experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) para determinar la cantidad de CuO y CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> presente en el material. Estos experimentos se realizaron con un caudal de gas de 17 l<sub>N</sub>/h empleando un 10 %vol. de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 800°C.

Finalmente, en la termobalanza descrita se realizaron experimentos para medir la estabilidad química del material llevando a cabo 100 ciclos de reducción/oxidación a 850°C (reducción con 50 %vol. de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, y oxidación con un 15 %vol. de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>). Se comprobó que la capacidad de transporte de O<sub>2</sub> del material se mantenía estable con los ciclos, obteniéndose conversión completa en cada ciclo de reducción/oxidación.

Además de los experimentos realizados en la termobalanza, el material de cobre preparado (CuO sobre  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se caracterizó mediante las siguientes técnicas analíticas (algunas comunes a las descritas para las calizas), también disponibles en el Servicio de Análisis del ICB-CSIC:

- **Porosimetría de mercurio** para determinar el volumen de poros y la distribución de tamaño para los macro y mesoporos (de 10<sup>5</sup> hasta 3.5 nm de diámetro).
- **Adsorción de N<sub>2</sub>** para determinar la superficie específica o el área superficial de ambas calizas mediante el método o ecuación BET (Brunauer, Emmett y Teller).

- **Picnometría de He** para determinar la densidad real del sólido midiendo la cantidad de helio desplazada por la muestra.
- **Difracción de rayos X (XRD)** para la determinación de la presencia de especies químicas cristalinas en la muestra. Esta técnica se empleó para comprobar la existencia de CuO y CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en la muestra calcinada a distintas temperaturas (desde 875 a 950°C) tras las sucesivas etapas de impregnación, y corroborar así los resultados obtenidos mediante reducción a temperatura programada.
- **Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)** para determinar la morfología de las partículas y la distribución del Cu y Al a lo largo de todas las partículas.
- **Reducción a temperatura programada (TPR)** para determinar la presencia y cuantificar el contenido de determinados compuestos en el material. La reducción se lleva a cabo en una atmósfera de 10 %vol. de H<sub>2</sub> en Ar calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de 10°C/min. Midiendo el consumo de H<sub>2</sub> en el calentamiento se calculó el contenido de CuO y CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> presentes en la muestra, que se reducen en presencia de H<sub>2</sub>. La presencia de pérdida de peso de la muestra a una temperatura en torno a 170-300°C indica la presencia de CuO en la muestra, y en el caso de que el sólido contenga CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se observaría una pérdida de peso a una mayor temperatura de 350-450°C.

## 3. Memoria

### 3.1. Justificación del trabajo, objetivos y plan de trabajo

Cualquier sistema de captura de CO<sub>2</sub> (ya sea mediante reacción con CaO como cualquiera de las tecnologías descritas en la sección 1.2.1) requiere grandes cantidades de energía para su funcionamiento. Dicho consumo energético repercute directamente en el balance de energía del proceso a nivel global que verá afectada su producción eléctrica y/o de calor, o bien su eficiencia de producción de hidrógeno, cemento o cualquiera que sea el producto final del proceso. El principal reto al que se enfrenta la CAC consiste en alcanzar altos niveles de integración entre el proceso industrial objeto de captura de CO<sub>2</sub> y el sistema de captura de CO<sub>2</sub> propiamente dicho, con el fin de reducir al mínimo el consumo energético derivado de la captura de CO<sub>2</sub>, mejorar la eficiencia energética global del proceso, y reducir tanto el impacto ambiental como los costes productivos. Como se ha comentado anteriormente, la tecnología de carbonatación/calcinación cuenta con la principal ventaja de que prácticamente toda la energía introducida en el calcinador se recupera fundamentalmente en la etapa de carbonatación y en forma de corrientes gaseosas y sólidas a alta temperatura. Por ello, esta tecnología representa una de las opciones de captura de CO<sub>2</sub> con mayor potencial de integración energética y de reducción de la penalización energética con respecto del proceso sin captura de CO<sub>2</sub>.

En este contexto se enmarca esta Tesis Doctoral, cuyo objetivo general ha sido **analizar diversos procesos de conversión de energía (a electricidad, calor y/o hidrógeno) que integran un sistema de captura de CO<sub>2</sub> basado en la reacción de carbonatación del CaO con el CO<sub>2</sub>, para conseguir una integración entre ambos sistemas que, bajo unas condiciones de operación razonables, reduzca al mínimo la penalización energética derivada de la captura de CO<sub>2</sub>.** En concreto, se estudiaron las aplicaciones de este proceso de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión, que consisten básicamente en CT de carbón para producción de electricidad, y de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión, basadas en producción de hidrógeno y/o electricidad a partir de gas natural. Dada la diferente naturaleza de estos procesos objeto de estudio, las diferentes condiciones de operación y diferentes características de los productos obtenidos en cada caso, se ha considerado oportuno dividir la presente memoria en dos grandes bloques. La primera parte (sección 3.2) dedicada a CT de carbón engloba el trabajo de las publicaciones I, II, III y IV, y la



segunda parte (sección 3.3) dedicada a los procesos de producción de hidrógeno mediante reformado de gas natural con vapor que abarca el trabajo realizado en las publicaciones V, VI, VII y VIII.

El rendimiento eléctrico global que resulta de integrar un sistema de captura de CO<sub>2</sub> en una CT de carbón existente para eliminar el CO<sub>2</sub> del gas de combustión depende de la eficacia con la que se recupera la energía introducida al sistema de captura, es decir, del rendimiento que se obtenga de dicha energía recuperada. Por ello, el primer objetivo de este trabajo fue evaluar este potencial de integración energética y cuantificar el rendimiento obtenido al implementar esta tecnología de captura de CO<sub>2</sub> en una CT de carbón existente (**Publicación I**). En este trabajo se escogió el esquema básico de la tecnología de carbonatación/calcinación mostrado en la figura 1.8 anterior, y se llevó a cabo un análisis de la influencia de las condiciones de operación del sistema de captura de CO<sub>2</sub> (principalmente del efecto de los valores de  $F_0$  y  $F_{Ca}$ ) en el rendimiento global del proceso, constituido por la CT existente y la nueva CT de oxi-combustión.

Para el caso de una CT de carbón de nueva construcción, existe la posibilidad de plantear una configuración de proceso mucho más integrada entre la caldera y el sistema de captura de CO<sub>2</sub> que permite reducir el consumo de energía y obtener mejores eficiencias de producción eléctrica que para el caso de una CT existente. Con el fin de analizar este hecho, se estudió el nuevo concepto de CT de carbón integrado con un sistema de captura de CO<sub>2</sub> con CaO mostrado en la figura 1.10 (**Publicación II**). Se elaboró un modelo de simulación completo del proceso y se propuso una posible integración de los flujos de energía disponibles en el proceso con un ciclo de vapor supercrítico para producir electricidad. A partir de ese modelo, se estudió detalladamente el balance de energía del proceso y se estimó el rendimiento global de producción eléctrica obtenido de esta nueva configuración.

A pesar de la eficiente recuperación de energía en el proceso de carbonatación/calcinación, uno de los objetivos prioritarios en este proceso es conseguir calcinar el CaCO<sub>3</sub> formado a la menor temperatura posible para reducir el consumo de energía en el calcinador, y minimizar problemas derivados de la fusión de cenizas y/o de la desactivación del sorbente. A pesar de este interés, la mayoría de los trabajos publicados en la literatura en el

momento en que se comenzó esta Tesis Doctoral se habían dedicado al diseño y estudio del carbonatador, así como al estudio de la reacción de carbonatación y al análisis del efecto de determinados compuestos presentes en dicho reactor, como vapor de agua ó  $\text{SO}_2$ . Mientras tanto, el calcinador de este proceso de captura de  $\text{CO}_2$  apenas había recibido atención, y generalmente se consideraban unas condiciones de operación suficientemente favorables como para asumir la calcinación completa del  $\text{CaCO}_3$ . Por ello, en este trabajo se llevó a cabo la realización de una primera aproximación al modelado de un calcinador de LFC de un sistema de carbonatación/calcinación para capturar  $\text{CO}_2$  con  $\text{CaO}$ , con el objetivo de determinar las condiciones de operación que permiten alcanzar eficacias de calcinación elevadas a temperaturas moderadas y tiempos de residencia razonables para este tipo de reactor. Para dar validez al modelo, resulta imprescindible contar con un modelo cinético de calcinación capaz de predecir los resultados obtenidos en las condiciones típicas de alta concentración de  $\text{CO}_2$ , alta temperatura y con partículas de  $\text{CaCO}_3$  que han experimentado múltiples ciclos de carbonatación/calcinación, presentes en el reactor de calcinación de este sistema de captura de  $\text{CO}_2$ . Por ello, como parte de este trabajo, se llevó a cabo la determinación de un modelo cinético de calcinación capaz de predecir el comportamiento de partículas de  $\text{CaCO}_3$  en las condiciones típicas del reactor de calcinación (**Publicación III**), que se incorporó en el modelo desarrollado para el reactor de calcinación (**Publicación IV**).

En el segundo bloque de la memoria (sección 3.3) se analizan dos procesos de producción de hidrógeno y/o electricidad basados en el reformado de gas natural con vapor que incluyen captura de  $\text{CO}_2$  con  $\text{CaO}$ . Estos procesos han sido planteados con el principal objetivo de mejorar la eficiencia de producción de hidrógeno, disminuir la complejidad del proceso y reducir los costes de producción de hidrógeno con respecto de la tecnología actual más extendida de producción de hidrógeno: el reformado catalítico de gas natural con vapor, responsable de aproximadamente la mitad de la producción mundial de hidrógeno (Meerman et al., 2012). En lo que respecta al proceso de reformado de gas natural con vapor con captura *in situ* de  $\text{CO}_2$  con  $\text{CaO}$  descrito en la sección 1.3.3.1, se realizó un análisis completo de los balances de materia y energía de una planta de producción de hidrógeno basada en este proceso (**Publicación V**). A pesar de la existencia de numerosos estudios sobre sorbentes adecuados para este proceso y sobre experimentación a nivel de laboratorio que demuestra el concepto de reformado en presencia de  $\text{CaO}$ , apenas existían en la literatura trabajos dedicados a analizar y optimizar

el funcionamiento de una planta de producción de hidrógeno basada en esta tecnología con el fin de demostrar su validez a una mayor escala. Este trabajo se desarrolló con el fin de determinar un rango de condiciones de operación óptimo y comparar los resultados obtenidos con los de una planta convencional de producción de hidrógeno.

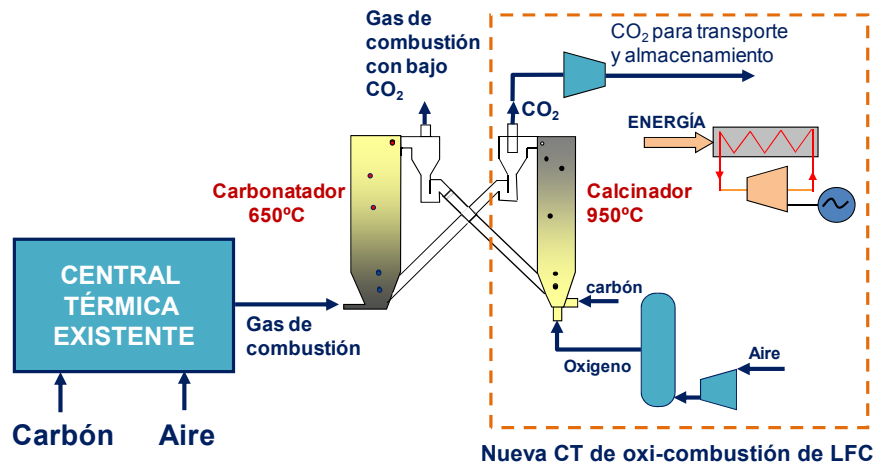
El segundo de los procesos analizados en la presente memoria (sección 3.3), basado en la combinación de los ciclos de CaO/CaCO<sub>3</sub> y Cu/CuO para la producción combinada de hidrógeno y electricidad, se plantea como una alternativa al proceso anterior de producción de hidrógeno que permite prescindir de la unidad de separación de aire. Se trata de un proceso descrito por primera vez en el año 2009 (Abanades and Murillo, 2009) cuyo esquema básico se ha explicado anteriormente en la sección 1.3.3.2. En el momento en que se realizaron los trabajos incluidos en esta memoria tan solo existían dos publicaciones que describían el diseño preliminar de una planta de producción de hidrógeno basada en este concepto (Abanades et al., 2010; Fernández et al., 2012c). Con el objetivo de investigar de una forma más detallada el diseño preliminar propuesto por Fernández et al. (2012c) y como parte del trabajo incluido en esta memoria (sección 3.3.2.1), se elaboró un modelo de simulación completo de una planta de producción de hidrógeno basada en el proceso mostrado en la figura 1.12, proponiendo por primera vez una integración energética detallada de los flujos de energía disponibles para producir el vapor necesario y aprovechar la energía disponible en el proceso para producir electricidad (**Publicación VI**). Como ya se ha comentado anteriormente en 1.3.3.2, existe otra configuración para este nuevo proceso basado en los ciclos de Ca/Cu, que consiste en emplear el hidrógeno generado como combustible en una turbina de gas de un ciclo combinado de gas natural (CCGN) con el fin de producir electricidad con bajas emisiones de CO<sub>2</sub>. Como parte de este trabajo, se propuso un primer diseño de una central de CCGN con captura de CO<sub>2</sub> integrada con el proceso mostrado en la figura 1.12 y se estudió la influencia de los principales parámetros de operación en el rendimiento eléctrico de dicha CT así como en las emisiones de CO<sub>2</sub> (**Publicación VII**). Con el objetivo de contextualizar los resultados obtenidos en esta nueva configuración de CCGN con bajas emisiones de CO<sub>2</sub>, se incluye en la sección 3.3.2.3 de esta memoria una comparativa con los principales trabajos publicados en la bibliografía sobre integración en un CCGN de otros procesos de producción de hidrógeno con captura de CO<sub>2</sub>.

Finalmente, se preparó y caracterizó un material de cobre adecuado para este proceso de producción de hidrógeno basado en los ciclos de Ca/Cu que cumple los principales requisitos necesarios para este proceso en lo que respecta a contenido en cobre, reactividad y estabilidad química y mecánica con los ciclos de oxidación/reducción (**Publicación VIII**). Además, puesto que la principal novedad de este proceso consiste en aportar la energía de calcinación mediante la reducción exotérmica de este material de cobre en una misma etapa (etapa C del proceso de la figura 1.12), resulta imprescindible comprobar el buen funcionamiento de este material en esta etapa clave del proceso. Por ello, se estudió la reducción del material a distintas temperaturas y concentraciones de gas reductor, y se determinó un modelo cinético para la reducción de este material en las condiciones de operación previstas en esta etapa de calcinación.

## **3.2. Análisis de procesos de captura de CO<sub>2</sub> mediante los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO aplicados a centrales de carbón**

### **3.2.1. Aplicación del proceso de captura de CO<sub>2</sub> con CaO a una CT existente de carbón**

Como se ha justificado anteriormente, la tecnología de captura de CO<sub>2</sub> basada en los ciclos de carbonatación/calcinación representa una de las opciones de captura de CO<sub>2</sub> con mayor potencial de integración energética en una CT existente de carbón y, por tanto, de reducción de la penalización energética con respecto del proceso sin captura de CO<sub>2</sub>. Con el principal objetivo de analizar dicha integración y de determinar aquellas condiciones de operación que minimizan la penalización energética, se desarrolló un modelo de simulación en Aspen Hysys para el esquema mostrado en la figura 3.1. En este esquema, la energía recuperada en el sistema de captura de CO<sub>2</sub> se introduce en la zona de alta presión de un ciclo de vapor supercrítico para producir potencia adicional. De esta forma, el calcinador del sistema de captura de CO<sub>2</sub> junto con el nuevo ciclo de potencia supercrítico puede considerarse como una nueva CT de oxi-combustión de carbón de LFC que permitiría repotenciar la CT existente, al mismo tiempo que se captura el CO<sub>2</sub> generado tanto en la CT existente como en el propio sistema de captura de CO<sub>2</sub>. Como consecuencia de este hecho, esta tecnología de captura de CO<sub>2</sub> resulta muy competitiva en cuanto al coste de CO<sub>2</sub> evitado en comparación a una CT de oxi-combustión del mismo tamaño que el calcinador del sistema de captura de CO<sub>2</sub> (Abanades et al., 2007). Este esquema representa una de las opciones más prometedoras para aplicación de la tecnología de carbonatación/calcinación en post-combustión a CT existentes de carbón, ya que la conexión de ambas CT se realiza mediante el carbonatador, en donde se alimenta el gas de combustión de la CT existente, por lo que dicha CT no ve alterado su funcionamiento.



**Figura 3.1.** Representación esquemática de la integración del sistema de captura de CO<sub>2</sub> basado en los ciclos de carbonatación/calcinación en una CT existente de carbón

### 3.2.1.1. Descripción del modelo de simulación desarrollado

Se consideró una CT existente de carbón subcrítica que genera 350 MW eléctricos con un 36 % de rendimiento eléctrico neto, calculado en base a la energía del carbón alimentado a la caldera de dicha CT ( $H_{\text{comb}}$ ) considerando el PCI del carbón. El gas de combustión generado en la caldera de combustión (446 kg/s y con un contenido en CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> en torno a 14.5 %vol. y 0.04 %vol., respectivamente) se alimenta a 180°C al carbonatador del sistema de captura de CO<sub>2</sub>, tras haber pasado por las distintas etapas de recuperación de energía y por la unidad de desulfuración de la CT existente.

El reactor de carbonatación opera a 650°C y a presión atmosférica para que la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el equilibrio sea lo suficientemente baja (0.012 atm según el equilibrio de la figura 1.9) como para permitir alcanzar eficacias de captura de CO<sub>2</sub> ( $E_c$ ) elevadas en este reactor. Se incluyó un modelo de reactor para el carbonatador que se desarrolló tomando como punto de partida el modelo publicado por Alonso y cols. (Alonso et al., 2009). Este modelo considera mezcla perfecta e instantánea para el sólido y flujo pistón para el gas, y considera la fase sólida compuesta por partículas con diferente conversión en función de su tiempo de residencia y del número de ciclos de carbonatación/calcinación que haya experimentado. Se consideró que las partículas de CaO reaccionan de acuerdo con el modelo cinético propuesto por Bathia y Perlmutter (Bhatia and Perlmutter, 1983), que contempla una primera etapa de reacción rápida controlada por la reacción química y una segunda etapa de reacción más lenta en la que predomina el control de la difusión del CO<sub>2</sub>

a través de la capa de  $\text{CaCO}_3$  formado. Concretamente, se utilizó una adaptación del modelo de Bathia y Perlmutter publicado por Grasa y cols. para partículas de  $\text{CaO}$  que han sido sometidas a múltiples ciclos de carbonatación/calcinación y que, por tanto, presentan unas propiedades estructurales típicas de partículas que han experimentado una reducción de su superficie específica al evolucionar hacia una estructura de poros más grandes (Grasa et al., 2009). Por último, debido a la distribución de tiempos de residencia y a la cinética de carbonatación, se consideró que las partículas de  $\text{CaO}$  podían no alcanzar su conversión máxima en el interior del carbonatador, afectando así a la actividad media o máxima conversión de las partículas de  $\text{CaO}$  ( $X_{\text{ave}}$ ) en este reactor (Rodríguez et al., 2010). Como consecuencia de este hecho, se define el grado de conversión  $f_{\text{carb}}$  alcanzado por las partículas de  $\text{CaO}$  en el carbonatador de acuerdo con la expresión 3.1 (asumiendo calcinación completa de las partículas de  $\text{CaCO}_3$  en el calcinador, tal y como se explica más adelante):

$$f_{\text{carb}} = \frac{X_{\text{carb}}}{X_{\text{ave}}} \quad (3.1)$$

siendo  $X_{\text{carb}}$  el contenido en  $\text{CaCO}_3$  de las partículas a la salida del carbonatador (en moles de  $\text{CaCO}_3$ /mol de  $\text{CaO}$  inicial).

El modelo de reactor desarrollado para el carbonatador se integró en el propio modelo de simulación en Aspen Hysys mediante un código en Visual Basic en una herramienta denominada '*User Unit Operation*', tal y como se explica en la sección 2 de 'Metodología'. Las variables independientes de este modelo son: el inventario de sólidos en el reactor y el aporte de sorbente fresco en el calcinador ( $F_0$ ). Una vez definidas estas variables, se modifica la circulación de sólidos desde el calcinador ( $F_{\text{Ca}}$ ) para conseguir alcanzar un valor determinado de eficacia de captura de  $\text{CO}_2$  en el carbonatador ( $E_c$ ). Las ecuaciones del modelo, así como la secuencia de cálculo seguida para la resolución de dicho modelo, no se incluyeron en la *Publicación I* correspondiente a este trabajo ya que quedaban fuera del objetivo de dicha publicación. Sin embargo, se incluyen en el Apéndice 1 de esta Tesis Doctoral tanto el código en Visual Basic con las ecuaciones empleadas como la metodología de cálculo seguida.

El reactor de calcinación se diseñó como un reactor adiabático que opera a  $950^\circ\text{C}$  y a presión atmosférica, en el que se alcanza la calcinación completa del  $\text{CaCO}_3$  que entra al

reactor proveniente del carbonatador ( $F_{Ca} \cdot X_{carb}$ ) y del aporte fresco de sorbente ( $F_0$ ). La energía necesaria en este reactor se aporta mediante la combustión con  $O_2$  de un carbón en el propio reactor de calcinación, considerando un 5 % de exceso de  $O_2$  con respecto del estequiométrico. El carbón considerado tiene un bajo contenido en azufre (0.6 % en masa) y un PCI de 25.27 MJ/kg. Para controlar la temperatura en el reactor de calcinación, se recircula una fracción de gas a la salida del calcinador tras ser enfriado hasta una temperatura en torno a 150°C, que se mezcla con la corriente de  $O_2$  puro hasta tener un 25-30 %vol. de  $O_2$  en la corriente gaseosa alimentada al calcinador. El gas a la salida del calcinador que no se recircula es enviado a la unidad de purificación y compresión de  $CO_2$  (CPU, acrónimo de *Compression and Purification Unit*) para su posterior transporte y almacenamiento.

A pesar del bajo contenido en azufre del carbón introducido como combustible en el calcinador y de la presencia de la unidad de desulfuración en la CT existente, se consideró un aporte de sorbente fresco en el sistema  $F_0$  introducido en el calcinador, necesario para reaccionar con el  $SO_2$  procedente de la combustión de carbón en el calcinador y con el  $SO_2$  del gas de combustión de la CT existente, así como para mantener la actividad del sorbente. Finalmente, se consideró que el 40 % de las cenizas del carbón alimentado al reactor de calcinación se pierden como cenizas volantes en este reactor, con un contenido del 5 % en masa de inquemados. En el calcinador también se incluyó una purga de sólidos con el objetivo de evitar la acumulación de cenizas,  $CaSO_4$  y  $CaO$  desactivado en el sistema.

El ciclo de vapor supercrítico que se tomó como referencia en este trabajo para integrar los flujos de energía disponibles en el sistema de captura de  $CO_2$  fue descrito por Romeo et al. (2008a) y es el que se muestra en la figura 3.2. En este ciclo de potencia supercrítico el vapor vivo (a 600°C y 280 bar) se expande en una turbina de vapor compuesta por dos cuerpos de alta presión, dos cuerpos de media y 5 cuerpos de baja con extracciones de vapor intermedias que se usan en los precalentadores de agua del ciclo. El rendimiento eléctrico de este ciclo de potencia es del 45 %, de acuerdo con las características de las principales corrientes que se muestran en la tabla 3.1.



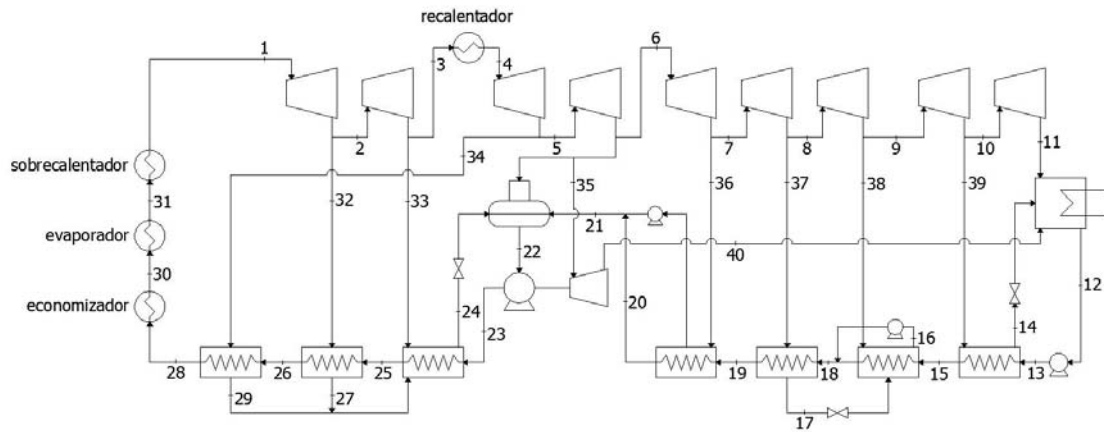


Figura 3.2. Diagrama del ciclo de potencia supercrítico tomado como referencia en este trabajo

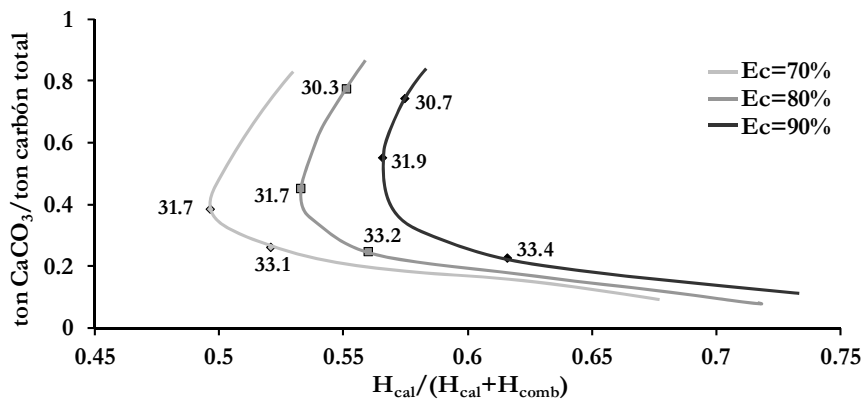
Tabla 3.1. Temperatura y presión de las principales corrientes del ciclo de potencia supercrítico de la figura 3.2.

| Corriente        | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 11    | 28  | 30  | 31  |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|
| Temperatura (°C) | 600 | 383 | 324 | 600 | 524 | 447 | 31    | 277 | 400 | 415 |
| Presión (bar)    | 280 | 70  | 45  | 40  | 25  | 15  | 0.045 | 335 | 330 | 330 |

### 3.2.1.2. Principales resultados obtenidos

Una vez construido el modelo de simulación completo, se resolvieron los balances de materia y energía para tres valores de  $E_c$  diferentes en el carbonatador (70, 80 y 90 %) modificando el ratio  $F_0/F_{CO_2}$  en un rango de 0.05-0.4. En la resolución de estos balances de materia y energía se tomó un inventario de sólidos en el carbonatador de 1500-2000 kg/m<sup>2</sup>, trabajando con una velocidad superficial del gas de 6 m/s. En la figura 3.3 se representan los resultados obtenidos al resolver los balances de materia y de energía para los diferentes valores de  $E_c$ . Para representar estos resultados se ha empleado la relación de toneladas de CaCO<sub>3</sub>/toneladas de carbón total, que es la masa de CaCO<sub>3</sub> fresco alimentado con  $F_0$  en el calcinador en relación a la masa total de carbón alimentado a la caldera de la CT existente y al calcinador del sistema de captura de CO<sub>2</sub>, y el cociente  $H_{cal}/(H_{cal}+H_{comb})$  que representa el porcentaje de energía introducido con el carbón en el calcinador con respecto del total de energía introducida en el proceso completo, calculada como el producto  $PCI_{carbón} \cdot m_{carbón}$  en cada caso. De cada una de las curvas de  $E_c$  representadas en la figura 3.3 se escogieron 3 puntos distintos con el objetivo de analizar la integración energética con un nuevo ciclo de vapor supercrítico bajo tres estrategias de operación distintas:

- Operación con bajo  $F_0$ , que implica operar el sistema con un sorbente con baja capacidad de captura de  $\text{CO}_2$ , y por tanto alta circulación de sólido entre reactores (alto  $F_{Ca}$ ) para conseguir un valor determinado de  $E_c$
- Operación con alto  $F_0$ , que implica operar el sistema con un sorbente muy activo, y por tanto con baja circulación de sólido entre reactores (bajo  $F_{Ca}$ ) para conseguir un valor determinado de  $E_c$
- Operación con mínimo tamaño de calcinador, que se corresponde con el punto asociado al mínimo valor del ratio  $H_{cal}/(H_{cal}+H_{comb})$  en cada curva de  $E_c$  en la figura 3.3.



**Figura 3.3.** Balances de materia y energía para  $E_c$  de 70, 80 y 90 %. Los números que aparecen al lado de cada punto es la eficiencia neta calculada según la ecuación (3.2). El punto de alto  $F_0$  y  $E_c=70$  % no se incluye en el análisis porque la eficiencia neta obtenida fue muy baja (25.8 %)

Concretamente, para la operación con bajo  $F_0$  se escogió un valor del ratio  $F_0/F_{\text{CO}_2}$  de 0.10 (correspondiente a 0.23-0.26 ton  $\text{CaCO}_3$ /ton carbón total en la figura 3.3), mientras que para la operación con alto  $F_0$  se tomó un valor de  $F_0/F_{\text{CO}_2}$  igual a 0.35 (correspondiente a 0.75-0.81 ton  $\text{CaCO}_3$ /ton carbón total en la figura 3.3). Es importante destacar que, de acuerdo con los resultados mostrados en la figura 3.3, valores de  $F_0/F_{\text{CO}_2} < 0.1$  no serían adecuados ya que implicarían un aumento brusco del aporte de carbón en el sistema, y el consiguiente incremento del tamaño de los equipos y del consumo eléctrico de la ASU y del compresor de  $\text{CO}_2$ . De acuerdo con los resultados mostrados en la figura 3.3, el cociente  $H_{cal}/(H_{cal}+H_{comb})$  para las condiciones de mínimo tamaño del calcinador resultó ser del 50 % para un  $E_c$  del 70 %, del 53 % para un  $E_c$  del 80 % y del 57 % para un  $E_c$  del 90 %. Este consumo mínimo de energía se corresponde con un valor del ratio  $F_0/F_{\text{CO}_2}$  de 0.15, 0.19 y

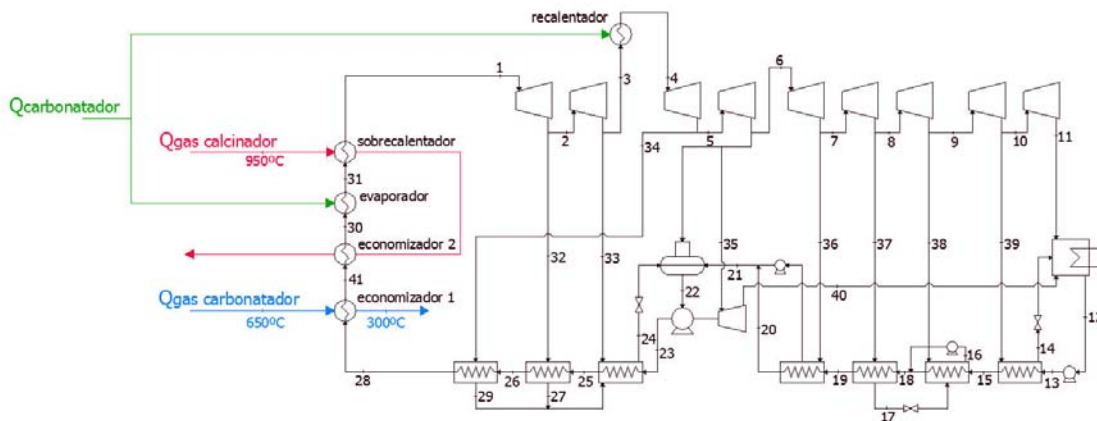
0.25 para  $E_c$  de 70, 80 y 90 %, respectivamente, que son intermedios a los valores de 0.10 y 0.35 escogidos como bajo y alto aporte de  $F_0$ .

Para cualquiera de las condiciones de operación escogidas, los principales focos de energía disponibles en el sistema de carbonatación/calcinación eran:

- (1) el gas concentrado en  $\text{CO}_2$  ( $\sim 80$  %vol.) a  $950^\circ\text{C}$  a la salida del calcinador que se enfría hasta  $150^\circ\text{C}$  antes de ser dividido en el gas recirculado de nuevo al calcinador y el gas enviado CPU,
- (2) la energía recuperada a  $650^\circ\text{C}$  en el interior del carbonatador,
- (3) el gas con bajo contenido en  $\text{CO}_2$  ( $< 2$  %vol.) a  $650^\circ\text{C}$  a la salida del carbonatador, que se enfría hasta  $100$ - $120^\circ\text{C}$  antes de ser expulsado a la atmósfera a través de la chimenea,
- (4) el gas concentrado en  $\text{CO}_2$  enviado a CPU, que se enfría hasta  $\sim 80^\circ\text{C}$  antes de ser introducido al condensador de dicha unidad de purificación, y
- (5) la purga de sólidos en el calcinador a  $950^\circ\text{C}$ , que se enfría hasta  $100$ - $120^\circ\text{C}$  antes de ser desechada del proceso o empleada como materia prima en una planta de producción de cemento.

Sin embargo, la distribución de energía recuperada en los focos de (1) a (5) nombrados anteriormente es diferente para cada una de las condiciones de operación seleccionadas en el análisis, y va a determinar en cada caso la integración energética óptima con el nuevo ciclo de potencia supercrítico. El principal objetivo de la recuperación de energía de estas corrientes fue generar la máxima cantidad de vapor en condiciones supercríticas (a  $600^\circ\text{C}$  y  $280$  bar), que se expande en la turbina de vapor del ciclo de potencia mostrado en la figura 3.2. En concreto, las distintas corrientes de energía a distintas temperaturas descritas en los puntos (1)-(5) anteriores, se aprovechan para aportar la energía en los precalentadores de agua, el economizador, el evaporador, el sobrecalentador y en la etapa de recalentamiento a presión intermedia de dicho ciclo de potencia. Comparando los flujos de energía disponibles en el proceso con la energía necesaria en los distintos equipos del nuevo ciclo de vapor, y teniendo en cuenta el rango de temperaturas de cada uno de estos flujos, se diseñó el sistema de intercambio de calor mostrado en la figura 3.4, que consiste básicamente en emplear la energía disponible en (1) para sobrecalentar el vapor en el nuevo ciclo de potencia supercrítico, y en evaporar el vapor gracias a la energía disponible en el

carbonatador. La energía disponible en (3), (4) y (5) se recuperó en los precalentadores de agua del ciclo de vapor, cuyas necesidades de energía son notablemente más bajas que en el evaporador, sobrecalentadores y en la etapa de recalentamiento del ciclo de vapor. El esquema de la figura 3.4 se aplicó a cada una de las condiciones de operación escogidas y se modificó cuando fue necesario para optimizar el aprovechamiento de los flujos de energía y generar en cada caso la máxima cantidad de vapor posible, prescindiendo del mayor número posible de extracciones de la turbina del ciclo de vapor.



**Figura 3.4.** Esquema de la integración energética de los flujos de energía disponibles en el sistema de captura de CO<sub>2</sub> en el nuevo ciclo de potencia supercrítico

La eficiencia eléctrica neta del sistema ( $\eta_{neta}$ ) se calculó en cada caso de acuerdo con la expresión 3.2, que es el cociente entre la producción neta de electricidad y el aporte de energía total en el proceso, teniendo en cuenta el uso de la purga de sólidos como materia prima en una planta de producción de cemento:

$$\eta_{neta} = \frac{W_{CT\text{ existente}} + W_{sup\text{ercritico}} - W_{ASU} - W_{compresor\ CO_2} - W_{aux}}{H_{comb} + H_{cal} - H_{cal,F0}} \quad (3.2)$$

$W_{CT\text{ existente}}$  y  $W_{supercritico}$  representan la producción eléctrica neta en el ciclo de vapor subcrítico de la CT existente (350 MW) y en el nuevo ciclo de vapor supercrítico integrado con el sistema de captura de CO<sub>2</sub>, respectivamente. De esta producción eléctrica neta se descuentan los consumos eléctricos provenientes de la unidad de separación de aire o ASU ( $W_{ASU}$ ), del compresor de CO<sub>2</sub> ( $W_{compresor\ CO_2}$ ) y de los equipos auxiliares ( $W_{aux}$ ). La ASU y el compresor de CO<sub>2</sub> no se incluyeron en el modelo de simulación en Aspen Hysys, aunque su consumo eléctrico se contabilizó en el cálculo de  $\eta_{neta}$  tomando los correspondientes

consumos específicos de la literatura (160 kWh/ton O<sub>2</sub> producida para la ASU y 100 kWh/ton CO<sub>2</sub> para el compresor de CO<sub>2</sub>) (Darde et al., 2009). Además, en el cálculo de  $\eta_{\text{neta}}$  se consideró la posibilidad de sinergia con la industria del cemento, que se traduce en una reducción de la energía necesaria en el proceso ( $H_{\text{comb}}+H_{\text{cal}}$ ) equivalente a la energía necesaria en la calcinación del CaO presente en la purga de sólidos que se utiliza en la producción del cemento ( $H_{\text{cal},F_0}$ ).

Los valores de  $\eta_{\text{neta}}$  obtenidos así como los principales términos de la expresión 3.2 se recogen en la tabla 3.2 para cada uno de los casos seleccionados. Se observa que aquellas condiciones de operación con bajos  $F_0$  maximizan la eficiencia neta del proceso en torno a un valor de 33 %, mientras que los menores valores de  $\eta_{\text{neta}}$  (en torno al 30 %) se obtienen trabajando con alto  $F_0$ . A pesar de que bajos  $F_0$  implican los mayores consumos eléctricos de la ASU (63-93 MW) y del compresor de CO<sub>2</sub> (66-90 MW) con respecto a los casos con el mismo  $E_c$  pero alto  $F_0$  ó mínimo tamaño del calcinador, la alta circulación de sólidos en estos casos (9-17 kg/m<sup>2</sup>·s) favorece la recuperación de energía en el carbonatador, y por tanto la producción de vapor en condiciones supercríticas que genera electricidad en la turbina de vapor ( $W_{\text{supercritico}}$ ). Por el contrario, aquellas condiciones de operación con el menor consumo de ASU y del compresor de CO<sub>2</sub> se corresponden con el menor tamaño de calcinador, ya que el consumo de carbón en el calcinador en esos casos es mínimo. Por tanto, las condiciones de operación más adecuadas se corresponderían con un valor de  $F_0$  intermedio entre el correspondiente al tamaño mínimo del calcinador (~6 % de sólido purgado con respecto del total de material circulando desde el calcinador, es decir,  $F_0/F_{\text{Ca}}\sim 0.06$ ) y el menor valor de  $F_0$  considerado en este trabajo ( $F_0/F_{\text{CO}_2}=0.1$ , que se corresponde con valores de purga en torno al 2 %). Estos valores de purga son coherentes con el valor máximo de purga calculado por Romeo y cols., en cuyo trabajo concluyeron que la máxima purga de material en el sistema de carbonatación/calcinación (empleando caliza o dolomita como precursores de CaO) debe de estar en torno al 5 % del material recirculado entre reactores (es decir,  $F_0/F_{\text{Ca}}<0.05$ ), con el objetivo de no incurrir en un coste de captura superior a 20 €/ton CO<sub>2</sub> capturado (Romeo et al., 2009).

**Tabla 3.2.** Principales resultados obtenidos para las distintas condiciones de operación seleccionadas para valores de  $E_c$  del 70, 80 y 90%

| $F_0/F_{CO_2}$               | $F_{Ca}/F_{CO_2}$ | $H_{cal}/(H_{cal}+H_{comb})$ (%) | $W_{supercritico}$ (MW) | $W_{ASU}$ (MW) | $W_{compresor\ CO_2}$ (MW) | $\eta_{neta}$ (%) (3.2) | $\eta_{ref}$ (%) (3.3) | $\eta_{neta}$ (%) (sin $H_{cal,F_0}$ ) |
|------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------|----------------------------|-------------------------|------------------------|--|
| <b><math>E_c=70\%</math></b> |                   |                                  |                         |                |                            |                         |                        |  |
| 0.10                         | 3.96              | 52.1                             | 444.8                   | 63.1           | 66.0                       | 33.1                    | 40.6                   | 32.4                                   |
| 0.15                         | 3.02              | 49.6                             | 367.6                   | 57.3           | 62.6                       | 31.7                    | 40.4                   | 30.6                                   |
| <b><math>E_c=80\%</math></b> |                   |                                  |                         |                |                            |                         |                        |  |
| 0.10                         | 5.13              | 56.0                             | 531.5                   | 73.9           | 75.6                       | 33.3                    | 40.9                   | 32.6                                   |
| 0.19                         | 3.34              | 53.3                             | 431.8                   | 66.2           | 74.0                       | 31.7                    | 40.7                   | 30.4                                   |
| 0.35                         | 2.46              | 55.1                             | 423.7                   | 71.3           | 82.5                       | 30.3                    | 40.9                   | 28.2                                   |
| <b><math>E_c=90\%</math></b> |                   |                                  |                         |                |                            |                         |                        |  |
| 0.10                         | 6.99              | 61.6                             | 678.7                   | 93.2           | 90.1                       | 33.5                    | 41.4                   | 32.9                                   |
| 0.25                         | 3.63              | 56.6                             | 499.8                   | 75.7           | 85.0                       | 31.9                    | 41.0                   | 30.3                                   |
| 0.35                         | 3.04              | 57.5                             | 485.5                   | 78.5           | 89.9                       | 30.7                    | 41.1                   | 28.7                                   |

Con el objetivo de calcular la penalización energética en cada uno de los casos anteriores, se consideró una planta de referencia que se compone de la CT existente (cuyo rendimiento eléctrico era del 36 %) y de una nueva CT supercrítica cuya potencia térmica de entrada es la misma que la del calcinador ( $H_{cal}$ ) y que tiene un rendimiento eléctrico del 45 %. Considerando esta definición, la eficiencia eléctrica de esta planta de referencia se calculó como:

$$\eta_{ref}(\%) = \frac{H_{comb}}{(H_{comb} + H_{calc})} \cdot 36 + \frac{H_{calc}}{(H_{comb} + H_{calc})} \cdot 45 \quad (3.3)$$

Empleando los resultados mostrados en la tabla 3.2, se evaluó la penalización energética en cada caso como la diferencia entre la eficiencia eléctrica de la planta de referencia sin captura de  $CO_2$  ( $\eta_{ref}$ ) y la eficiencia eléctrica neta incluyendo el sistema de captura de  $CO_2$  ( $\eta_{neta}$ ). Los menores valores de penalización energética se encuentran en el rango de 7.5 a 8 puntos porcentuales obtenidos para los casos con menor  $F_0$ , correspondiendo el valor más alto de penalización al caso con mayor  $E_c$  debido al mayor consumo eléctrico del compresor de  $CO_2$  y de la ASU. Para los casos de menor tamaño del calcinador, la penalización energética obtenida asciende ligeramente hasta los 9 puntos porcentuales para cualquiera de los valores de  $E_c$  elegidos. En el caso de que no exista la posibilidad de sinergia con la industria del cemento (y  $H_{cal,F_0}=0$  en la expresión 3.2), la penalización energética para los casos óptimos de menor  $F_0$  aumentaría ligeramente hasta aproximadamente 8.5 puntos porcentuales (ver última columna de la tabla 3.2), debido al efecto positivo de dicha sinergia en el consumo de energía total en el proceso. No obstante,

dado que la integración de la nueva CT no afecta al funcionamiento de la CT existente, el trabajo desarrollado podría haberse aplicado igualmente a una CT existente supercrítica, de mayor rendimiento eléctrico que la considerada en este trabajo. En ese caso, los valores de  $\eta_{\text{neto}}$  y  $\eta_{\text{ref}}$  mostrados en este trabajo serían algo mayores, aunque los valores de penalización energética serían los mismos a los mostrados.

En cualquier caso, si se comparan los resultados obtenidos en este trabajo con los valores de penalización energética incluidos en la sección 1.2.1.1 de esta Tesis Doctoral para el sistema comercial de captura de CO<sub>2</sub> mediante absorción química con aminas aplicado a una CT de carbón, se comprueba que este sistema de carbonatación/calcinación permite obtener penalizaciones energéticas entre 4 y 7 puntos por debajo del sistema comercial para el caso de una CT existente subcrítica de carbón.

### **3.2.1.3. Comparación de los resultados obtenidos con la bibliografía**

Con el objetivo de contextualizar los resultados obtenidos en este trabajo, los resultados obtenidos para el menor valor de  $F_0$  considerado en este trabajo ( $F_0/F_{\text{CO}_2}=0.1$ ) se comparan en la tabla 3.3 con los publicados en la bibliografía por otros autores para el mismo esquema de repotenciación de la figura 3.1, pero con distintas hipótesis en el modelo. Generalmente en todos los trabajos publicados en la bibliografía se ha considerado una CT existente supercrítica en la que se aprovechan los distintos focos de energía del sistema de captura de CO<sub>2</sub>. En todos los trabajos mostrados en la tabla 3.3 las condiciones de operación del sistema de carbonatación/calcinación se mantienen constantes dentro de unos valores razonables. El carbonatador opera a 600-650°C para conseguir una  $E_c$  en el rango de 70-90 %, siempre con un ratio de  $F_0/F_{\text{Ca}} < 0.05$ . En el calcinador a 900-950°C ocurre la calcinación completa del CaCO<sub>3</sub> alimentado la corriente de O<sub>2</sub> casi puro sin recirculación de CO<sub>2</sub>.

De forma general en todos los trabajos incluidos en la tabla 3.3, la penalización energética que resulta de integrar el sistema de carbonatación/calcinación en una CT existente de carbón se encuentra en el rango de 6.5 a 8.5 puntos porcentuales con respecto de la CT tomada como referencia. Las diferencias observadas en estos valores de penalización energética se deben a la eficiencia de la planta de referencia, a la integración energética propuesta en cada caso (ya que en algunos casos no hay una integración energética

detallada sino que se ha aplicado un valor estándar de eficiencia de conversión eléctrica al total de energía recuperada) y/o a los diferentes consumos eléctricos considerados para la ASU, el compresor de CO<sub>2</sub> o los equipos auxiliares. Desde el punto de vista de la penalización energética, los resultados mostrados por Ströhle et al. (2009) se corresponden con la menor de las penalizaciones energéticas debido, fundamentalmente, a que el consumo del compresor de CO<sub>2</sub> no se incluye en dicho cómputo. La configuración mostrada por Romano (2009) es algo diferente al resto ya que se trata de una CT de carbón de nueva construcción en la que existirían dos calderas de carbón, una funcionando con aire y la otra con oxígeno (que se correspondería con el calcinador), de manera que el vapor generado en ambas alimentaría a un único ciclo de vapor supercrítico.

Es importante destacar que las hipótesis escogidas para la operación en el calcinador en el trabajo descrito en esta memoria han sido muy conservadoras (950°C, 25-30 %vol. O<sub>2</sub> a la entrada y T<sub>gin</sub>=150°C) y, por ello, la energía consumida en el calcinador estaba en torno al 50-63 % del total de energía introducida al sistema (calculado como  $H_{cal}/(H_{comb}+H_{cal})$ ). Sin embargo, tal y como se verá posteriormente en el apartado 3.2.3, es posible reducir notablemente la temperatura de operación en el calcinador hasta operar en torno a 900°C. Además, resultados experimentales publicados recientemente apuntan a valores más altos de porcentajes de O<sub>2</sub> en el gas alimentado al calcinador (hasta un 35-50 %vol. de O<sub>2</sub>) (Arias et al., 2013; Dieter et al., 2013). Por tanto, considerando estos valores de temperatura y concentración de O<sub>2</sub> en la operación del calcinador, sería posible reducir el consumo de carbón y de O<sub>2</sub> en el calcinador con respecto a los consumos mostrados en este trabajo, lo que permitiría mejorar el rendimiento neto y reducir así la penalización energética obtenida.



**Tabla 3.3.** Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los principales resultados publicados en la bibliografía par esquemas de procesos similares

|   | Shimizu et al.<br>(1999) | Abanades et al.<br>(2005) | Romeo et al.<br>(2008a) | Romano<br>(2009) | Ströhle et al.<br>(2009) | Hawthorne et<br>al. (2009) | Yongping et<br>al. (2010) | <i>Publicación I</i><br>Martínez et al.<br>(2011) |
|---|--------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|---|
| <b>CT existente</b>   | Supercrítica             | Supercrítica              | Supercrítica            | Supercrítica     | Supercrítica             | --                         | Supercrítica              | Subcrítica  |
| PCI carbón (MJ/kg)  | 23.61                    | 25.0                      | 15.85                   | 24.62            | --                       | --                         | --                        | 17.02   |
| H <sub>comb</sub> (MW) (tomando PCI)  | 1323                     | 67                        | 951.5                   | 535.1            | 2308                     | --                         | 1330                      | 972.5   |
| <b>Carbonatador</b>   |                          |                           |                         |                  |                          |                            |                           |   |
| Temperatura (°C)  | 600                      | 650                       | 650                     | 650              | 650                      | 650                        | 650                       | 650   |
| F <sub>0</sub> /F <sub>CO2</sub>  | 0                        | 0.1                       | 0.25                    | 0.01             | 0.03                     |                            | 0.34                      | 0.1*  |
| F <sub>Ca</sub> /F <sub>CO2</sub>   | 8.3                      | 3                         | 5                       | ~6.5             | 3                        | 7                          | 6.82                      | 4-7   |
| Inventario de sólidos (kg/m <sup>2</sup> )                                  | ~685                     | --                        | --                      | ~1000            | -                        | --                         | --                        | 1500-2000   |
| Conversión CaO  | 10 %                     | 25 %                      | 17 %                    | 11.6 %           | 20 %                     | 11.4 %                     | 20 %                      | 13-18 %   |
| E <sub>c</sub>  | ~83 %                    | 75.3 %                    | 85 %                    | ~90 %            | 80 %                     | 80 %                       | 80 %                      | 70-90 %   |
| <b>Calcinador</b>   |                          |                           |                         |                  |                          |                            |                           |   |
| Temperatura (°C)  | 950                      | 950                       | 875                     | 900              | 900                      | 900                        | 900                       | 950   |
| Conversión CaCO <sub>3</sub>  | 100 %                    | 100 %                     | --                      | 100 %            | 100 %                    | 100 %                      | 100 %                     | 100 %   |
| Concentración O <sub>2</sub> alimentado                                     | --                       | 100 %vol.                 | 100 %vol.               | 50 %vol.         | 100 %vol.                | 100 %vol.                  | 100 %vol.                 | 25-30 %vol.                                       |
| <b>Ciclo de vapor supercrítico</b>  |                          |                           |                         |                  |                          |                            |                           |   |
| Condiciones vapor vivo  | 566°C/172 bar            | --                        | 600°C/280 bar           | 600°C/300 bar    | 600°C/285 bar            | 600°C/300 bar              | 566°C/242 bar             | 600°C/280 bar                                     |
| Condiciones recalentamiento   | 538°C/30 bar             | --                        | 600°C/40 bar            | 610°C/54 bar     | 620°C/59 bar             | --                         | 566°C/42.5 bar            | 600°C/40 bar                                      |
| <b>Resultados</b>   |                          |                           |                         |                  |                          |                            |                           |   |
| W <sub>total</sub> (=W <sub>CT existente</sub> +W <sub>supercrítico</sub> ) | 1000 MW                  | 46 MW                     | 736 MW                  | 579.4 MW         | 1737.8 MW                | 1875 MW                    | 1000 MW                   | 811-1048 MW                                       |
| W <sub>ASU</sub>  | 69 MW                    | 3.2 MW                    | 46.6 MW                 | 48.1 MW          | 80.9 MW                  | 115 MW                     | 62 MW                     | 63.1-93.2 MW                                      |
| W <sub>compresor CO2</sub>  | 114 MW                   | 2.6 MW                    | 52.8 MW                 | 48.6 MW          | No incluye               | 128 MW                     | 92 MW                     | 66.0-90.1 MW                                      |
| W <sub>aux</sub>  | --                       | --                        | 15.4 MW                 | 30.3 MW          | 72.6 MW                  | 99 MW                      | --                        | 25.3-32.9 MW                                      |
| η <sub>neta</sub> (tomando PCI)**   | 34.9 %                   | 40.3 %                    | 37.0 %                  | 37.4 %           | 42.8 %                   | 39.2 %                     | 36.8 %                    | 32.4-32.9 %                                       |
| η <sub>neta</sub> (uso F <sub>0</sub> cementera)                            | --                       | 41.3 %                    | 39.9 %                  | --               | 43.2 %                   | 40.1 %                     | 39.6 %                    | 33.1-33.4 %                                       |
| η <sub>ref</sub> ***  | 42.4 %                   | 46.0 %                    | 44.9 %                  | 45.0 %           | 45.6 %                   | 45.6 %                     | 45.1 %                    | 40.6-41.4 %                                       |
| Penalización**  | 7.5 pts                  | 5.7 pts                   | 7.9 pts                 | 7.6 pts          | 2.8 pts                  | 6.4 pts                    | 8.3 pts                   | 8.2-8.5 pts                                       |
| H <sub>cal</sub> /(H <sub>cal</sub> +H <sub>comb</sub> ) (%)                | 43.5 %                   | 33.3 %                    | 43.3 %                  | 55.8 %           | 37.6 %                   | 40.9 %                     | 42.1 %                    | 52.1-61.6 %                                       |
| CO <sub>2</sub> capturado   | 90.4 %                   | 90.0 %                    | 88.7 %                  | 97.0 %           | 87.3 %                   | 88 %                       | 93 %                      | 86.2-96.3 %                                       |

\*Se analizaron valores del ratio F<sub>0</sub>/F<sub>CO2</sub> entre 0.1-0.35, pero en esta tabla se incluyen los resultados para F<sub>0</sub>/F<sub>CO2</sub>=0.1 que resultaron en una mayor eficiencia neta del proceso

\*\*No incluye sinergia con industria del cemento

\*\*\*Rendimiento de la planta de referencia calculado según la expresión 3.3

### **3.2.2. Aplicación del proceso de captura de CO<sub>2</sub> con CaO en un nuevo concepto de CT de carbón**

Como se ha visto en el apartado anterior, la integración del proceso de carbonatación/calcinación como sistema de captura de CO<sub>2</sub> en una CT existente de carbón permite obtener penalizaciones energéticas notablemente inferiores a las de un sistema comercial de absorción química con aminas. No obstante, en el caso de una CT de carbón de nueva construcción es posible plantear una configuración mucho más integrada entre la caldera y las distintas unidades del sistema de captura de CO<sub>2</sub> que permitiría conseguir sistemas mucho más compactos, con mayor integración energética entre las distintas unidades y, en definitiva, mejores eficiencias de producción eléctrica. La configuración descrita anteriormente en la figura 1.10, compuesta por tres reactores de lecho fluidizado conectados entre sí, sería un ejemplo de CT de carbón de nueva construcción, en la cual la calcinación del CaCO<sub>3</sub> formado en el carbonatador tiene lugar gracias a la energía suministrada por una corriente de sólidos a alta temperatura proveniente de la caldera. De esta manera, se prescinde del consumo de carbón en el calcinador y de la ASU, y el único consumo eléctrico asociado a la captura de CO<sub>2</sub> proviene del compresor de CO<sub>2</sub>. El principal objetivo del trabajo llevado a cabo descrito a continuación fue diseñar un sistema de recuperación de energía del sistema descrito en la figura 1.10 para producir electricidad en un ciclo de potencia supercrítico, y demostrar así las bajas penalizaciones energéticas esperadas en dicho proceso. Para ello, se desarrolló el modelo de simulación en Aspen Hysys que se describe a continuación.

#### **3.2.2.1. Descripción del modelo de simulación desarrollado**

En el modelo de simulación se tomó como base de cálculo 1 GW de carbón alimentado al combustor del esquema de la figura 1.10, que opera a 1030°C y a presión atmosférica. El carbón considerado tiene un bajo contenido en azufre (0.38 % en masa) y un PCI de 25.88 MJ/kg. En el combustor se consideró que ocurre la combustión completa de dicho carbón con aire como comburente, empleando un 15 % de exceso sobre el estequiométrico. A dicho combustor se alimenta además una corriente de sólido a 950°C proveniente del calcinador, que contiene fundamentalmente CaO (79.8 % en masa), de manera que el SO<sub>2</sub> generado en la combustión del carbón reacciona para formar CaSO<sub>4</sub>. El gas de combustión generado se enfrió hasta aproximadamente 380°C para ser alimentado al carbonatador, permitiendo recuperar una gran cantidad de energía a alta temperatura. El sólido a la salida

del combustor se alimenta directamente al calcinador, transportando la energía necesaria en la calcinación. La corriente de sólidos circulando desde el calcinador al combustor es de  $34 \text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$ , 7 veces más grande que la necesaria entre el calcinador y el carbonatador.

El reactor de calcinación se diseñó como un reactor adiabático que opera a  $950^\circ\text{C}$  y a presión atmosférica, en el que ocurre la calcinación completa del  $\text{CaCO}_3$  proveniente del carbonatador y de  $F_0$  gracias a la energía aportada por la corriente de sólidos del combustor a  $1030^\circ\text{C}$ . El valor de  $F_0$  alimentado al calcinador se calculó asumiendo un ratio  $F_0/F_{\text{CO}_2}$  de 0.1 necesario para mantener una conversión de  $\text{CaO}$  adecuada en el carbonatador considerando una circulación de sólido correspondiente a  $F_{\text{Ca}}/F_{\text{CO}_2}=5.5$  (siendo  $F_{\text{CO}_2}$  en ambos ratios el flujo molar de  $\text{CO}_2$  en el gas de combustión alimentado al carbonatador). El gas a  $950^\circ\text{C}$  a la salida del calcinador es  $\text{CO}_2$  puro que se enfría hasta  $\sim 500^\circ\text{C}$  antes de ser dividido en dos fracciones: una que se recircula de nuevo al calcinador para fluidizar el sólido y otra que se envía al compresor de  $\text{CO}_2$  para su transporte y almacenamiento. El sólido a la salida del calcinador se divide en tres fracciones. La fracción mayoritaria de este sólido calcinado (90.6 %) se envía al combustor y un 9.2 % se separa para ser alimentado al carbonatador para reaccionar con el  $\text{CO}_2$  generado en el combustor. Una pequeña fracción de apenas un 0.2 % constituye la purga de material del sistema, necesaria para evitar la acumulación de  $\text{CaSO}_4$ , cenizas y  $\text{CaO}$  desactivado.

El carbonatador se diseñó como un reactor de LFC que opera a  $650^\circ\text{C}$  y presión atmosférica en el que se pone en contacto una corriente de sólido proveniente del calcinador con el gas de combustión generado en el combustor (15.7 %vol.  $\text{CO}_2$ , 75.6 %vol.  $\text{N}_2$ , 6.01 %vol.  $\text{H}_2\text{O}$  y 2.6 %vol.  $\text{O}_2$ ). En este modelo de simulación se utilizó el mismo modelo de reactor para el carbonatador que el descrito en la sección 3.2.1 anterior. En este caso, para las condiciones de  $F_0$  y  $F_{\text{Ca}}$  seleccionadas, se alcanzó una  $E_c$  en torno a 90 % en el carbonatador, para una conversión de  $\text{CaO}$  del 16 %.

El ciclo de vapor supercrítico que se tomó como referencia en este trabajo para integrar los flujos de energía disponibles en el proceso y producir electricidad fue el mostrado en la figura 3.2 anterior, cuyas principales características ya han sido descritas en la sección 3.2.1. Finalmente, se incluyó en el modelo el compresor de  $\text{CO}_2$  que genera una corriente a 150 bar y  $40^\circ\text{C}$  adecuada para transporte y almacenamiento. Este compresor de  $\text{CO}_2$  se diseñó

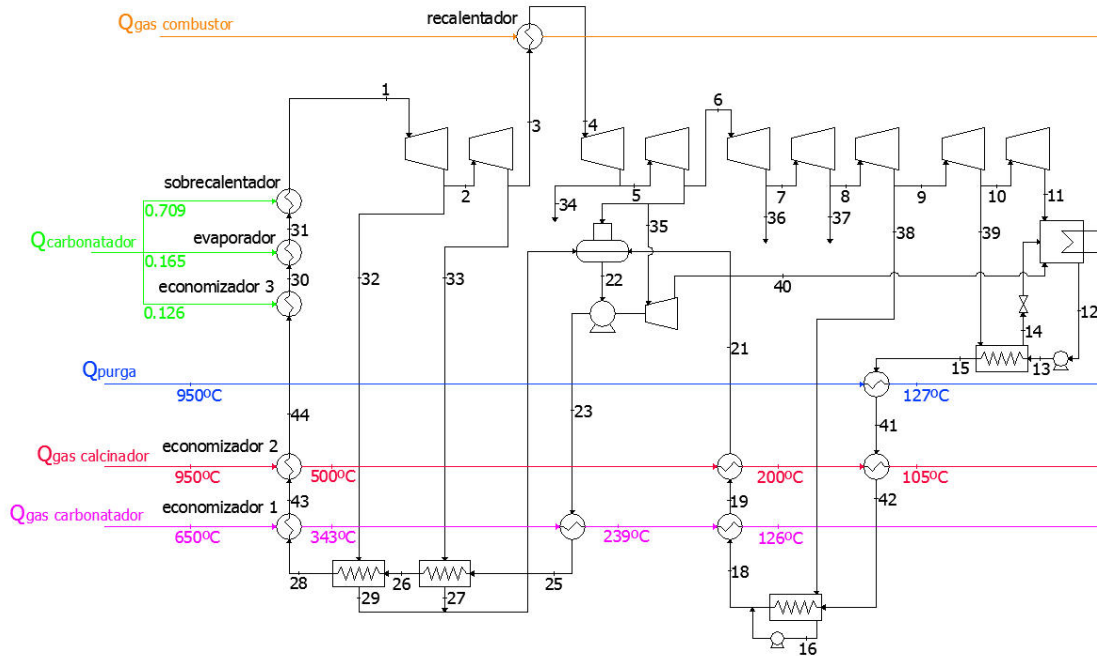
como un compresor de 5 etapas con refrigeración intermedia hasta 45°C, con una eficiencia del 75 % en cada una de las etapas. A pesar de que la energía a baja temperatura recuperada en las etapas intermedias de refrigeración podría emplearse en la sección de menor temperatura del ciclo de vapor supercrítico para cerrar algunas de las extracciones de los últimos cuerpos de la turbina, en este trabajo no se consideró esta posibilidad, y esa energía de menor temperatura se contabilizó como una pérdida. El consumo específico del compresor de CO<sub>2</sub> resultó ser de 100 kWh/ton CO<sub>2</sub> comprimido.

### 3.2.2.2. Principales resultados obtenidos

En el modelo de simulación descrito, se identificaron 6 focos de energía que se aprovecharon en el ciclo de potencia supercrítico de la forma en que se representa en la figura 3.5. La energía que se obtuvo en cada uno de estos focos y su aprovechamiento en el proceso es la que se detalla a continuación:

- (1) 314 MW se recuperan del gas de combustión generado en el combustor a 1030°C que se enfría hasta ~380°C antes de ser alimentado al carbonatador. Esta energía recuperada se emplea en la etapa intermedia de recalentamiento de la turbina de vapor del ciclo de potencia (167 MW) y en precalentar hasta 400°C el aire introducido al combustor (147 MW)
- (2) 472 MW se recuperan en el interior del carbonatador a temperatura constante de 650°C, que se emplean en el evaporador (16.5 %), el sobrecalentador (70.9 %) y en uno de los economizadores (12.6 %) del ciclo de potencia
- (3) 192 MW obtenidos de enfriar el gas con bajo contenido en CO<sub>2</sub> (~2 %vol.) a la salida del carbonatador desde 650°C hasta 126°C antes de ser expulsado a la atmósfera. La energía se recupera en otro de los economizadores y en varios de los precalentadores de agua del ciclo de potencia
- (4) 52 MW recuperados del CO<sub>2</sub> a 950°C a la salida del calcinador que se enfría hasta 500°C antes de ser dividido en el gas recirculado al calcinador y el gas enviado al compresor de CO<sub>2</sub>. Esta energía se aprovecha en el tercero de los economizadores del ciclo de potencia
- (5) 38 MW obtenidos del CO<sub>2</sub> a 500°C enviado al compresor de CO<sub>2</sub> que se enfría hasta ~100°C, y que se aprovecha en varios de los precalentadores de agua del ciclo de potencia que operan a baja temperatura

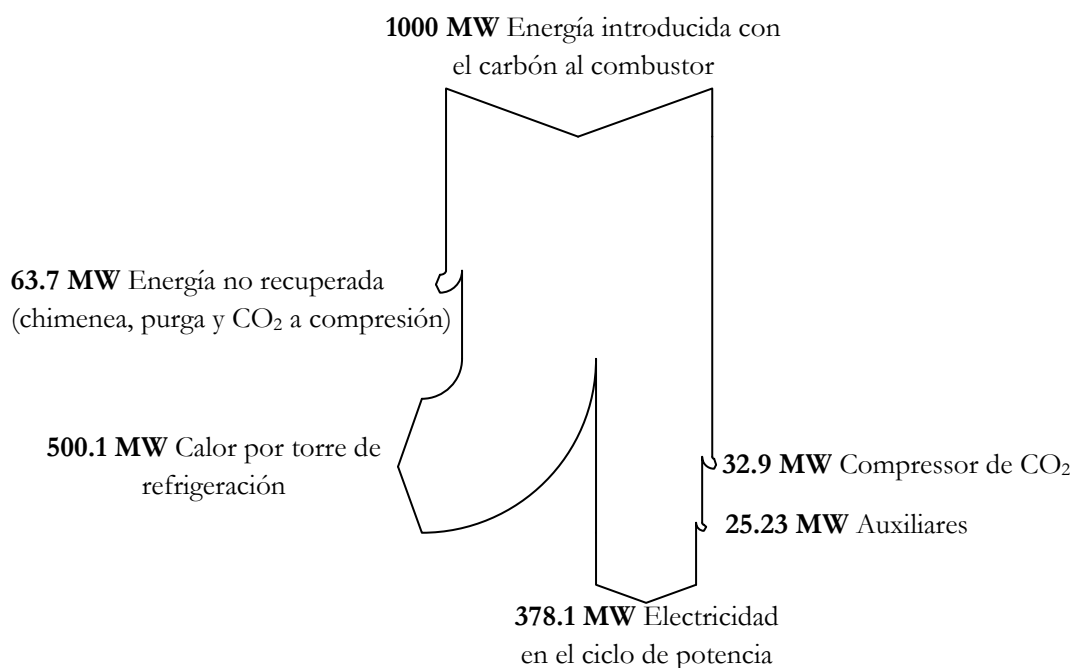
(6) 13 MW se recuperan de enfriar la purga de sólidos del calcinador desde 950°C hasta 100-120°C antes de ser desechada del proceso. Esta energía se recupera en otro de los precalentadores del ciclo de potencia



**Figura 3.5.** Esquema de la integración energética de los flujos de energía disponibles en el sistema de la figura 1.10 en el ciclo de potencia supercrítico. *Con el fin de conseguir un mejor aprovechamiento energético, el economizador del ciclo de potencia tomado como referencia se divide en tres etapas de calentamiento*

En vista de la cantidad de energía recuperada en cada uno de los focos de energía citados, se calcula que de los 1000 MW introducidos con el carbón en el combustor únicamente 314 MW se recuperan en dicho reactor, siendo transferidos los restantes 686 MW con el gas y la corriente de sólidos al carbonatador y el calcinador, respectivamente, del sistema de captura de CO<sub>2</sub>. Puesto que el gas de combustión se enfría notablemente hasta 380°C para ser alimentado al carbonatador, prácticamente la totalidad de estos 686 MW son transferidos al calcinador (663 MW). En lo que respecta al ciclo de potencia supercrítico, casi el 94 % del total de energía introducida con el carbón al combustor se aprovecha en los distintos equipos del ciclo de potencia. Este valor se acerca a la eficiencia de las calderas convencionales de carbón pulverizado, en las que se calculan eficiencias térmicas de recuperación de energía superiores al 85 %.

Como resultado de la integración energética propuesta, se generó una potencia neta de 419.6 MW en el ciclo de potencia. Teniendo en cuenta el consumo del compresor de CO<sub>2</sub> y de los auxiliares del proceso, la electricidad neta generada en el proceso fue de 378.1 MW, lo que se traduce en un rendimiento eléctrico neto de 37.8 % referido a la potencia térmica introducida con el carbón en el combustor. Con respecto del rendimiento del 45 % del ciclo de potencia supercrítico sin captura de CO<sub>2</sub>, se obtuvieron 7.2 puntos porcentuales de penalización energética, ligeramente inferior a la penalización obtenida en el caso de la CT existente de carbón que incluye un sistema de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión. En el caso de haber recuperado la energía en las etapas intermedias de enfriamiento del compresor de CO<sub>2</sub> para cerrar las extracciones de vapor de la turbina que quedaron abiertas (ver figura 3.5), sería posible haber incrementado ligeramente la potencia desarrollada en dicha turbina, disminuyendo ligeramente la penalización energética obtenida. Analizando la distribución de energía en el proceso (figura 3.6) se observa que la mitad de la energía introducida con el carbón se pierde inevitablemente en forma de calor en la torre de refrigeración del ciclo de potencia. Aproximadamente el 6 % de dicha energía se consume en el compresor de CO<sub>2</sub> y los auxiliares del proceso, mientras que la corriente de gas de combustión con bajo contenido en CO<sub>2</sub>, la purga de sólidos y la corriente de CO<sub>2</sub> enviada al compresor de CO<sub>2</sub> contienen aproximadamente otro 6 % de dicha energía.



**Figura 3.6.** Diagrama Sankey de la distribución de la energía introducida con el carbón en el combustor del proceso

Es importante destacar que a pesar de los resultados de eficiencia eléctrica obtenidos, el sistema de reactores propuesto necesita trabajar con una gran circulación de sólido entre el combustor y el calcinador, que dificulta el diseño de ambos reactores. Por ello, cualquier mejora en el sistema propuesto, que se traduzca en una reducción de la circulación de material entre el combustor y el calcinador repercutirá positivamente en el proceso, facilitando su desarrollo y escalado. Como se verá en el siguiente apartado y como ya se ha adelantado en la sección anterior, es posible trabajar con temperaturas  $\sim 900^{\circ}\text{C}$  en el reactor de calcinación, que permitirían reducir notablemente la temperatura de operación del combustor y la circulación de sólido en el sistema propuesto. No obstante, es importante seguir analizando otras sistemas de transferencia de calor, por ejemplo mediante precalentadores de tipo ciclónico, que permitan transferir la energía del combustor al calcinador del sistema de captura de  $\text{CO}_2$  calentando la corriente de sólido del carbonatador alimentada al calcinador de la figura 1.10 (Abanades et al., 2013).

### **3.2.3. Modelo de reactor de calcinación**

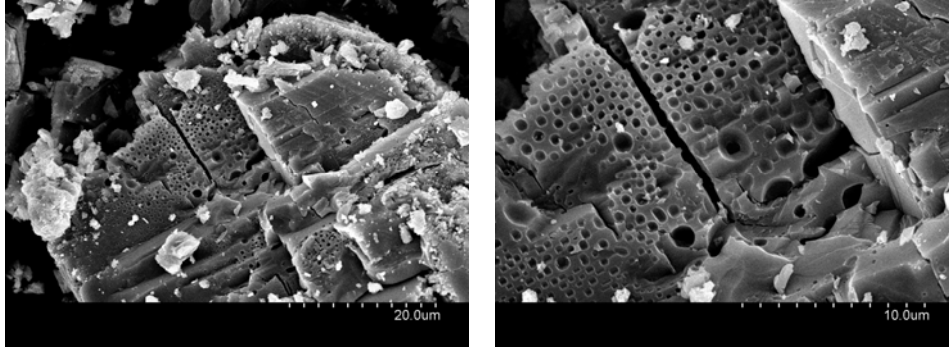
Actualmente, la configuración del proceso de carbonatación/calcinación de CaO más desarrollada y con más posibilidad de implantación en un corto/medio plazo es la que se describió anteriormente en la figura 3.1. Como ya se ha visto anteriormente, uno de los objetivos prioritarios en este proceso es conseguir calcinar el CaCO<sub>3</sub> formado a la menor temperatura posible para reducir el consumo de energía en el calcinador. Con el fin de determinar unas condiciones de operación en el calcinador que permitan alcanzar eficacias de calcinación elevadas a temperaturas moderadas y tiempos de residencia razonables para este tipo de reactor, se llevó a cabo la realización de una primera aproximación al modelado de un calcinador de LFC. Para conferir validez a los resultados obtenidos con este modelo de calcinador, es imprescindible contar con un modelo cinético de calcinación capaz de predecir los resultados obtenidos en las condiciones típicas de alta concentración de CO<sub>2</sub>, alta temperatura y con partículas de CaCO<sub>3</sub> que han experimentado múltiples ciclos de carbonatación/calcinación, presentes en el reactor de calcinación de este sistema de captura de CO<sub>2</sub>. Como parte de esta Tesis Doctoral, se llevó a cabo la determinación de un modelo cinético de calcinación capaz de predecir el comportamiento de partículas de CaCO<sub>3</sub> en las condiciones típicas del reactor de calcinación. Este modelo cinético, se incluyó en el modelo de calcinador desarrollado tal y como se describe a continuación.

#### **3.2.3.1. Determinación de la cinética de calcinación**

El estudio cinético para la reacción de calcinación se realizó empleando dos calizas diferentes con características estructurales y de pureza muy similares. Análisis preliminares en termobalanza, empleando distintos tamaños de partícula y diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa demostraron que, trabajando con partículas de caliza de tamaño inferior a 300 μm, típicas de la operación cíclica en un sistema de carbonatación/calcinación, la velocidad de la reacción de calcinación se encuentra controlada por la reacción química, y no existe control de la difusión del CO<sub>2</sub> liberado a través del material poroso formado ni existe resistencia a la transferencia de calor desde el exterior de la partícula hacia la superficie de reacción. Además, la evolución de la distribución del tamaño de poro hacia una estructura de poros más abiertos con los ciclos de carbonatación/calcinación hace prever que la reacción tenga lugar de una manera homogénea por toda la partícula. Este hecho se corroboró mediante las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del interior de una partícula de caliza



parcialmente calcinada en aire a 880°C, que se muestran en la figura 3.7. Se observa que como resultado de la descomposición del  $\text{CaCO}_3$  y liberación de  $\text{CO}_2$  se produce la formación de poros en diferentes posiciones a lo largo del interior de la partícula.



**Figura 3.7.** Fotografías obtenidas mediante SEM para la caliza (75-125  $\mu\text{m}$ ) parcialmente calcinada en aire a 880°C

La calcinación se describió mediante un modelo homogéneo de reacción aparente a nivel de partícula. En concreto, se empleó la expresión que propusieron Fang et al. (2009b) (3.4) para describir la reacción de calcinación en sistemas de carbonatación/calcinación de  $\text{CaO}$ , que se encuentra basada en el modelo de grano clásico de Szekely and Evans (1970), y que es consistente con un modelo homogéneo a nivel de partícula.

$$\frac{df_{\text{calc}}}{dt} = k_{c,N} \cdot (1 - f_{\text{calc}})^{2/3} \cdot (C_{\text{eq}} - C_{\text{CO}_2}) \quad (3.4)$$

$f_{\text{calc}}$  es la conversión de  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CaO}$  (y por tanto toma valores de 0 a 1),  $C_{\text{eq}}$  y  $C_{\text{CO}_2}$  (ambas en  $\text{kmol/m}^3$ ) son las concentraciones de  $\text{CO}_2$  en el equilibrio y en la fase gas, respectivamente, y  $k_{c,N}$  es la constante cinética de la reacción. Se eligió la expresión 3.4 debido a su simplicidad y a que reproducía con bastante precisión los resultados de conversión obtenidos en termobalanza. Además, las predicciones del modelo de grano son similares a las del Modelo de Poro Aleatorio cuando existe control de la reacción química, que ya se ha empleado para describir el comportamiento del  $\text{CaO}$  en otras reacciones involucradas en el proceso (Grasa et al., 2009).

Puesto que se realizaron experimentos cíclicos,  $f_{\text{calc}}$  se calculó referida al contenido de  $\text{CaCO}_3$  al inicio de un determinado ciclo  $N$ , en función de la conversión de carbonatación alcanzada en el ciclo anterior  $X_{N-1}$ , como:

$$f_{\text{calc}} = \frac{\text{moles CaCO}_3 \text{ calcinados}}{\text{moles de CaO iniciales} \cdot X_{N-1}} = \frac{(X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}})}{X_{\text{carb}}} \quad (3.5)$$

siendo  $X_{\text{carb}}$  y  $X_{\text{calc}}$  el contenido de  $\text{CaCO}_3$  (expresado como moles de  $\text{CaCO}_3$  por mol de  $\text{Ca}$  ó  $\text{CaO}$ ) al comienzo y durante la calcinación, respectivamente.  $(X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}})$  varía de 0 a  $X_{N-1}$  y de 0 a 1 para la primera calcinación (en la que  $X_{N-1} = 100\%$ ).

Teniendo en cuenta la definición de  $f_{\text{calc}}$  (3.5), la expresión de velocidad de calcinación en función de la variación del contenido en  $\text{CaCO}_3$ ,  $(X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}})$ , quedaría:

$$\frac{d(X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}})}{dt} = k_c \cdot \left(1 - \frac{(X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}})}{X_{\text{carb}}}\right)^{2/3} \cdot (C_{\text{eq}} - C_{\text{CO}_2}) \quad (3.6)$$

en donde  $k_c$  equivaldría a  $k_{c,N} \cdot X_{\text{carb}}$ .

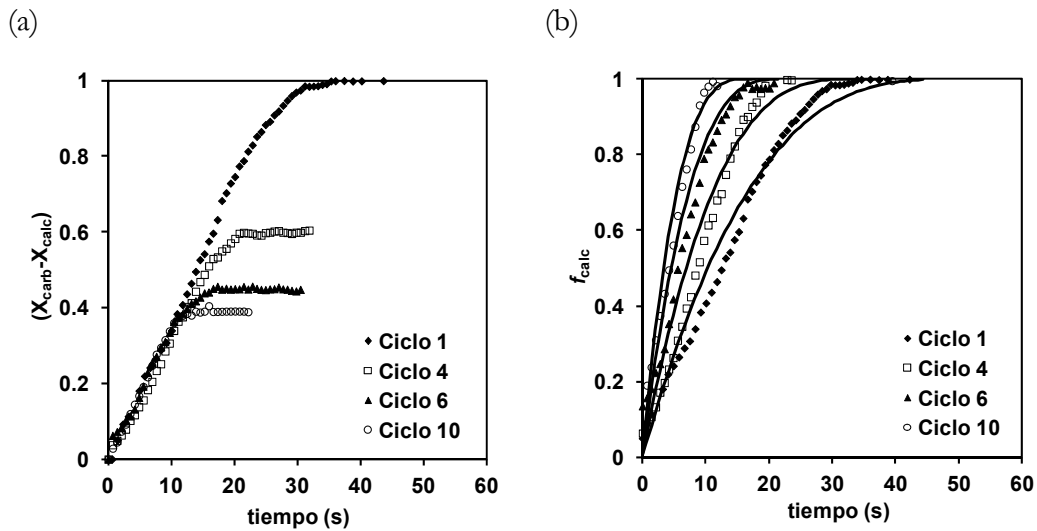
$C_{\text{eq}}$  se calculó a partir de la fracción molar de  $\text{CO}_2$  en el equilibrio ( $f_c$ ) empleando la expresión 3.7, en la cual  $T$  es la temperatura de operación (en K) y  $P$  es la presión total del sistema (en atm) (Barker, 1973).

$$f_c = \frac{10^{(7.079 - 8308/T)}}{P} \quad (3.7)$$

Para determinar los parámetros cinéticos de calcinación de ambas calizas se empleó un tamaño de partícula de 75-125  $\mu\text{m}$ . Este tamaño permite asegurar una cinética de calcinación contralada por la reacción química desde el primer ciclo, y representa el tamaño medio de partícula presente en un sistema de carbonatación/calcinación tras largos periodos de operación cíclica en continuo, en el que tras la fuerte atrición provocada por la primera calcinación las partículas de caliza tienden asintóticamente a un tamaño medio de 90  $\mu\text{m}$  (González et al., 2010). Se realizaron experimentos en termobalanza a presión atmosférica, modificando la temperatura de calcinación en un rango de 820 a 910°C y la concentración de  $\text{CO}_2$  desde 0 a 100 %vol. La carbonatación se llevó a cabo para todos los experimentos en un 100 %vol. de  $\text{CO}_2$  y a una temperatura lo más cercana posible a la de

calcinación (820-840°C). La metodología seguida en la realización de los experimentos así como la descripción de la termobalanza empleada se describen en la sección 2 de esta Tesis Doctoral.

A la vista de los resultados obtenidos, se comprobó que la velocidad de calcinación expresada en función de  $(X_{carb}-X_{calc})$  (expresión 3.6) se mantenía constante con el número de ciclos para una temperatura y concentración de  $CO_2$  determinadas, tal y como se observa en la figura 3.8 (a) (es decir,  $k_c$  es independiente del número de ciclos). Esta apreciación fue muy importante ya que permite afirmar que el tiempo necesario para conseguir calcinar todo el  $CaCO_3$  depende del contenido inicial de  $CaCO_3$  ( $X_{carb}$ ) para una temperatura y concentración de  $CO_2$  determinadas. De este modo, aquellas partículas con un mayor contenido en  $CaCO_3$  al comienzo de la calcinación tardarán más tiempo en calcinarse completamente, aunque lo harán a la misma velocidad que aquellas partículas con un menor contenido en  $CaCO_3$ . Normalizando los resultados de la figura 3.8 (a) entre 0 y 1 empleando la expresión 3.5, se obtienen los resultados de la figura 3.8 (b), en la que se observa que el tiempo para alcanzar calcinación completa ( $f_{calc}=1$ ) disminuye al aumentar el número de ciclos debido a un menor contenido en  $CaCO_3$  al inicio de la calcinación.



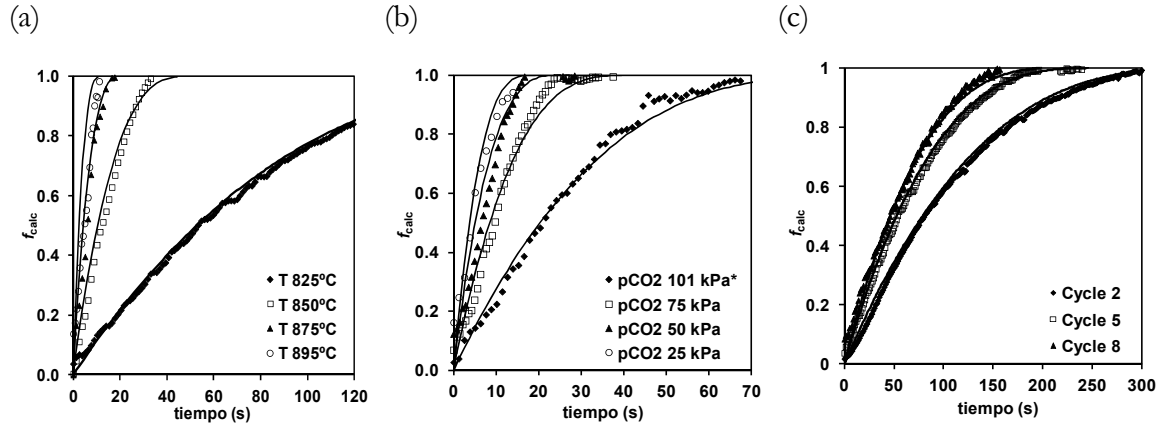
**Figura 3.8.** Resultados experimentales de (a)  $(X_{carb}-X_{calc})$  y (b)  $f_{calc}$  con el tiempo para distinto número de ciclos para la caliza de tamaño 75-125 μm, llevando a cabo la calcinación a 890°C y con un 50 %vol. de  $CO_2$

Integrando la expresión 3.6 se calculó el tiempo necesario para conseguir la calcinación completa de una partícula con un contenido en  $\text{CaCO}_3$  igual a  $X_{\text{carb}}$  ( $t_c^*$ ), que viene dado por la expresión 3.8 y que será un parámetro imprescindible para el diseño del reactor de calcinación.

$$t_c^* = \frac{3 \cdot X_{\text{carb}}}{k_c \cdot (C_{\text{eq}} - C_{\text{CO}_2})} \quad (3.8)$$

Tal y como se había indicado anteriormente, este tiempo de calcinación completa es directamente proporcional a  $X_{\text{carb}}$ , de modo que a mayor  $X_{\text{carb}}$  mayor tiempo se necesita para calcinar completamente las partículas ( $X_{\text{calc}}=0$ ).

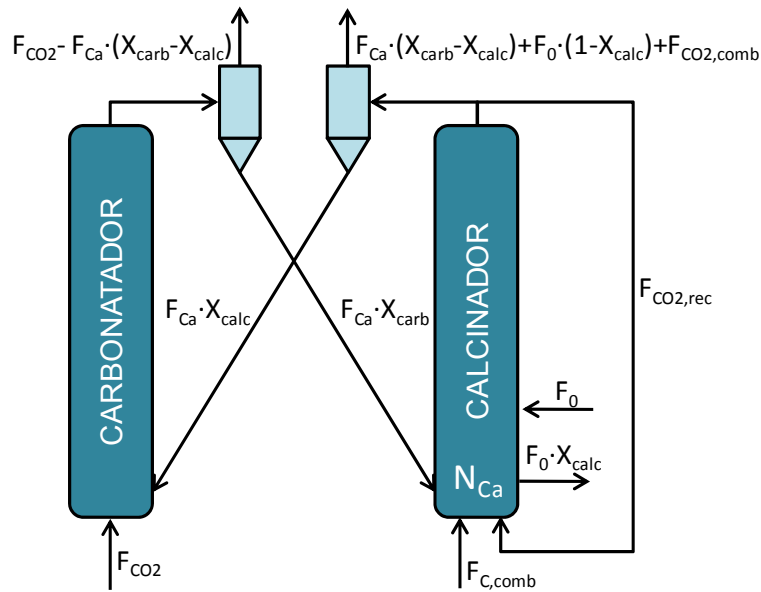
A partir de los resultados experimentales obtenidos, se calculó el valor de la constante cinética  $k_c$  de la expresión 3.6 en cada uno de los ciclos y para cada una de las temperaturas y concentraciones de  $\text{CO}_2$  descritas anteriormente. Los valores de energía de activación ( $E_a$ ) obtenidos para la reacción de calcinación fueron muy similares para ambas calizas (91.7-112.4 kJ/mol). Estos valores de  $E_a$  se encuentran cercanos al límite inferior del rango de valores de  $E_a$  reportados en la literatura (110-210 kJ/mol) para la reacción de calcinación de diferentes calizas en un rango de temperatura de 600-900°C (Gallagher and Johnson Jr, 1973; Borgwardt, 1985; Dennis and Hayhurst, 1987; Rao et al., 1989; García-Labiano et al., 2002). Este hecho puede ser debido a la presencia de impurezas en la caliza y/o a la sinterización del material que resultarían en un menor valor de  $E_a$  según las observaciones de García-Calvo et al. (1990) y Romero-Salvador et al. (1989). Una vez determinados los parámetros cinéticos, se comprobó (ver figura 3.9) que el modelo cinético propuesto predecía correctamente los resultados experimentales al modificar la temperatura (a) y la concentración de  $\text{CO}_2$  para distinto número de ciclos (b), e incluso para condiciones experimentales de calcinación cercanas al equilibrio (c).



**Figura 3.9.** Resultados experimentales y predicciones del modelo cinético para (a) quinta calcinación con un 25 %vol. CO<sub>2</sub> (b) quinta calcinación a 890°C (\*con p<sub>CO2</sub>=101 kPa la calcinación se hizo a 905°C) y (c) calcinación a 825°C y (f<sub>e</sub>-f<sub>CO2</sub>) ~0.05 y distinto número de ciclos

### 3.2.3.2. Descripción del modelo del calcinador

El modelo del reactor de calcinación desarrollado tiene como principal objetivo calcular la eficacia de calcinación en el calcinador ( $E_{calc}$ ) en función de los parámetros de entrada de flujo de sólidos ( $F_0$  y  $F_{Ca}$ ), contenido en CaCO<sub>3</sub> de los sólidos provenientes del carbonatador ( $X_{carb}$ ) e inventario de sólidos ( $N_{Ca}$ ), y de los parámetros de operación del calcinador (temperatura ( $T_{calc}$ ) y fracción molar de CO<sub>2</sub> en la fase gas ( $f_{CO2}$ )).  $E_{calc}$  es análogo al parámetro  $f_{calc}$  definido en el apartado anterior mediante la expresión 3.5 pero aplicado al reactor de calcinación, es decir, referido a los contenidos  $X_{carb}$  y  $X_{calc}$  a la entrada y salida del calcinador. La figura 3.10 representa esquemáticamente el sistema de reactores de carbonatación y calcinación, indicando mediante la notación descrita los balances de materia al CO<sub>2</sub>.



**Figura 3.10.** Representación esquemática de los reactores de carbonatación/calcinación centrados en el balance de materia al  $\text{CO}_2$

Con el objetivo de calcular el valor de  $E_{\text{calc}}$  debe de cumplirse el balance de materia global expresado en la ecuación 3.9, que establece que el  $\text{CO}_2$  que aparece en la fase gas debido a la reacción de calcinación debe de ser igual al  $\text{CO}_2$  liberado en la reacción de calcinación del  $\text{CaCO}_3$  e igual al  $\text{CaCO}_3$  que desaparece de la corriente de circulación de sólidos:

$$\left( \begin{array}{c} \text{CO}_2 \text{ que aparece} \\ \text{en la fase gas} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{CaCO}_3 \text{ que desaparece en la} \\ \text{corriente de circulación} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{CO}_2 \text{ formado en la reacción} \\ \text{de calcinación} \end{array} \right) \quad (3.9)$$

Con el objetivo de definir las ecuaciones del modelo de reactor y resolver cada uno de los términos del balance de materia de la ecuación 3.9 se establecieron una serie de hipótesis que se resumen a continuación:

- Se considera combustión completa e instantánea del combustible introducido al calcinador (correspondiente a introducir una cantidad de C igual a  $F_{\text{C,comb}}$ , según la notación de la figura 3.10), de manera que el primer término de la ecuación 3.9 hace referencia exclusivamente al incremento de  $\text{CO}_2$  en la fase gas debido a la reacción de calcinación ( $F_{\text{CO}_2,\text{calc}}$ )
- Mezcla perfecta e instantánea de los sólidos tanto en el reactor de calcinación como en el reactor de carbonatación del que procede la corriente de sólidos alimentada al calcinador

- Se considera una concentración media constante de  $\text{CO}_2$  a lo largo de toda la longitud del reactor de calcinación ya que, como consecuencia de la primera de las hipótesis citadas, la variación en la fracción molar de  $\text{CO}_2$  en el gas como consecuencia de la calcinación completa apenas representa entre 4 y 10 puntos porcentuales
- La velocidad de calcinación de las partículas en el calcinador se considera que viene dada por la ecuación 3.6, según la cual la velocidad a la que se forma el  $\text{CO}_2$  proveniente de la calcinación es constante para una temperatura y concentración de  $\text{CO}_2$  dadas, e independiente del contenido de  $\text{CaCO}_3$  de la partícula.
- La cantidad total de  $\text{CaCO}_3$  a calcinar en el reactor de calcinación proviene de la corriente de sólidos proveniente del carbonatador ( $F_{\text{Ca}} \cdot X_{\text{carb}}$ ) y del aporte de sorbente fresco en el calcinador ( $F_0$ ). A partir de ambas corrientes se calculó un contenido medio de  $\text{CaCO}_3$  de las partículas existentes en el calcinador,  $\bar{X}_{\text{carb}}$ , como:

$$\bar{X}_{\text{carb}} = \frac{(F_{\text{Ca}} \cdot X_{\text{carb}} + F_0)}{F_{\text{Ca}} + F_0} \quad (3.10)$$

- Puesto que el sistema de carbonatación/calcinación está previsto que opere con valores de purga de material bajos, esto es con valores del ratio  $F_0/F_{\text{Ca}}$  bajos, el valor de  $\bar{X}_{\text{carb}}$  de las partículas en el calcinador será muy similar al valor de  $X_{\text{carb}}$  de la corriente de sólidos proveniente del carbonatador. Por tanto, el modelo de reacción de calcinación aplicable para cualquiera de las partículas presentes en el calcinador se expresó como:

$$r_{\text{calc}} = \begin{cases} \frac{\bar{X}_{\text{carb}}}{t_c^*} = \frac{k_c \cdot (C_{\text{eq}} - C_{\text{CO}_2})}{3} & t < t_c^* \\ 0 & t \geq t_c^* \end{cases} \quad (3.11)$$

Según este modelo, aquellas partículas con un tiempo de residencia inferior a  $t_c^*$  (3.8) estarán reaccionando cuando abandonen el reactor de calcinación con una velocidad constante, que depende de la temperatura y de la concentración de  $\text{CO}_2$ , mientras que las partículas cuyo tiempo de residencia sea superior a  $t_c^*$  abandonarán el calcinador completamente calcinadas (es decir,  $X_{\text{calc}}=0$ ) y su velocidad de reacción será nula ( $r_{\text{calc}}=0$ ).

- Al considerar la hipótesis de mezcla perfecta para el sólido, se definió una fracción de partículas,  $f_a$ , cuyo tiempo de residencia en el calcinador es inferior a  $t_c^*$ :

$$f_a = 1 - \exp\left(-\frac{t_c^*}{\tau}\right) \quad (3.12)$$

siendo  $\tau$  el tiempo medio de residencia de las partículas en el reactor de calcinación, que se calcula como:

$$\tau = \frac{N_{Ca}}{F_{Ca} + F_0} \quad (3.13)$$

A partir de estas suposiciones, quedan definidos los distintos términos de la tercera parte del balance de materia de la expresión 3.9, que hace referencia al  $CO_2$  formado en la reacción de calcinación, y que se calculó como:

$$\left( \begin{array}{c} CO_2 \text{ formado en la reacción} \\ \text{de calcinación} \end{array} \right) = N_{Ca} \cdot r_{calc} = N_{Ca} \cdot f_a \cdot \frac{k_c \cdot (C_{eq} - C_{CO_2})}{3} \quad (3.14)$$

El segundo término de dicho balance, referido al  $CaCO_3$  que desaparece de la corriente de sólidos que entran al reactor de calcinación, se calculó como la suma de la contribución de aquellas partículas que tienen un tiempo de residencia superior a  $t_c^*$  que se han calcinado completamente, y la contribución de las partículas que todavía se encuentran reaccionando y cuya conversión media depende de la distribución de tiempos de residencia:

$$\left( \begin{array}{c} CaCO_3 \text{ que desaparece en la} \\ \text{corriente de circulación} \end{array} \right) = (F_{Ca} + F_0) (\bar{X}_{carb} - X_{calc}) = \\ (F_{Ca} + F_0) \left( f_a \cdot (\bar{X}_{carb} - X_{calc})_{t < t_c^*} + (1 - f_a) \cdot (\bar{X}_{carb} - X_{calc})_{t \geq t_c^*} \right) \quad (3.15)$$

Resolviendo los diferentes términos de la expresión 3.15 se obtiene la expresión 3.16. El desarrollo para obtener la expresión 3.16 que calcula el  $CaCO_3$  que desaparece de la corriente de sólidos que entran al calcinador, no se incluye en esta memoria por simplicidad y se puede consultar en la *Publicación IV* correspondiente a este trabajo.



$$\left( \begin{array}{c} \text{CaCO}_3 \text{ que desaparece en la} \\ \text{corriente de circulación} \end{array} \right) = (F_{Ca} + F_0) \bar{X}_{carb} \cdot \frac{f_a}{\ln\left(\frac{1}{1-f_a}\right)} \quad (3.16)$$

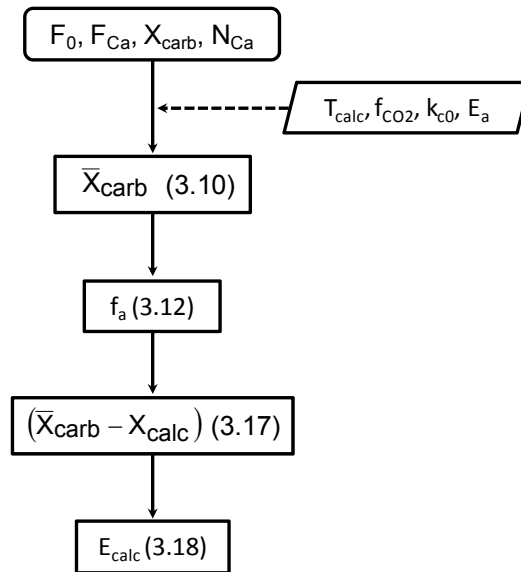
Comparando 3.15 y 3.16 es posible observar que  $(\bar{X}_{carb} - X_{calc})$  es equivalente a:

$$(\bar{X}_{carb} - X_{calc}) = \bar{X}_{carb} \cdot \frac{f_a}{\ln\left(\frac{1}{1-f_a}\right)} \quad (3.17)$$

Una vez definidos todos los términos del balance de materia de la expresión 3.9, fue posible definir  $E_{calc}$  (3.18), combinando las expresiones 3.5 y 3.17.

$$E_{calc} = \frac{f_a}{\ln\left(\frac{1}{1-f_a}\right)} \quad (3.18)$$

Como resultado de las distintas ecuaciones descritas, es posible calcular  $E_{calc}$  de acuerdo con la secuencia de cálculo que se muestra en la figura 3.11. En función de los parámetros de entrada:  $F_0$ ,  $F_{Ca}$ ,  $X_{carb}$  y  $N_{Ca}$ , una vez conocidos los parámetros de operación del calcinador (temperatura,  $T_{calc}$ , y fracción molar de  $\text{CO}_2$  en la fase gas,  $f_{\text{CO}_2}$ ), así como los parámetros cinéticos de la reacción de calcinación ( $k_{c0}$  y  $E_a$ ) es posible hacer una estimación de  $E_{calc}$  empleando las expresiones 3.10, 3.12, 3.17 y 3.18. La sencillez de esta secuencia de cálculo hace que el modelo propuesto en este trabajo resulte una herramienta útil en la estimación del funcionamiento del calcinador en un amplio rango de condiciones de operación.



**Figura 3.11.** Secuencia de cálculo de  $E_{calc}$  según el modelo propuesto

### 3.2.3.3. Principales resultados obtenidos

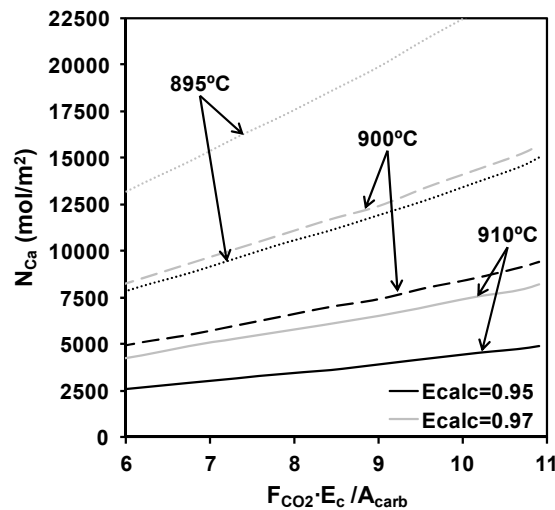
La variable  $F_{Ca} \cdot X_{carb}$  es la que conecta la operación del carbonatador con la del calcinador, y es uno de los parámetros de entrada del modelo de calcinador descrito. Como se ha explicado anteriormente en la sección 1.3.1, el objetivo es alcanzar eficacias de captura de  $CO_2$  equivalentes a 7-9 mol  $CO_2/m^2 \cdot s$  en el carbonatador cuando se aplica a una CT de carbón existente, de manera que esa es la cantidad de  $CO_2$  que se va a transferir del carbonatador al calcinador con la corriente de sólido ( $F_{Ca} \cdot X_{carb}$ ). Existen múltiples combinaciones de  $F_{Ca}$  y  $X_{carb}$  que podrían permitir alcanzar esos valores de eficacias de captura de  $CO_2$ . Sin embargo, valores típicos de conversión de CaO en este tipo de sistemas apuntan a un valor de  $X_{carb}$  habitual en torno a 0.20. Como valor de aporte de material fresco al sistema se escogió un ratio  $F_0/F_{Ca}$  de 0.05, con el fin de no incurrir en unos costes de captura muy elevados como se vio anteriormente en la sección 3.2.1.2. Estos valores de  $F_0/F_{Ca}$  se obtuvieron trabajando en condiciones cercanas a la de mínimo tamaño en el calcinador y, por tanto, con valores de  $F_0$  moderadamente altos ( $F_0/F_{CO_2} \sim 0.20-0.25$  de acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 3.2 anterior). Para estos ratios, la circulación desde el carbonatador se correspondería con  $F_{Ca} \sim 45$  mol/ $m^2 \cdot s$  (equivalente a  $\sim 5$  kg/ $m^2 \cdot s$  considerando un contenido en torno al 50 % en masa de CaO en esa corriente, según los balances de masa resueltos en la sección 3.2.1). Tomando estos valores como parámetros de entrada al modelo de calcinación, se estudió el efecto de las restantes variables de operación ( $T_{calc}$ ,  $N_{Ca}$  y  $f_{CO_2}$ ) en la eficacia de calcinación.

Con respecto al inventario de sólidos ( $N_{Ca}$ ) (tomando un valor típico de  $f_{CO_2}=0.80$ ), se comprobó que su efecto en  $E_{calc}$  es importante cuando se opera cerca de los límites del modelo, esto es operando con bajos  $N_{Ca}$  y con  $T_{calc}$  cercanas al equilibrio de calcinación para el  $f_{CO_2}$  elegido ( $\sim 885^\circ C$ ). Sin embargo, para temperaturas de calcinación a partir de  $910-920^\circ C$  es posible obtener  $E_{calc} > 95\%$  incluso con  $N_{Ca}$  extremadamente bajos ( $\sim 300\text{ kg/m}^2$ ), que estarían fuera de los valores de inventario de sólido razonables en calderas de LFC a mayor escala. En lo que respecta a la concentración de  $CO_2$  en la fase gas, se observó también que modificaciones de  $f_{CO_2}$  resultan importantes en  $E_{calc}$  cuando la temperatura de operación del calcinador se acerca al valor de la temperatura en el equilibrio. Es decir, se observó que  $E_{calc}$  disminuía bruscamente con pequeñas disminuciones en  $T_{calc}$  cuando las condiciones eran cercanas al equilibrio, incluso con inventarios de sólido razonables ( $\sim 1000\text{ kg/m}^2$ ). Sin embargo, para temperaturas en el calcinador cercanas a  $910^\circ C$ , el efecto de la concentración de  $CO_2$  en la fase gas apenas resultó perceptible en el valor de  $E_{calc}$ , siempre y cuando se los valores de  $f_{CO_2}$  que no superasen un  $90\%$  vol. y las condiciones de operación fueran las correspondientes al equilibrio.

En lo que respecta a las dos estrategias de operación posibles en este sistema de captura de  $CO_2$ , que ya se describieron en la sección 3.2.1.2 (alto  $F_0$  y bajo  $F_{Ca}$  para operar con  $X_{carb}$  elevados y viceversa), las predicciones del modelo mostraron que  $E_{calc}$  apenas se ve afectada por las condiciones de  $F_0$  y  $F_{Ca}$  escogidas, operando bajo unas condiciones razonables de  $N_{Ca}$  y  $f_{CO_2}$  en el calcinador ( $\sim 1000\text{ kg/m}^2$  de inventario de sólidos y un  $80\%$  vol. de  $CO_2$  en la fase gas). Por tanto, a la vista de estos resultados y de los mostrados en la sección 3.2.1.2 anterior, la estrategia de operación más adecuada en el sistema de carbonatación/calcinación vendría determinada por la demanda energética en el calcinador ya que se alcanzarían  $E_{calc}$  similares en ambos casos.

Por último, a la vista de las conclusiones que se habían ido obteniendo de los diferentes análisis, se representó la figura 3.12 en la que se indica el  $N_{Ca}$  necesario en el calcinador en cada caso para conseguir un determinado valor de  $E_{calc}$  a  $T_{calc}$  en el rango de  $895-910^\circ C$ . Se modificó la eficacia de captura de  $CO_2$  ( $=F_{CO_2} \cdot E_c / A_{carb}$ , que equivale a  $F_{Ca} \cdot X_{carb} / A_{carb}$ ) en un rango de  $6-11\text{ mol } CO_2 / m^2 \cdot s$ , centrado en torno a los valores esperados en la operación a

mayor escala, que se corresponden con valores de  $E_c$  de entre 60 y 97 %. El rango de temperatura escogido en torno a 900°C se debe a que ese valor de  $T_{calc}$  fue el mínimo necesario en cada uno de los análisis anteriores para conseguir un funcionamiento estable del calcinador aun con variaciones en  $f_{CO_2}$  y  $N_{Ca}$ . A la vista de los resultados mostrados en la figura 3.12 se observa que para unas condiciones de operación razonables en el carbonatador para las que se alcanzan eficacias de captura de  $CO_2$  en torno a 9 mol  $CO_2/m^2 \cdot s$ , las predicciones del modelo desarrollado apuntan que operando con un inventario de sólido en el calcinador en torno a 800-1200  $kg/m^2$  (equivalente  $\sim 8000-12000$  mol  $Ca/m^2$ ), que implicaría tiempos de residencia del sólido de 2-3 min, y temperaturas de 900-910°C es posible conseguir  $E_{calc}$  superiores al 95 %, que equivaldrían a un contenido en  $CaCO_3$  inferior al 1 % (en moles) en la corriente de sólidos que abandona el calcinador. Estos valores de temperatura, apenas 15-25°C por encima del valor de la temperatura de equilibrio (885°C para el  $f_{CO_2}$  considerado) suponen valores mucho más bajos que los considerados hasta ese momento en la bibliografía para conseguir alcanzar calcinación completa (que apuntan a valores cercanos a 950°C), lo que supondría una disminución considerable en la demanda energética del calcinador.



**Figura 3.12.** Predicciones de  $E_{calc}$  para distintos valores de inventario de sólidos ( $N_{Ca}$ ) y eficacias de captura de  $CO_2$  en el carbonatador ( $F_{CO_2} \cdot E_c / A_{carb}$ ) ( $X_{carb}=0.2$  y  $f_{CO_2}=0.80$ )

Recientemente, resultados experimentales obtenidos para la planta piloto de 1.7 MW térmicos situada en la CT de La Pereda han corroborado los resultados obtenidos en este trabajo, demostrando que es posible operar apenas 20-30°C por encima de la temperatura

del equilibrio para conseguir  $E_{\text{calc}}$  prácticamente del 100 % (Arias et al., 2013). Además, con posterioridad a la realización del presente trabajo, fueron publicados modelos de reactor para el calcinador más complejos que el desarrollado en este trabajo que apuntan a la posibilidad de obtener  $E_{\text{calc}}$  del 99 % operando el calcinador a 894°C (Ylätaalo et al., 2014).

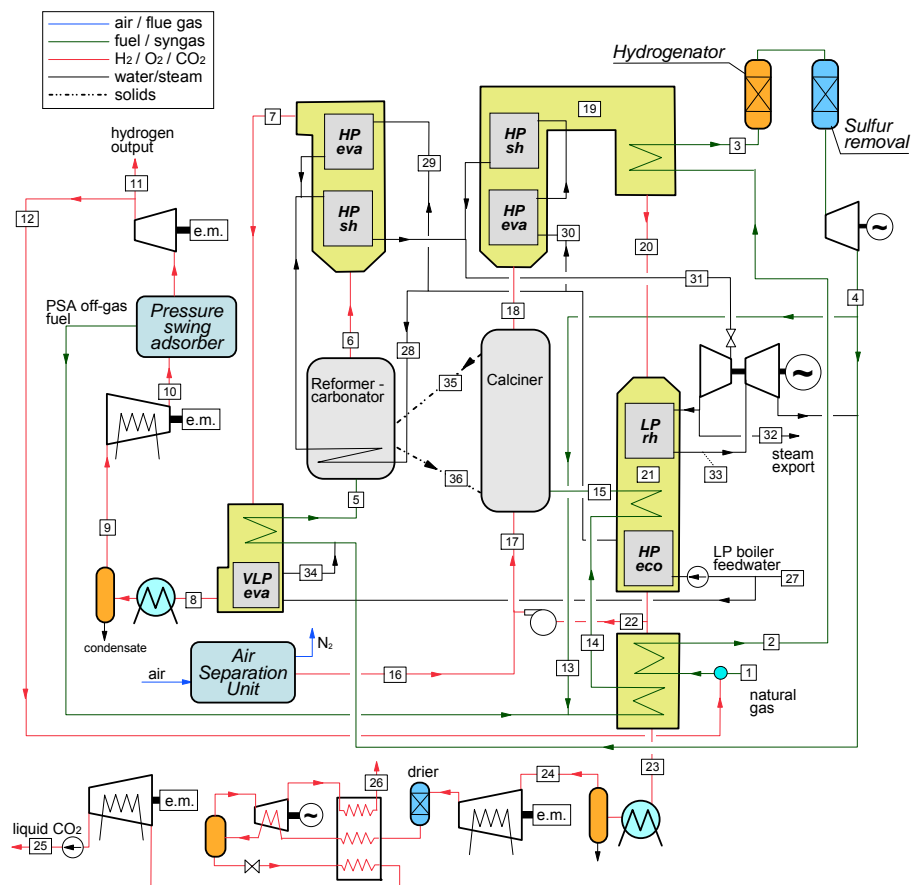
### 3.3. Análisis de procesos de producción de hidrógeno con captura *in situ* de CO<sub>2</sub> mediante ciclos de carbonatación/calcinación de CaO

#### 3.3.1. Reformado de gas natural con vapor con captura *in situ* de CO<sub>2</sub> mediante CaO

Como ya se ha explicado en la sección 1.3.3.1, el proceso de reformado de gas natural con captura *in situ* de CO<sub>2</sub> con CaO propone incorporar un sorbente basado en CaO en el reactor de reformado donde tiene lugar el reformado de gas natural con vapor, de manera que favorece la formación de H<sub>2</sub>, simplifica el proceso y mejora su eficiencia con respecto de la tecnología comercial de producción de H<sub>2</sub>. Por simplicidad a lo largo de esta memoria, este proceso se va a nombrar como SER, que son las siglas de su nombre en inglés *Sorption Enhanced Reforming*. Existen numerosos estudios sobre la síntesis, caracterización y comportamiento de sorbentes cálcicos que han demostrado ser adecuados para el proceso SER debido a su bajo contenido en material inerte y su elevada estabilidad química (Li et al., 2005; Stevens et al., 2007; Martavaltzi and Lemonidou, 2008; Broda and Müller, 2012; Qin et al., 2012), sobre experimentos llevados a cabo en reactores de lecho fijo que demuestran este proceso con sorbentes tanto naturales como sintéticos (Balasubramanian et al., 1999; Ding and Alpay, 2000; Yi and Harrison, 2005; Johnsen et al., 2006b), así como estudios teóricos sobre modelado de reactores tanto de lecho fijo como de lecho fluidizado que operan en condiciones de SER y que han permitido optimizar las condiciones de operación desde el punto de vista del equilibrio termodinámico (Lee et al., 2004; Johnsen et al., 2006a; Li et al., 2006; Li and Cai, 2007; Wang et al., 2010b; Wang et al., 2011b; Fernández et al., 2012b). Sin embargo, como ya se ha comentado anteriormente, en el momento en el que se realizó este trabajo, apenas existían en la literatura trabajos dedicados a analizar y optimizar el funcionamiento de una planta de producción de hidrógeno basada en esta tecnología, que constituye por tanto el principal objetivo del trabajo descrito a continuación.

Se desarrolló un modelo de simulación en Aspen Hysys de una planta de producción de H<sub>2</sub> basada en el proceso SER, que emplea el sistema de reactores de LFC mostrado anteriormente en la figura 1.11. Con el objetivo de definir el tamaño de la planta y las condiciones del H<sub>2</sub> obtenido como producto, se consideró que esta planta de producción de H<sub>2</sub> se encontraba instalada en una planta de mayor tamaño (por ejemplo, una refinería)

de manera que se tomó una producción de  $H_2$  de  $30000 \text{ m}^3\text{N/h}$  a 29 bar, típica en este tipo de instalaciones. El modelo desarrollado incluye, además de los reactores de reformado y regeneración característicos de este proceso, un sistema de desulfuración de gas natural, un sistema de aprovechamiento energético para generar vapor a 100 bar y  $485^\circ\text{C}$  que produce electricidad en una turbina, un sistema de purificación mediante adsorción de la corriente de  $H_2$  obtenida para su uso externo y, finalmente, el sistema de purificación y compresión de la corriente de  $CO_2$  separada para su posterior transporte y almacenamiento. El diagrama de proceso para el modelo de simulación desarrollado es el que se muestra en la figura 3.13.



**Figura 3.13.** Diagrama de proceso del modelo de simulación desarrollado para una planta de producción de  $H_2$  mediante reformado de gas natural con vapor con captura *in situ* de  $CO_2$  con

CaO

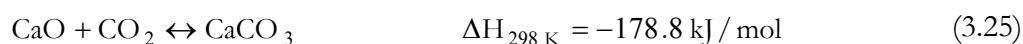
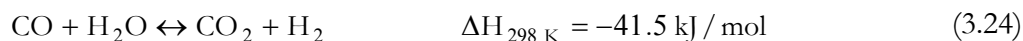
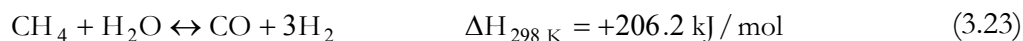
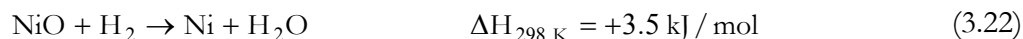
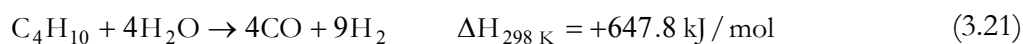
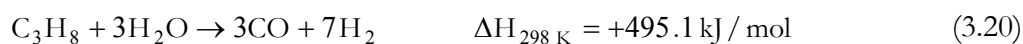
### 3.3.1.1. Descripción del modelo de simulación desarrollado

Se consideró el reactor de reformado/carbonatación y el calcinador como dos reactores de LFC conectados entre sí, que operan a presión cercana a la atmosférica (1.27 bar) y a diferente temperatura. El gas natural alimentado al proceso (a 15°C y ~30 bar) estaba compuesto mayoritariamente por CH<sub>4</sub> (89 %vol. CH<sub>4</sub>) con un PCI de 46.482 MJ/kg. Se calienta hasta 365°C mezclado con una pequeña fracción de H<sub>2</sub> hasta conseguir 2-5 %vol. H<sub>2</sub> y se introduce a la unidad de hidrogenación, en la que los compuestos de azufre presentes en el gas natural se transforman en H<sub>2</sub>S. Tras la hidrogenación el gas pasa por un lecho de ZnO para eliminar el H<sub>2</sub>S mediante la formación de ZnS. Tras ser expandido hasta presión cercana a la atmosférica, se divide en dos corrientes que serán alimentadas a los reactores de reformado y de calcinación. El gas natural enviado al reactor de reformado se mezcla con vapor sobrecalentado (en una proporción que viene definida por el ratio vapor/carbono o ratio S/C), y se calienta hasta 300°C para ser alimentada a dicho reactor.

En el reactor de reformado/carbonatación tiene lugar la descomposición de los hidrocarburos más pesados del gas natural a CO e H<sub>2</sub> (reacciones 3.19, 3.20 y 3.21) que se consideraron como reacciones irreversibles debido a la presencia de suficiente catalizador de Ni en el reactor, la reacción de activación del catalizador de Ni (reacción 3.22) que llega al reactor de reformado en forma de NiO procedente del calcinador, y el equilibrio de las reacciones de reformado de CH<sub>4</sub> (reacción 3.23), reacción WGS (reacción 3.24) y carbonatación del CaO (reacción 3.25). La temperatura de operación del reactor de reformado (T<sub>ref</sub>) se modificó en el rango de 600-650°C con el objetivo de maximizar la conversión a H<sub>2</sub> en el equilibrio. A pesar de la endotermicidad de las reacciones 3.19, 3.20 y 3.21 se observó que era posible recuperar energía en el interior de este reactor (Q<sub>ref</sub>) debido a la energía liberada en la reacción 3.25 y al enfriamiento de la corriente de sólidos procedentes del calcinador a mayor temperatura. Para el caso de T<sub>ref</sub>=650°C, esta energía Q<sub>ref</sub> era prácticamente nula lo que significa que no es posible conseguir T<sub>ref</sub>>650°C sin aportar energía en este reactor (por ejemplo, quemando gas natural adicional o introduciendo la alimentación por encima de 300°C). Debido a esta restricción, no se probaron valores de T<sub>ref</sub>>650°C operando el reactor de reformado a presión prácticamente igual a la atmosférica.







En el modelo desarrollado, se consideró un sorbente cálcico sintético con una composición de 85 %(masa) de CaO sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una conversión residual de CaO del 40 % tras ser sometido a sucesivos ciclos de carbonatación/calcinación. Estas propiedades se estimaron en base a la información publicada en la literatura sobre sorbentes cálcicos de CO<sub>2</sub> con elevada estabilidad química y conversión de CaO, que resultan adecuados para este proceso de producción de H<sub>2</sub> en el que el combustible empleado en el calcinador no contiene cenizas ni azufre (Li et al., 2005; Martavaltzi and Lemonidou, 2008; Broda and Müller, 2012; Qin et al., 2012). Para tener cierta cantidad de material de CaO en exceso, se consideró una circulación de sólido de 3 moles de Ca (en la corriente sólida que circula desde el calcinador) por mol de C (en la corriente gaseosa de gas natural) a la entrada del reactor de reformado (es decir, un ratio  $F_{\text{Ca}}/F_{\text{C}}=3$ ). Para el catalizador de níquel, se consideró una composición de 18 %(masa) de Ni sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trabajando con un ratio másico catalizador/sorbente de 0.3 en la corriente de sólidos a la entrada del reactor de reformado (Wang et al., 2010b), calculado dicho ratio como masa de catalizador activado (incluyendo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y considerando Ni en vez de NiO) dividido entre la masa de CaO en el sorbente.

El gas rico en H<sub>2</sub> a la salida del reformador se enfría hasta ~30°C para ser introducido en el condensador, consiguiéndose así eliminar prácticamente toda la humedad hasta un contenido <4 %vol. de H<sub>2</sub>O. Tras el condensador, el gas puede llegar a contener purezas de H<sub>2</sub> de hasta 97 %vol., dependiendo de las condiciones escogidas en el reactor de reformado, y se comprime hasta una presión de 20 bar para ser introducido a la unidad de purificación basada en la tecnología PSA (Adsorción por cambio de presión, del inglés *Pressure Swing Adsorption*). En esta unidad PSA se consigue separar el 90 % del H<sub>2</sub> presente

en el gas para obtener un producto con una pureza de H<sub>2</sub> superior al 99.99 %vol. a una presión ligeramente inferior que la del gas alimentado (~20 bar en este caso). Este producto se comprime de nuevo hasta una presión de 29 bar para ser empleado en el proceso industrial en el que esta planta se encuentra instalada. El gas rechazo de la unidad PSA, a presión prácticamente igual a la atmosférica, contiene las impurezas que han quedado retenidas durante la etapa de adsorción (CH<sub>4</sub> no convertido, CO y CO<sub>2</sub>) y cierta cantidad de H<sub>2</sub> que no ha sido separado con el producto.

El reactor de calcinación se diseñó como un reactor adiabático en el que se quema gas natural y el gas rechazo de la unidad PSA, empleando O<sub>2</sub> prácticamente puro como comburente (95 %vol. O<sub>2</sub>, 2 %vol. N<sub>2</sub> y 3 %vol. Ar) para aportar la energía necesaria en este reactor. El comburente se diluyó hasta un contenido en O<sub>2</sub> del 35 %vol. a la entrada del calcinador recirculando una fracción del gas rico en CO<sub>2</sub> a la salida del calcinador a 300°C. La cantidad de O<sub>2</sub> introducida en el calcinador se ajustó para tener un exceso de O<sub>2</sub> de 1.5 %vol. en la corriente que abandona el calcinador. Como consecuencia de estas hipótesis, la concentración de CO<sub>2</sub> en el calcinador resultó ser de 55-60 %vol., de modo que, para asegurar la calcinación completa del CaCO<sub>3</sub> se decidió que el calcinador operase a 885°C de acuerdo con los resultados mostrados previamente en 3.2.3.3. Además de la reacción de calcinación completa del CaCO<sub>3</sub> y de la combustión completa del combustible, en el calcinador tiene lugar la oxidación del Ni del catalizador debido a la existencia de una atmósfera oxidante. El gas a la salida del calcinador que no se recircula de nuevo al calcinador tras ser enfriado hasta 300°C se alimenta a la unidad de purificación y compresión de CO<sub>2</sub> (CPU, acrónimo de *Compression and Purification Unit*) para su posterior transporte y almacenamiento. A esta unidad CPU llega un gas con un contenido en CO<sub>2</sub> del 93-94 %vol., del que deben de eliminarse los gases no-condensables con el fin de conseguir una pureza final de 96 %vol. de CO<sub>2</sub>. La presión final considerada para esta corriente de CO<sub>2</sub> fue de 110 bar.

A pesar de emplear un combustible libre de cenizas y de azufre en el reactor de calcinación que evita la formación de CaSO<sub>4</sub> y la acumulación de cenizas en el proceso así como la desactivación del catalizador de Ni presente en el sólido, se consideró un mínimo de aporte de sorbente fresco en el calcinador (F<sub>0</sub>) con el fin de compensar posibles pérdidas de material por atrición. En concreto, se escogió un valor de F<sub>0</sub> equivalente a 0.001 moles de

Ca por mol de C alimentado al reactor de reformado (es decir, un ratio  $F_0/F_C=0.001$ ), que implica valores muy bajos de  $F_0$  en el sistema y minimiza por tanto las pérdidas de catalizador con la purga de sólidos. Con el fin de compensar esta pérdida de catalizador, se introdujo la cantidad correspondiente de catalizador con dicho aporte  $F_0$ .

Los flujos de energía disponibles en los distintos intercambiadores de calor donde se enfrían las corrientes gaseosas obtenidas en el reactor de reformado y de regeneración, así como la energía recuperada en el interior del reactor de reformado, se emplean para calentar las corrientes de entrada a ambos reactores y para generar vapor a 485°C y 100 bar que se expande en una turbina de vapor para generar electricidad. Una parte de este vapor se expande hasta presión atmosférica para satisfacer las necesidades de vapor en el reactor de reformado, y el resto se expande únicamente hasta 6 bar para ser empleado en el proceso industrial en el que esta planta de producción de  $H_2$  se encuentra instalada. Por simplicidad en esta memoria, no se han incluido las especificaciones del sistema de recuperación de calor y de los equipos incluidos (compresores, bombas, ventiladores, turbina de vapor,...), que se encuentran descritos en la tabla 1 de la *Publicación V* que corresponde a este trabajo.

### 3.3.1.2. Definición de los índices de rendimiento del proceso

Con el fin de analizar los resultados obtenidos en este trabajo, se definieron los siguientes índices o parámetros que son representativos de la producción de  $H_2$ , consumo de energía y/o emisiones de  $CO_2$  a la atmósfera:

- Eficiencia de producción de hidrógeno ( $\eta_{H_2}$ ): es la relación entre la energía de la corriente de hidrógeno obtenida como producto para uso final y la energía del gas natural alimentado al proceso (ambos referidos al PCI):

$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}}{\dot{m}_{GN} \cdot PCI_{GN}} \quad (3.26)$$

Como se ha comentado anteriormente, en todos los casos se tomó como base de cálculo una producción de 30000  $m^3N/h$ , lo que equivale a una producción de hidrógeno de 90 MW ( $= \dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}$ )

- Consumo equivalente de gas natural ( $\dot{m}_{GN,eq}$ ): es el consumo de gas natural que realmente se dedica a la producción de hidrógeno, es decir, descontando el consumo de gas natural equivalente a la producción de vapor que se exporta del proceso para su uso en otro proceso (este vapor se contabiliza mediante el parámetro  $Q_{th}$ , que representa la energía térmica liberada en la condensación de la corriente de vapor exportado) y el consumo de gas natural equivalente a la producción eléctrica en el proceso ( $W_{el}$ ):

$$\dot{m}_{GN,eq} = \dot{m}_{GN} - \frac{Q_{th}}{\eta_{th,ref} \cdot PCI_{GN}} - \frac{W_{el}}{\eta_{el,ref} \cdot PCI_{GN}} \quad (3.27)$$

Siendo  $\eta_{th,ref}$  (=90 %) y  $\eta_{el,ref}$  (=58.3 %) las eficiencias tomadas como referencia para la producción de energía térmica y de electricidad, respectivamente, de acuerdo con el estado del arte de calderas industriales y ciclos combinados comerciales (Franco et al., 2011).

- Eficiencia equivalente de producción de hidrógeno ( $\eta_{eq,H2}$ ): es análoga a la eficiencia de producción de hidrógeno descrita por la ecuación 3.26 pero referida a la energía asociada al consumo equivalente de gas natural:

$$\eta_{eq,H2} = \frac{\dot{m}_{H2} \cdot PCI_{H2}}{\dot{m}_{GN,eq} \cdot PCI_{GN}} \quad (3.28)$$

Esta eficiencia equivalente permite comparar de una manera homogénea el rendimiento térmico de plantas que producen diferentes cantidades de hidrógeno, electricidad y vapor.

- Eficacia de captura de CO<sub>2</sub> (CCR): es la relación entre el CO<sub>2</sub> capturado y las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas al contenido en carbono del gas natural alimentado al proceso:

$$CCR = \frac{\dot{m}_{CO2,capt}}{\dot{m}_{GN} \cdot e_{CO2,GN}} \quad (3.29)$$

Siendo  $e_{CO2,GN}$  el factor de emisiones específicas de CO<sub>2</sub> del gas natural (2.65 kg CO<sub>2</sub> producido/kg gas natural, según la composición del gas natural considerado)

- Eficacia equivalente de captura de CO<sub>2</sub> (CCR<sub>eq</sub>): es análoga a la eficacia de captura de CO<sub>2</sub> descrita por la ecuación 3.29 pero referida al consumo equivalente de gas natural:

$$CCR_{eq} = \frac{\dot{m}_{CO2,capt}}{\dot{m}_{GN,eq} \cdot e_{CO2,GN}} \quad (3.30)$$

- Emisiones específicas de CO<sub>2</sub> (E): son las emisiones de CO<sub>2</sub> en el proceso expresadas en gCO<sub>2</sub> emitidos por MJ de H<sub>2</sub> producido:

$$E = \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{em}}}{\dot{m}_{\text{H}_2} \cdot \text{PCI}_{\text{H}_2}} \quad (3.31)$$

Siendo  $\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{em}}$  el flujo másico (en kg/s) de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera.

- Emisiones equivalentes específicas de CO<sub>2</sub> (E<sub>eq</sub>): son las emisiones de CO<sub>2</sub> en el proceso (en gCO<sub>2</sub> emitidos por MJ de H<sub>2</sub> producido) teniendo en cuenta la emisiones de CO<sub>2</sub> específicas asociadas a la electricidad producida W<sub>el</sub> y a la energía térmica del vapor exportado Q<sub>th</sub>:

$$E_{\text{eq}} = \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{em}} - W_{\text{el}} \cdot E_{\text{el}} - Q_{\text{th}} \cdot E_{\text{th}}}{\dot{m}_{\text{H}_2} \cdot \text{PCI}_{\text{H}_2}} \quad (3.32)$$

Siendo E<sub>el</sub> (=97.7 gCO<sub>2</sub>/MW<sub>el</sub>) y E<sub>th</sub> (=63.3 gCO<sub>2</sub>/MW<sub>th</sub>) las emisiones específicas por unidad de electricidad y de energía térmica, respectivamente, calculadas a partir de las emisiones específicas de CO<sub>2</sub> del gas natural y las eficiencias tomadas como referencia para la producción de energía térmica y de electricidad.

- SPECCA<sub>eq</sub> (del inglés *Specific Primary Energy Consumption for CO<sub>2</sub> Avoided*): parámetro que estima el consumo de energía térmica necesario para evitar la emisión de 1 kg de CO<sub>2</sub> (en MJ/kg CO<sub>2</sub>):

$$\text{SPECCA}_{\text{eq}} = \frac{\left( \frac{1}{\eta_{\text{eq}, \text{H}_2}} - \frac{1}{\eta_{\text{eq}, \text{H}_2} |_{\text{ref}}} \right)}{E_{\text{eq}, \text{ref}} - E_{\text{eq}}} \cdot 1000 \quad (3.33)$$

Siendo  $\eta_{\text{eq}, \text{H}_2} |_{\text{ref}}$  y E<sub>eq,ref</sub> la eficiencia equivalente de producción de hidrógeno y las emisiones equivalentes específicas de CO<sub>2</sub> de la planta de producción de hidrógeno considerada como referencia sin incluir captura de CO<sub>2</sub>.

### 3.3.1.3. Descripción de la planta de referencia

Para comparar los resultados obtenidos en esta planta de producción de H<sub>2</sub> basada en el proceso SER, se desarrolló un modelo de simulación para una planta de producción de H<sub>2</sub> comercial basada en el proceso de reformado de gas natural con vapor, cuyas principales características se han descrito brevemente en la sección 1.2.1.2 anterior. Se consideraron dos escenarios de operación posibles: con captura de CO<sub>2</sub> mediante absorción química con MDEA y sin captura de CO<sub>2</sub>.

Una vez eliminado el azufre, siguiendo el mismo procedimiento que el explicado en la sección 3.3.1.1, el gas natural se mezcla con vapor en un ratio  $S/C=4^{14}$  y se calienta hasta  $490^{\circ}\text{C}$  para ser alimentado a un reactor adiabático de pre-reformado cuyo principal objetivo es descomponer los hidrocarburos más pesados del gas natural (de acuerdo con las reacciones 3.19, 3.20 y 3.21) en presencia de un catalizador de níquel. A la salida de este reactor de pre-reformado, la mezcla gaseosa (fundamentalmente  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$ ) se calienta a  $650^{\circ}\text{C}$  y se introduce en el reactor principal de reformado que opera a  $890^{\circ}\text{C}$  y 32 bar, en el que tiene lugar la reacción de reformado de  $\text{CH}_4$  (reacción 3.23) y de WGS (reacción 3.24) en presencia de un catalizador de Ni. La energía necesaria en este reactor proviene de quemar un combustible con aire a  $1010^{\circ}\text{C}$  en el horno en el que se encuentran inmersos los tubos del reactor principal de reformado. El gas de reformado (44-50 %vol. de  $\text{H}_2$ ) se enfría hasta aproximadamente  $330^{\circ}\text{C}$  para ser alimentado al primero de los reactores de WGS, recuperando la energía disponible para producir vapor saturado a 100 bar de presión. A la salida del reactor de WGS el gas se enfría hasta  $200^{\circ}\text{C}$  y se alimenta a una segunda unidad de WGS para favorecer todavía más la conversión del CO presente en el gas a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . El gas a la salida de esta segunda unidad WGS se enfría hasta temperatura ambiente para condensar el  $\text{H}_2\text{O}$  presente en el gas, y ser enviado a la unidad de absorción con MDEA en donde se separa el 95 % del  $\text{CO}_2$  presente en el gas para ser enviado a la unidad CPU. La corriente de gas prácticamente sin  $\text{CO}_2$ , que tiene un contenido en  $\text{H}_2 >95$  %vol. y que se encuentra a 29 bar, se separa en dos fracciones: una de ellas se envía a la unidad PSA para separar la corriente de  $\text{H}_2$  puro que constituye el producto, y la otra fracción se quema con aire para aportar la energía necesaria en el reactor principal de reformado. En la unidad PSA se separa el 90 % del  $\text{H}_2$  contenido en el gas y el gas rechazo se usa como combustible en el reactor principal de reformado junto con el gas rico en  $\text{H}_2$  anterior. La corriente de aire para quemar estas corrientes de gases ricas en  $\text{H}_2$  se ajustó para tener  $\sim 5$  %vol. de  $\text{O}_2$  en el gas de combustión.

En la configuración sin captura de  $\text{CO}_2$ , se prescinde del segundo reactor de WGS y de la unidad de absorción con MDEA, de manera que a la salida del primer reactor de WGS el gas se enfría hasta temperatura ambiente para condensar el  $\text{H}_2\text{O}$ . El gas a la salida del

---

<sup>14</sup>El ratio  $S/C=4$  se escogió para favorecer la conversión de CO a  $\text{CO}_2$  en las unidades WGS a alta y baja temperatura, y así conseguir eficacias de captura de  $\text{CO}_2$  (CCR) elevadas de hasta 85 %, comparables a las obtenidas en la planta basada en el proceso SER. En el caso de haber escogido el mismo  $S/C$  que en el caso sin captura de  $\text{CO}_2$  ( $\sim 2.7$ ), se obtendrían  $\text{CCR} \sim 65$  %, notablemente más bajas que en el SER.

condensador se alimenta a la unidad PSA de purificación en la que se separa una corriente de H<sub>2</sub> con una pureza del 99.999 %vol. a 29 bar. En esta configuración, el combustible en el reactor principal de reformado es el gas rechazo de la PSA y gas natural adicional. El ratio S/C en este caso se fijó en torno a 2.7, inferior al elegido en la configuración con captura de CO<sub>2</sub> ya que en este caso no es tan importante alcanzar altas concentraciones de CO<sub>2</sub> a la salida de la etapa de WGS ya que no hay una unidad de absorción química. A pesar de que altos valores del ratio S/C permitirían alcanzar mayores conversiones de CH<sub>4</sub>, lo habitual en las plantas modernas de reformado es operar con valores de este ratio S/C moderadamente más bajos (en torno a 2.5), con el fin de reducir el flujo másico circulando en el sistema y reducir así el tamaño de los equipos y la inversión. Además, aquellas plantas operando con bajos valores del ratio S/C permiten mejorar la eficiencia térmica del proceso y por tanto reducir el coste de operación (Rostrup-Nielsen et al., 2002). Para el valor del ratio S/C de 2.7 escogido, se obtiene un valor de conversión de CH<sub>4</sub> elevado del 80 % y un ratio H<sub>2</sub>O/CO en torno a 3 a la entrada de la etapa WGS, suficiente para favorecer la conversión a H<sub>2</sub> en esta etapa.

Al igual que para la planta de producción de H<sub>2</sub> basada en el proceso SER, la energía recuperada al enfriar la corriente de gas de reformado y el gas de combustión se empleó para generar vapor sobrecalentado a 100 bar y 485°C que se expande en una turbina de vapor para producir electricidad. En esta planta de referencia, el vapor se expande hasta ~40 bar para separar el vapor necesario en el reactor de reformado y el resto del vapor se expande hasta 6 bar para ser exportado como vapor de proceso y para ser consumido en la etapa de regeneración de la MDEA. Los resultados obtenidos para esta planta de referencia con y sin captura de CO<sub>2</sub> se incluyen en la siguiente sección 3.3.1.4, en donde se comparan con los resultados obtenidos para la planta basada en el proceso SER.

#### **3.3.1.4. Principales resultados obtenidos. Comparación con la planta de referencia.**

Los parámetros de operación considerados en el modelo de simulación para la planta de producción de H<sub>2</sub> basada en el proceso SER fueron la temperatura de operación del reactor de reformado ( $T_{ref}$ ), la relación molar vapor/carbono en el gas alimentado al reactor de reformado (ratio S/C), la presión de operación de los reactores de reformado y de calcinación (P), el porcentaje de recuperación de H<sub>2</sub> en la unidad PSA de purificación de H<sub>2</sub>

y la circulación de sólidos entre reactores (parámetro que determina la relación molar calcio/carbono a la entrada del reactor de reformado). Entre estas variables de operación, el consumo de vapor en el reactor de reformado resultó clave en la optimización energética del proceso, ya que determina la conversión a  $H_2$  en este reactor y por tanto el consumo de combustible por unidad de  $H_2$  producido, así como el balance energético del proceso debido al consumo de energía asociado a la generación de ese vapor necesario. Por ello, el efecto de este parámetro de operación, junto con el efecto de  $T_{ref}$ , es el que se analiza a continuación en esta memoria. En la *Publicación V* correspondiente a este trabajo se puede encontrar el estudio de los restantes parámetros anteriormente citados, cuyo efecto en el funcionamiento del proceso no ha sido tan importante como el efecto de  $T_{ref}$  y del ratio S/C.

Se analizó el efecto de este consumo de vapor modificando el valor del ratio S/C para diferentes valores de  $T_{ref}$  entre 600 y 650°C. Se pudo comprobar que para cada valor de  $T_{ref}$  escogido, existía un rango de posibles valores del ratio S/C. El máximo y el mínimo valor de ese ratio S/C para cada valor de  $T_{ref}$  se muestran en la tabla 3.4 y se corresponden con los siguientes escenarios del proceso mostrado en la figura 3.13:

- Máximo valor del ratio S/C: se corresponde con aquella configuración en la que la totalidad del vapor generado en el proceso a 485°C y 100 bar se expande hasta presión atmosférica para ser alimentado al reactor de reformado. En este caso, no existe vapor exportado a 6 bar y, por tanto,  $Q_{th}=0$  como puede verse en la tabla 3.4. En esta configuración, se necesita la menor cantidad de gas natural en el reactor de reformado para satisfacer la producción de 30000 m<sup>3</sup>N/h de  $H_2$ , debido a que el equilibrio de las reacciones 3.23, 3.24 y 3.25 se encuentra termodinámicamente favorecido y la conversión de  $CH_4$  a  $H_2$  es elevada. Este hecho, se traduce en un bajo calor de combustión del gas rechazo de la unidad PSA (debido al bajo contenido en  $CH_4$  en este gas) y, por tanto, en un mayor consumo de gas natural en el calcinador.
- Mínimo valor del ratio S/C: se corresponde con aquellas condiciones en las que la combustión del gas rechazo de la unidad PSA aporta justo la energía necesaria en el calcinador sin necesidad de introducir gas natural adicional. Lo que ocurre en estos casos es que, al disminuir el ratio S/C por debajo del máximo valor anterior, y disminuir la conversión de  $CH_4$  a  $H_2$  en el reactor de reformado, aumenta la energía



contenida en el gas rechazo de la PSA que será máxima para estas condiciones de mínimo S/C. En esta configuración, la cantidad de gas natural en el reactor de reformado para satisfacer la producción de 30000 m<sup>3</sup>N/h de H<sub>2</sub> y de vapor exportado a 6 bar en el proceso toman los máximos valores, tal y como se puede comprobar en la tabla 3.4.

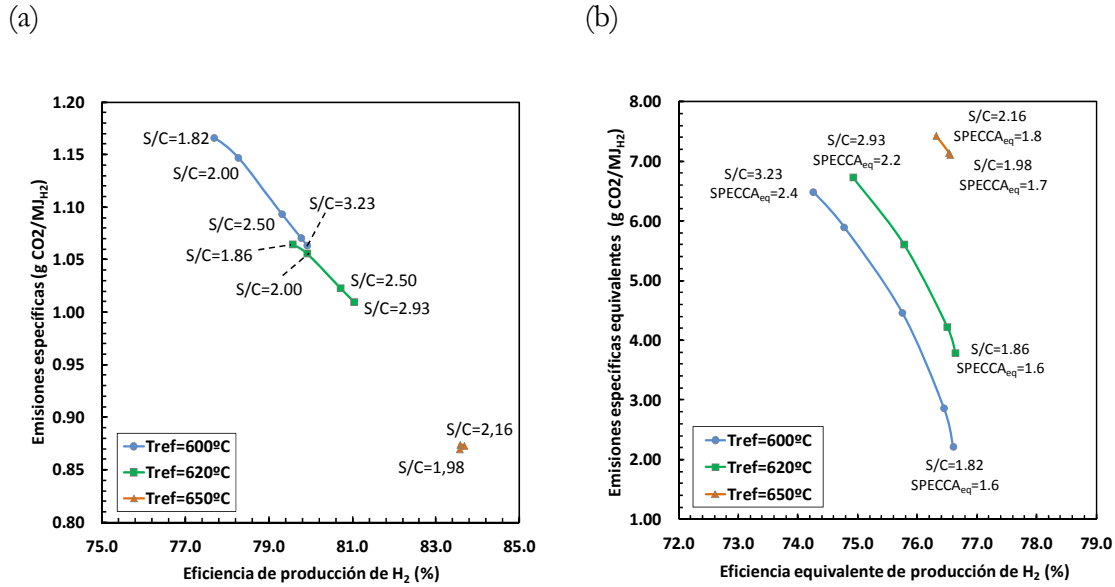
**Tabla 3.4.** Resultados obtenidos para diferentes valores de T<sub>ref</sub> operando bajo las condiciones de máximo y mínimo ratio S/C en el reactor de reformado

| Temperatura reactor de reformado  | 600°C |       | 620°C |       | 650°C |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ratio S/C máximo y mínimo   | 3.23  | 1.82  | 2.93  | 1.86  | 2.16  | 1.98  |
| Energía gas natural alimentado (MW)   | 112.6 | 115.8 | 111.0 | 113.1 | 107.6 | 107.7 |
| % gas natural al reactor reformado  | 81.04 | 100.0 | 83.77 | 100.0 | 96.37 | 100.0 |
| Energía introducida al calcinador (MW)  | 35.90 | 38.17 | 34.41 | 35.79 | 31.22 | 31.28 |
| Energía en el gas rechazo PSA (MW)  | 14.42 | 38.17 | 16.28 | 35.79 | 26.78 | 31.28 |
| Q <sub>ref</sub> (MW)   | 2.69  | 5.87  | 1.42  | 3.48  | 0.05  | 0.18  |
| Producción eléctrica proceso, W <sub>el</sub> (MW)  | -4.99 | -5.43 | -5.28 | -5.67 | -6.04 | -6.16 |
| Energía térmica exportada, Q <sub>th</sub> (MW)   | 0.00  | 6.93  | 0.00  | 4.86  | 0.00  | 0.62  |
| Energía gas natural equivalente(MW)   | 121.2 | 117.5 | 120.1 | 117.4 | 117.9 | 117.5 |
| Producción H <sub>2</sub> reactor reformado (moles H <sub>2</sub> obtenidos reactor reformado/moles CH <sub>4</sub> equivalente <sup>15</sup> alimentados al reactor reformado) | 3.64  | 2.87  | 3.58  | 2.94  | 3.21  | 3.09  |
| Producción global H <sub>2</sub> (moles H <sub>2</sub> /moles CH <sub>4</sub> equivalente)  | 2.66  | 2.58  | 2.70  | 2.65  | 2.78  | 2.78  |
| η <sub>H2</sub> (%)   | 79.90 | 77.67 | 81.03 | 79.56 | 83.67 | 83.56 |
| η <sub>eq,H2</sub> (%)  | 74.25 | 76.60 | 74.92 | 76.63 | 76.31 | 76.55 |
| CCR (%)   | 98.51 | 98.37 | 98.56 | 98.51 | 98.72 | 98.72 |
| CCR <sub>eq</sub> (%)   | 91.54 | 97.01 | 91.14 | 94.90 | 90.04 | 90.44 |
| E (gCO <sub>2</sub> /MJ de H <sub>2</sub> )   | 1.06  | 1.17  | 1.01  | 1.07  | 0.87  | 0.87  |
| E <sub>eq</sub> (gCO <sub>2</sub> /MJ de H <sub>2</sub> )   | 6.49  | 2.22  | 6.74  | 3.80  | 7.43  | 7.12  |
| SPECCA <sub>eq</sub> (MJ/kg CO <sub>2</sub> )   | 2.37  | 1.59  | 2.18  | 1.62  | 1.81  | 1.73  |

En la figura 3.14 se representan los resultados de η<sub>H2</sub> y η<sub>eq,H2</sub> obtenidos para todos los valores del ratio S/C en el rango de T<sub>ref</sub> de 600-650°C. Tal y como se observa en la figura 3.14 (a), tanto la temperatura del reactor de reformado como el aporte de vapor en este reactor tienen un efecto muy importante en η<sub>H2</sub>, observándose un incremento de η<sub>H2</sub> y una disminución de las emisiones de CO<sub>2</sub> al aumentar tanto la temperatura como el valor del ratio S/C en el reactor de reformado. Este efecto se debe a que un incremento del ratio S/C implica un aumento en la conversión a H<sub>2</sub> en el reactor de reformado y, por tanto, disminuye la cantidad de gas natural necesaria en este reactor para conseguir la producción

<sup>15</sup>CH<sub>4</sub> equivalente de una mezcla de hidrocarburos es la cantidad de CH<sub>4</sub> que tiene la misma capacidad de generación de H<sub>2</sub> mediante las reacciones 3.23 y 3.24. Se calcula mediante la expresión: m<sub>CH4,eq</sub>=m<sub>CH4</sub>+7/4·m<sub>C2H6</sub>+5/2·m<sub>C3H8</sub>+13/4·m<sub>C4H10</sub>

de  $H_2$  establecida como base de cálculo. Además, al aumentar  $T_{ref}$  la diferencia de temperatura entre los reactores de reformado y calcinación disminuye, lo que implica un menor consumo de energía en el reactor de calcinación para calentar los sólidos provenientes del reactor de reformado hasta la temperatura de calcinación ( $885^\circ C$  en estos casos). Ambos factores provocan que el mayor valor de  $\eta_{H_2}$  obtenido sea de 83.7 %, correspondiente a la mayor de las temperaturas en el reactor de reformado ( $650^\circ C$ ) operando con el máximo valor del ratio S/C (en torno a 2.2). Si se observa  $\eta_{eq,H_2}$  las tendencias observadas al modificar  $T_{ref}$  y el ratio S/C son opuestas. De acuerdo con los resultados mostrados en la figura 3.14 (b), los mejores resultados de  $\eta_{eq,H_2}$  y  $E_{eq}$  se obtienen operando a la menor de las temperaturas y con el menor de los ratios S/C en el reactor de reformado. Al disminuir  $T_{ref}$ , aumenta la diferencia de temperatura entre los reactores de reformado y calcinación y, en definitiva,  $Q_{ref}$  que está ligada a la producción de vapor a  $485^\circ C$  y 100 bar. Por tanto, al disminuir  $T_{ref}$  aumenta la producción de electricidad en la turbina de vapor y, por tanto, aumenta  $W_{el}$  que tiene un efecto positivo en  $\eta_{eq,H_2}$  de acuerdo con las expresiones 3.27 y 3.28. Con respecto al efecto del ratio S/C, una disminución del aporte de vapor en el reactor de reformado implica un aumento en la cantidad de vapor exportado a 6 bar, es decir, un aumento de  $Q_{th}$ . Análogamente a lo que ocurría con  $W_{el}$ , un aumento en  $Q_{th}$  se traduce en un aumento de  $\eta_{eq,H_2}$  de acuerdo con las expresiones 3.27 y 3.28. A pesar de estos efectos, el valor de  $\eta_{eq,H_2}$  obtenido para  $T_{ref}=650^\circ C$  y un ratio S/C máximo en torno a 2.2 es de 76.3 % que, de acuerdo con los valores de la tabla 3.4, se encuentra entre los máximos valores de  $\eta_{eq,H_2}$ . Por tanto, estas condiciones de  $T_{ref}$  y del ratio S/C son las que se consideraron como óptimas para el funcionamiento de la planta de producción de  $H_2$  basada en el proceso SER, cuyo diagrama de proceso se representa en la figura 3.13.



**Figura 3.14.** (a)  $\eta_{H_2}$  vs. E y (b)  $\eta_{eq,H_2}$  vs.  $E_{eq}$  para diferentes valores de  $T_{ref}$  y del ratio S/C en el reactor de reformado

En la tabla 3.5 se recogen los principales resultados obtenidos para la planta de referencia de producción de H<sub>2</sub> con y sin captura de CO<sub>2</sub>, junto con los obtenidos para la planta de producción de H<sub>2</sub> mediante el proceso SER para las condiciones óptimas. En primer lugar es importante destacar que, a pesar del consumo de energía en el reactor de calcinación, el consumo de gas natural en la planta basada en el proceso SER es casi un 20 % inferior que la planta convencional de producción de H<sub>2</sub> incluyendo captura de CO<sub>2</sub> mediante absorción con aminas, operando a temperaturas mucho más bajas. Este hecho se traduce en un valor de  $\eta_{H_2}$  de casi un 84 %, 15 puntos porcentuales por encima del valor obtenido para la planta de referencia con captura de CO<sub>2</sub> mediante absorción con aminas. Otro aspecto importante a destacar es que, a nivel global, la planta basada en el proceso SER permite obtener producciones de H<sub>2</sub> de 2.78 moles de H<sub>2</sub> por mol de CH<sub>4</sub> equivalente<sup>15</sup>, notablemente superiores a la producción de H<sub>2</sub> que se obtendría mediante el proceso convencional con captura de CO<sub>2</sub> (2.29 moles de H<sub>2</sub> por mol de CH<sub>4</sub> equivalente). En términos de  $\eta_{eq,H_2}$ , las diferencias entre ambos procesos también son notables aunque inferiores a las observadas para  $\eta_{H_2}$ . De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 3.5,  $\eta_{eq,H_2}$  para el proceso convencional con captura de CO<sub>2</sub> sería 6 puntos porcentuales más bajo al valor obtenido para el proceso SER. Estas mejoras en el rendimiento de producción de H<sub>2</sub> se traducirían en definitiva en una disminución en el coste de producción de H<sub>2</sub> con respecto de la tecnología convencional de producción de H<sub>2</sub>, mediante la cual el

coste del combustible puede llegar a representar entre 70-85 % del total del coste de producción de hidrógeno (Bressan and Davis, 2013). Finalmente, es importante destacar que en la planta de producción de H<sub>2</sub> mediante el proceso SER se obtienen eficacias de captura de CO<sub>2</sub> globales cercanas al 100 %, ya que el uso del gas rechazo de la PSA como combustible en el calcinador evita la emisión a la atmósfera del carbono contenido en dicho gas. En definitiva, todas estas mejoras obtenidas se traducen en un consumo de energía térmica por unidad de CO<sub>2</sub> evitado (SPECCEA) de casi la mitad que en el proceso convencional de reformado, lo que confirma el potencial del proceso SER como tecnología de producción de H<sub>2</sub> con captura de CO<sub>2</sub> en comparación al proceso convencional de producción de H<sub>2</sub> empleando tecnología comercial de absorción química como método de captura de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 3.5.** Comparación de los resultados obtenidos para la planta de referencia con y sin captura de CO<sub>2</sub>, y para la planta de producción de hidrógeno basada en el proceso SER con T<sub>ref</sub>=650°C y un ratio S/C~2.2

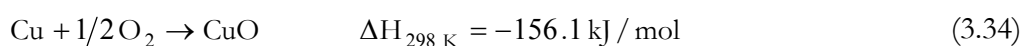
|   | Reformado convencional sin captura de CO <sub>2</sub> | Reformado convencional con captura de CO <sub>2</sub> | Reformado con captura <i>in situ</i> de CO <sub>2</sub> |
|---|---|---|---|
| Temperatura del reformado (°C)  | 890   | 890   | 650   |
| Ratio S/C en el reactor de reformado  | 2.70  | 4.00  | 2.16  |
| Consumo gas natural (MW)  | 121.94  | 130.79  | 107.55  |
| Producción eléctrica neta, W <sub>el</sub> (MW)   | 2.39  | 0.34  | -6.04   |
| Energía térmica exportada, Q <sub>th</sub> (MW)   | 8.62  | 4.06  | --  |
| Consumo equivalente gas natural (MW)  | 108.27  | 125.69  | 117.91  |
| Producción global H <sub>2</sub> (moles H <sub>2</sub> /moles CH <sub>4</sub> equivalente <sup>15</sup> ) | 2.46  | 2.29  | 2.78  |
| η <sub>H2</sub> (%)   | 73.98   | 68.78   | 83.67   |
| η <sub>eq,H2</sub> (%)  | 83.33   | 71.57   | 76.31   |
| CCR (%)   | --  | 84.92   | 98.72   |
| CCR <sub>eq</sub> (%)   | --  | 88.37   | 90.04   |
| E (gCO <sub>2</sub> /MJ H <sub>2</sub> )  | 77.02   | 12.49   | 0.87  |
| E <sub>eq</sub> (gCO <sub>2</sub> /MJ H <sub>2</sub> )  | 68.39   | 9.26  | 7.43  |
| SPECCEA <sub>eq</sub> (MJ/kg CO <sub>2</sub> )  | --  | 3.33  | 1.81  |

### **3.3.2. Nuevo proceso de producción de hidrógeno basado en los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO y de oxidación/reducción de un sólido de cobre**

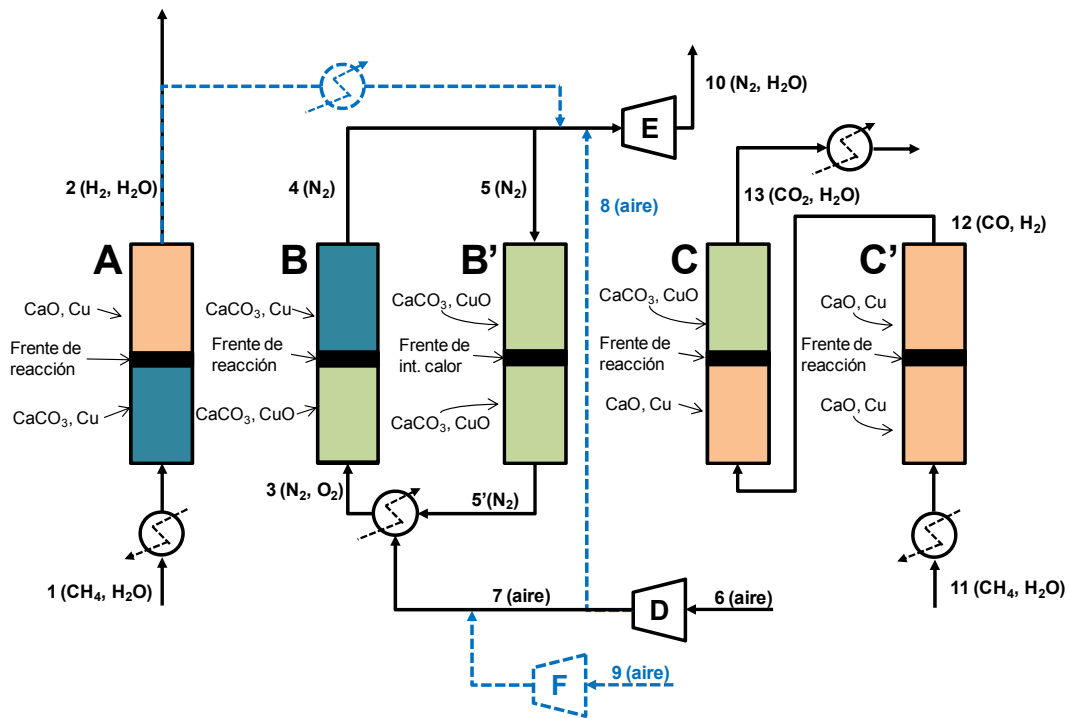
Con el principal objetivo de prescindir de la unidad de separación de aire necesaria en el proceso de producción de hidrógeno analizado en la sección 3.3.1, se plantea este nuevo proceso cuya principal novedad es el aporte de la energía necesaria en la etapa de calcinación del  $\text{CaCO}_3$  mediante la reducción exotérmica de un sólido de  $\text{CuO}$ . Este proceso, descrito brevemente en la sección 1.3.3.2, no necesita una unidad de separación de aire ya que la etapa de calcinación tiene lugar alimentando gas natural,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  o mezclas de estos gases como agentes reductores en presencia de  $\text{CuO}$ , obteniéndose así una mezcla gaseosa de  $\text{CO}_2$  y vapor de agua, fácilmente purificable mediante condensación (Fernández et al., 2012c). Además, la transferencia de calor directa desde las partículas metálicas de cobre hacia las de  $\text{CaCO}_3$  resulta en una transferencia de energía altamente eficiente al acoplar en un mismo lecho de sólidos una reacción fuertemente endotérmica con una reacción exotérmica consistente en la reducción del  $\text{CuO}$ . Otra ventaja importante, derivada de la operación en un sistema de lechos fijos que van alternando las condiciones de operación para pasar de una etapa a otra de la figura 1.12, es la operación a presión que reduce la necesidad posterior de compresión de la corriente de hidrógeno obtenida y facilita su aplicación como combustible en una turbina de gas. Además, la ausencia de circulación de sólidos entre reactores minimiza los problemas de atrición y facilita un diseño más compacto del sistema al no necesitar complejos sistemas de separación gas-sólido a alta temperatura.

Sin embargo, este proceso alternativo de producción de hidrógeno comparte las desventajas de otros procesos de combustión llevados a cabo en reactores de lecho fijo en lo que respecta a la necesidad de un control de temperatura en el lecho y/o a la necesidad de un sistema de válvulas que operen a alta temperatura (Noorman et al., 2007; Noorman et al., 2010; Hamers et al., 2013; Spallina et al., 2013). En la actualidad existen fabricantes que ofrecen un sistema de válvulas capaces de operar en el rango de temperaturas necesario en este proceso de producción de  $\text{H}_2$  (KOPECS), por lo que la disponibilidad de este sistema no va a suponer una limitación tecnológica al desarrollo de este proceso. En lo que respecta al control de temperatura en el interior del lecho, la etapa de oxidación del material de cobre (etapa B en la figura 1.12) es la que requiere especial atención debido a la elevada velocidad y a la gran exotermicidad de la reacción de oxidación del  $\text{CuO}$  (reacción 3.34), que provocarían un aumento importante de la temperatura en el frente de reacción

adiabático. Tal y como se adelantaba anteriormente en la sección 1.3.3.2, es importante controlar la temperatura máxima alcanzada durante esta etapa de oxidación ( $T_{\max,B}$ ) para evitar reacciones indeseadas o la degradación prematura del sólido rico en Cu que provocarían pérdidas en la actividad del material (Chuang et al., 2008). Además, valores muy elevados de  $T_{\max,B}$  provocarían una pérdida de actividad del CaO por sinterización y favorecerían la calcinación del  $\text{CaCO}_3$  formado en la etapa previa de SER, ocasionando emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera junto con el gas que abandona esta etapa B de oxidación. De acuerdo con todos estos aspectos, se ha considerado razonable que el valor de  $T_{\max,B}$  se encuentre en el rango de 830 a 870°C, dentro del cual la calcinación del  $\text{CaCO}_3$  es moderada, determinada por el equilibrio de la figura 1.9. Fernández et al. (2012c) resolvieron los balances de materia y energía para cada una de las etapas del proceso mostrado en la figura 3.15, y determinaron que es posible controlar  $T_{\max,B}$  en ese rango limitando la temperatura y la concentración de  $\text{O}_2$  en el gas alimentado a esta etapa (corriente 3 en la figura 3.15) a valores de 150-300°C y 3-4 %vol. de  $\text{O}_2$ , respectivamente. Esos valores de concentración de  $\text{O}_2$  tan bajos se consiguen recirculando una fracción del gas a la salida de la etapa B de oxidación (fundamentalmente  $\text{N}_2$ ) para mezclarlo con la corriente de aire a presión proveniente del compresor.



En la figura 3.15 se muestra una representación esquemática del sistema de lechos fijos en los que se basa este nuevo proceso de producción de hidrógeno y/o electricidad basado en la combinación de los ciclos de  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  y  $\text{Cu}/\text{CuO}$ . Dicha figura representa las dos configuraciones posibles para este nuevo proceso, descritas anteriormente en la sección 1.3.3.2: producción combinada de hidrógeno y/o electricidad y producción exclusiva de electricidad (cuyas modificaciones con respecto del esquema general de producción de hidrógeno se indican con líneas punteadas azules). En este trabajo, se analizó en detalle cada configuración de proceso con el fin de determinar la eficiencia de producción de  $\text{H}_2$  o la eficiencia eléctrica neta, según el caso, para distintas condiciones de operación en las distintas etapas. Sin embargo, en cualquiera de las configuraciones de proceso descritas, se han incluido dos etapas adicionales (denominadas B' y C' en la figura 3.15) con respecto del esquema conceptual mostrado anteriormente en la figura 1.12, cuya finalidad se explica a continuación.



**Figura 3.15.** Representación esquemática general del proceso de producción de hidrógeno y/o electricidad basado en la combinación de los ciclos de  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  y  $\text{Cu}/\text{CuO}$ . Las líneas punteadas azules indican las modificaciones necesarias para la configuración de producción exclusiva de electricidad

Como resultado de introducir una corriente de aire diluido a baja temperatura en la etapa de oxidación del material de  $\text{Cu}$  para controlar  $T_{\max, B}$ , el lecho de sólidos al finalizar esta etapa se encontrará a una temperatura demasiado baja para favorecer la reducción del  $\text{CuO}$  y llevar a cabo la siguiente etapa de calcinación del  $\text{CaCO}_3$ . Por ello, se introduce una etapa intermedia de calentamiento del lecho (denominada B' en la figura 3.15) en la que se transfiere la energía del gas rico en  $\text{N}_2$  recirculado de nuevo a la etapa B para calentar el lecho de sólidos hasta la mayor temperatura posible. El gas a la salida de esta etapa B' se mezcla con la corriente de aire comprimido (corriente 7 en la figura 3.15) para conseguir diluir la concentración de  $\text{O}_2$  hasta el valor deseado de 3-4 %vol. (Fernandez et al., 2014). Generalmente la temperatura de ambas corrientes de gas se encuentra por encima de la necesaria para controlar  $T_{\max, B}$ , y se necesitará introducir un intercambiador de calor para conseguir enfriar ambas corrientes hasta 150-300°C para ser alimentadas a la etapa B (tal y como se indica en la figura 3.15).

Un aspecto clave en este proceso es asegurar que la etapa C de calcinación sea térmicamente neutra, y que por tanto la energía liberada en la reducción del CuO iguale la necesaria para calcinar el CaCO<sub>3</sub> formado en la etapa A. Este aspecto se controla mediante el ratio molar Cu/CaO presente en el lecho de sólido al inicio del proceso, que debe de ser minuciosamente escogido para asegurar que la energía liberada por la reacción de reducción del CuO empleando CH<sub>4</sub> (reacción 3.35), CO (reacción 3.36) ó H<sub>2</sub> (reacción 3.37) es igual a la energía necesaria en la calcinación. Teniendo en cuenta las entalpías de reacción a 850°C y considerando un intercambio de calor adiabático en la etapa C de calcinación, se estima que el ratio molar Cu/CaO necesario para reducir el CuO empleando CH<sub>4</sub> puro es de 3.1, mientras que si se emplea CO puro el ratio molar Cu/CaO necesario sería de 1.3. En el caso de disponer de un gas de síntesis, el ratio molar Cu/CaO necesario estará en un intervalo de 1.3-1.9 dependiendo de la cantidad relativa de H<sub>2</sub> y CO en el gas (Fernández et al., 2012c). Debido a las elevadas temperaturas necesarias para conseguir calcinar el CaCO<sub>3</sub> en la etapa C, el lecho de sólido quedará a una temperatura muy elevada una vez finalice esta etapa y es necesario reducir su temperatura hasta 700°C para comenzar una nueva etapa A de producción de H<sub>2</sub>. Con el objetivo de reducir la temperatura del lecho de sólidos, se introduce la etapa C' en el esquema de la figura 3.15 en la que se alimenta una mezcla de CH<sub>4</sub> y vapor para aprovechar la energía sobrante en el lecho de sólidos en llevar a cabo las reacciones de reformado de CH<sub>4</sub> y de WGS (reacciones 3.23 y 3.24, respectivamente). El gas de síntesis generado en la etapa C' se emplea como alimentación en la etapa C de calcinación/reducción, consiguiendo reducir así el ratio molar Cu/CaO necesario en el proceso. El ratio S/C del gas alimentado en esta etapa C' generalmente se encuentra en torno a 1 ya que en esta etapa no es prioridad producir una corriente concentrada en H<sub>2</sub> sino una mezcla CO/H<sub>2</sub>.



En el diseño preliminar de ambas configuraciones de proceso, los balances de materia y energía de cada una de las etapas de proceso de la figura 3.15 se resolvieron mediante modelos básicos de reactor que fueron descritos detalladamente por Fernández et al. (2012c). Estos modelos de reactor consisten, básicamente, en asumir unas cinéticas de



reacción muy rápidas para las reacciones gas-sólido involucradas en el proceso, sin resistencia a la transferencia de materia entre la fase gas y la superficie del sólido, de manera que las reacciones tienen lugar en un frente de reacción muy estrecho que avanza a una velocidad constante en el lecho. La velocidad del frente de reacción depende del flujo de gas alimentado al reactor, de la estequiometría de la reacción, del área transversal del reactor y de la densidad del sólido. La energía intercambiada en las distintas reacciones que tienen lugar en el proceso, junto con la hipótesis de reactores adiabáticos y la diferencia de temperatura que existe entre el sólido y el gas alimentado a cada etapa, hacen que exista un frente de intercambio de calor en el lecho, que sigue un modelo de flujo pistón a través del lecho de sólidos conforme el tiempo de reacción avanza. La velocidad de avance de este frente de intercambio de calor depende de los mismos parámetros que la velocidad del frente de reacción y de las capacidades caloríficas del gas y del sólido.

### **3.3.2.1. Esquema de proceso para la producción combinada de hidrógeno y electricidad. Descripción del modelo de simulación desarrollado.**

Se desarrolló un modelo de simulación completo en Aspen Hysys de una planta de producción de H<sub>2</sub> basada en la combinación de los ciclos de CaO/CaCO<sub>3</sub> y de Cu/CuO, que consiste en un sistema de reactores de lecho fijo como el que se muestra en la figura 3.15. Análogamente al modelo descrito en la sección 3.3.1, se consideró que esta planta de producción de H<sub>2</sub> se encontraba instalada en una planta de mayor tamaño (por ejemplo, una refinería) y se tomó una producción de H<sub>2</sub> de 30000 m<sup>3</sup>N/h a 29 bar, típica en este tipo de instalaciones. El modelo desarrollado incluye un sistema de desulfuración y pre-reformado de gas natural, un sistema de aprovechamiento energético para generar el vapor necesario en el proceso de producción de H<sub>2</sub> (concretamente en las etapas A y C' de la figura 3.15), un sistema de purificación mediante adsorción de la corriente de H<sub>2</sub> obtenida y finalmente una unidad de purificación y compresión de la corriente de CO<sub>2</sub> separada (CPU, acrónimo de *Compression and Purification Unit*) para su posterior transporte y almacenamiento.

El gas natural alimentado al proceso (a 15°C y ~19 bar) tiene la misma composición y PCI que el empleado en el modelo descrito en la sección 3.3.1 anterior. Se calienta hasta 365°C mezclado con una pequeña fracción de H<sub>2</sub> hasta conseguir 2-5 %vol. H<sub>2</sub> y se alimenta a las unidades de hidrogenación y de desulfuración para eliminar los compuestos de azufre. Una

vez desulfurado, el gas natural se divide en dos corrientes que constituyen las alimentaciones a las etapas A y C' del proceso de la figura 3.15. Cada corriente se mezcla con una cantidad de vapor (a 250°C y 16 bar), correspondiente al ratio S/C fijado en cada etapa, y se calienta hasta 490°C para ser introducido en una etapa adiabática de pre-reformado, en la que se descomponen las fracciones más pesadas del gas natural de acuerdo con las reacciones 3.19, 3.20 y 3.21. Esta etapa previa se introdujo con el fin de evitar que, a las altas temperaturas a las que operan las etapas A y C' del proceso de la figura 3.15, se produjese el craqueo térmico de estos hidrocarburos pesados en olefinas y, posteriormente, en coque, que podría ocasionar la desactivación del catalizador (Dybkjaer, 1995). Una vez descompuestos estos hidrocarburos, la mezcla de gases resultante (fundamentalmente CH<sub>4</sub> y vapor) ya puede ser alimentada a las etapas A y C' del proceso, y se corresponderían con las corrientes 1 y 11 de la figura 3.15. Estas corrientes se alimentan a las etapas A y C' a una temperatura de 700°C ( $=T_{gin}$ ) con el fin de evitar la formación de Ca(OH)<sub>2</sub> en el lecho de sólidos, ya que la presencia del sistema CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> a temperaturas y presiones elevadas da lugar a la formación de un eutéctico líquido que ocasionaría aglomeración del material en el lecho (Curran et al., 1967; Fuerstenau et al., 1981; Paterson et al., 2001). Para el caso de la etapa C' que opera a presión atmosférica, la mezcla de gas resultante tras el pre-reformado debe de ser expandida desde la presión ~16 bar a la que opera esta etapa de pre-reformado.

El material sólido del lecho es una mezcla de sorbente cálcico, de material de Cu y de catalizador de Ni de reformado. Las características del sorbente de CaO y del catalizador de Ni así como el ratio másico catalizador/sorbente fueron los mismos que se consideraron para el modelo de la planta de SER descrito en la sección 3.3.1.1. Para el material de Cu se consideró una composición de 65 %(en masa) de Cu (soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desde el punto de vista de las propiedades de capacidad calorífica y peso molecular necesarias para los balances de materia y energía del modelo), adecuada para este proceso debido al reducido contenido en inerte. Como se ha visto en la literatura y posteriormente se demuestra con el trabajo descrito en la sección 3.3.2.5, es posible preparar materiales con un elevado contenido en Cu como el considerado en este trabajo, con una elevada estabilidad química y mecánica con los ciclos de oxidación/reducción (de Diego et al., 2004).

Para las condiciones escogidas en la etapa A ( $T_{\text{gin},A}=700^{\circ}\text{C}$  y  $P=15$  bar), y debido a que la reacción global en esta etapa es ligeramente exotérmica (suma de las reacciones 3.23, 3.24 y 3.25), se produce un aumento de la temperatura en el interior del lecho hasta alcanzar un valor máximo ( $T_{\text{max},A}$ ), que se encuentra en el rango de  $760\text{-}780^{\circ}\text{C}$  dependiendo del ratio S/C escogido. Debido a la velocidad relativa de los frentes de reacción y de intercambio de calor en esta etapa, el gas a la salida del reactor se encuentra a  $700^{\circ}\text{C}$  con un contenido en  $\text{H}_2$  correspondiente al equilibrio de la reacción global a  $T_{\text{max},A}$ , mientras que el lecho de sólido quedará dividido en dos zonas a diferente temperatura ( $T_{\text{gin},A}$  y  $T_{\text{max},A}$ ). Antes de que comience la siguiente etapa del proceso, se introdujo una etapa de limpieza del lecho con vapor a  $700^{\circ}\text{C}$  y 16 bar con el fin de evitar la combustión del  $\text{H}_2$  retenido en el lecho y/o evitar su emisión a la atmósfera con el gas a la salida de la siguiente etapa, que tendría un efecto negativo en la producción de  $\text{H}_2$  global. Para reducir el impacto del uso de vapor en el rendimiento global del proceso, el vapor a la salida de la etapa de limpieza se introduce de nuevo al proceso a la entrada del reactor de pre-reformado adiabático.

La siguiente etapa del proceso es la oxidación del material de Cu que tiene lugar a la misma presión total que la etapa A anterior para aprovechar la energía del gas a la salida que no se recircula a B' en un expansor y generar así electricidad (nombrado como E en la figura 3.15). Para minimizar la calcinación del  $\text{CaCO}_3$  en esta etapa, se consideró un valor de  $T_{\text{max},B}$  de  $830^{\circ}\text{C}$  correspondiente a un contenido de  $\text{CO}_2$  en el equilibrio de 2.4 %vol. Para conseguir limitar  $T_{\text{max},B}$  a ese valor, la temperatura y la concentración de  $\text{O}_2$  en el gas alimentado a esta etapa (corriente 3 en la figura 3.15) fueron  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  y 3.5 %vol. de  $\text{O}_2$ , respectivamente. La fracción de gas a la salida de B que se recircula a B' para diluir el  $\text{O}_2$  a la entrada se calculó en cada caso con el balance de energía en esta etapa para conseguir limitar el valor de  $T_{\text{max},B}$  a  $830^{\circ}\text{C}$ , y resultó estar en torno a 0.85 en todos los casos (que equivale a una recirculación del 85 % del gas que abandona la etapa B). El gas recirculado a la salida de B' se enfrió hasta  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  antes de ser impulsado de nuevo a la etapa B mediante un ventilador. El aire a 15 bar proveniente del compresor (nombrado como D en la figura 3.15) se encuentra a una temperatura en torno a  $420^{\circ}\text{C}$ , y se enfría hasta  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  antes de introducirse a la etapa B. Al final de la etapa B' el lecho de sólidos se encuentra a dos temperaturas distintas ( $T_{\text{max},A}$  y  $T_{\text{max},B}$ ). Antes de que comience la etapa de calcinación, se necesita una despresurización del lecho hasta presión atmosférica y una limpieza del mismo empleando vapor a presión atmosférica y  $700^{\circ}\text{C}$ .

Como ya se ha comentado anteriormente, en la etapa C del proceso de la figura 3.15 ocurre la calcinación del  $\text{CaCO}_3$  formado en la etapa A simultáneamente con la reducción del  $\text{CuO}$  empleando como alimentación la mezcla de  $\text{CO}/\text{H}_2$  generada en la siguiente etapa C'. La temperatura en esta etapa C se fijó en  $870^\circ\text{C}$  ( $=T_{\text{max,C}}$ ), para asegurar la calcinación completa del  $\text{CaCO}_3$  manteniendo un margen de  $\sim 20^\circ\text{C}$  sobre la temperatura de equilibrio, de acuerdo con los resultados mostrados previamente en 3.2.3.3. A la etapa C' se alimentó la mezcla de gas resultante tras el pre-reformado, una vez expandida hasta presión atmosférica, junto con el gas rechazo de la unidad PSA en la que se purifica en  $\text{H}_2$  obtenido en la etapa A. De esta manera, al introducir el gas rechazo de la PSA en esta etapa C', se evitan las emisiones de  $\text{CO}_2$  asociadas al carbono contenido en este gas y se reduce la cantidad de gas natural necesario en esta etapa C' para generar la mezcla de  $\text{CO}/\text{H}_2$  necesaria en la etapa C de calcinación/reducción. Sin embargo, el inconveniente de introducir el gas rechazo de la PSA en la etapa C' es que no se consigue enfriar completamente el lecho hasta  $700^\circ\text{C}$  para comenzar un nuevo ciclo, ya que este gas contiene fundamentalmente  $\text{H}_2$  que únicamente se calienta hasta  $T_{\text{max,C}}$  a su paso por C' y no retira calor del lecho como lo hace el  $\text{CH}_4$ , que se convierte en  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  mediante la reacción de reformado (reacción 3.23). Para eliminar la energía sobrante en el lecho de sólidos tras C' y enfriarlo hasta  $700^\circ\text{C}$ , se introduce una última etapa (denominada A0 en la *Publicación VI* correspondiente) en la que se alimenta una fracción del gas rico en  $\text{H}_2$  a  $700^\circ\text{C}$  a la salida de A para terminar de enfriar el lecho hasta  $700^\circ\text{C}$ . La retirada de calor del lecho en esta última etapa A0 se realiza fundamentalmente por intercambio de calor sensible entre el gas que se calienta hasta  $T_{\text{max,C}}$  y el sólido que se enfría hasta  $700^\circ\text{C}$ , aunque hay una pequeña fracción de energía que se retira por el reformado de una fracción del  $\text{CH}_4$  presente en el gas, que se ve favorecido por el calentamiento hasta  $T_{\text{max,C}}$ . El gas a  $T_{\text{max,C}}$  a la salida de esta etapa se mezcla con el gas no recirculado a la salida de la etapa A para ser enfriado y purificado en la unidad PSA. El sólido al final de esta etapa A0 a  $700^\circ\text{C}$  se encuentra en las condiciones adecuadas para comenzar una nueva etapa A.

La unidad PSA de purificación de  $\text{H}_2$  opera a una presión en torno a 15 bar y  $30^\circ\text{C}$ , a la que llega el gas rico en  $\text{H}_2$  de la etapa A tras haber eliminado el vapor presente por condensación. En esta unidad PSA se recupera un 90 % del  $\text{H}_2$  alimentado en forma de un producto de alta pureza (99.999 %vol. de  $\text{H}_2$ ). Este producto se comprime hasta 29 bar para ser exportado como producto de la planta.

En este trabajo se diseñó un sistema de aprovechamiento energético de los distintos flujos de energía disponibles de forma distribuida en el proceso, con el objetivo de calentar las corrientes alimentadas a las distintas etapas y de generar el vapor a 250°C y 16 bar para cubrir las necesidades de vapor en las distintas etapas del proceso. Con el fin de comparar de una forma homogénea los resultados obtenidos con la planta de referencia descrita en 3.3.1.3, se consideró que el vapor en exceso que no se emplea en las etapas A y C' del proceso de producción de hidrógeno, se expande hasta 6 bar para ser empleado en el proceso industrial en el que esta planta de producción de H<sub>2</sub> se encuentre instalada. Los principales focos de energía a alta temperatura disponibles en este proceso provienen de:

- (1) la corriente rica en H<sub>2</sub> a la salida de la etapa de SER que se encuentra a una temperatura ligeramente por encima de 700°C tras haber sido mezclada con el gas rico en H<sub>2</sub> a 870°C (=T<sub>max,C</sub>) procedente de la etapa A0,
- (2) la corriente rica en N<sub>2</sub> a la salida de la etapa B' que se encuentra a T<sub>max,A</sub> (corriente 5 en la figura 3.15) y que debe de enfriarse hasta 200°C para ser alimentada a la etapa B,
- (3) la corriente rica en CO<sub>2</sub> a T<sub>max,C</sub> que abandona la etapa C de calcinación (corriente 13 en la figura 3.15) y que debe de enfriarse hasta prácticamente la temperatura ambiente para condensar el vapor y ser introducida a la unidad CPU,
- (4) la corriente de aire a la salida del compresor (corriente 7 en la figura 3.15), que se encuentra a ~420°C y debe enfriarse hasta 200°C para alimentarse a la etapa B,
- (5) el gas de escape de la etapa de expansión del gas que no se recircula a la etapa B' (nombrada como E en la figura 3.15), que se encuentra a 320-350°C y debe enfriarse antes de ser expulsado a la atmósfera.

Según el esquema de proceso propuesto en este trabajo, el consumo eléctrico en la planta proviene de los compresores de H<sub>2</sub>, de CO<sub>2</sub> y del aire alimentado en la etapa de oxidación, así como del ventilador necesario para alimentar el gas rico en N<sub>2</sub> a la etapa de oxidación procedente de la etapa intermedia B' de calentamiento. A pesar de que el diseño de dicho esquema de proceso no está orientado a la producción de electricidad, se consideraron dos etapas de expansión de gas que producen electricidad y disminuyen así el consumo eléctrico del proceso. Como ya se ha ido detallando a lo largo de la descripción del modelo, se consideró la expansión del gas rico en N<sub>2</sub> que no se recircula a B' y la expansión de la

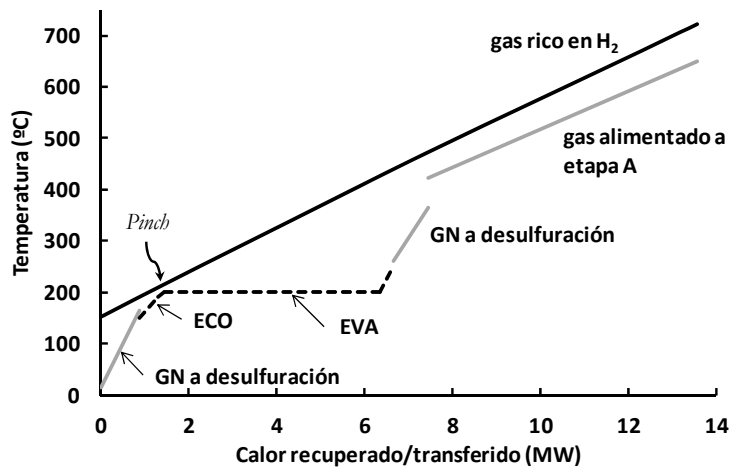
mezcla de gas resultante tras el pre-reformado (desde 16 bar hasta presión atmosférica) que se alimenta a la etapa C'.

### 3.3.2.2. Principales resultados obtenidos. Comparación con la planta de referencia de producción de hidrógeno

Teniendo en cuenta las condiciones de operación escogidas en lo que respecta a  $T_{gin}$  y  $T_{max}$  en cada una de las etapas y a la cantidad de vapor alimentado en C' (que se calculó para un ratio S/C de 1 en todos los casos), se observó que la máxima cantidad de vapor que era posible generar permitía alcanzar un ratio S/C máximo de 4 en la etapa A del proceso de la figura 3.15. Este valor máximo del ratio S/C representa uno de los límites del proceso ya que se corresponde con aquellas condiciones de operación en las que la conversión a  $H_2$  es máxima, y por tanto, el consumo de gas natural en el proceso mínimo. En estas condiciones de S/C máximo se obtuvo una producción de 3.4 moles de  $H_2$  por mol de C alimentado a la etapa A (en forma de  $CH_4$ , CO y  $CO_2$ ), que se corresponde con un 93 % de la máxima cantidad de  $H_2$  que se produciría si todo el C presente en el gas natural reaccionase irreversiblemente para formar CO e  $H_2$ . Además, al emplear el gas rechazo de la PSA como alimentación en la etapa C', y evitar así las emisiones a la atmósfera del C contenido en este gas, se alcanzan eficacias globales de captura de  $CO_2$  del 94 %, siendo el  $CO_2$  contenido en el gas rico en  $N_2$  que se expande para producir electricidad las únicas emisiones de  $CO_2$  de este proceso.

Con el fin de analizar la contribución de cada uno de los focos de energía (1) a (5) anteriores a la producción global de vapor en el proceso a 250°C y 16 bar, se dibuja la curva de recuperación de energía vs. temperatura y se calcula el punto '*pinch*' para cada uno de estos focos calientes. Este análisis permite determinar qué condiciones de operación interesa optimizar para aumentar dicha producción de vapor en el proceso. El punto '*pinch*' se corresponde con aquel punto en el cual la diferencia de temperatura entre el foco caliente y el foco frío es mínima. En la figura 3.16 se muestra la curva de recuperación de energía vs. temperatura para el foco de energía (1), correspondiente al enfriamiento de la corriente rica en  $H_2$  a la salida de la etapa A hasta aproximadamente 150°C antes de ser introducida al condensador, para un ratio S/C máximo de 4 en la etapa A. El punto '*pinch*' en esta curva se encuentra a la entrada del evaporador (indicado en la figura 3.16) y, por tanto, determina la máxima cantidad de vapor que es posible producir a partir de ese foco

caliente empleando la integración energética propuesta en este trabajo. Se comprobó que para los restantes focos de energía de (2) a (5) el punto '*pinch*' se localizaba en el mismo punto a la entrada del evaporador. Si se dispusiese de una mayor cantidad de líquido saturado para su evaporación (es decir, si aumentase la energía recuperada en el economizador del ciclo que se encuentra a la derecha del punto '*pinch*' en la figura 3.16) no sería posible evaporarlo ya que la curva correspondiente al evaporador cruzaría la curva de enfriamiento del foco caliente. La única forma de producir más vapor sería aumentando la cantidad de energía recuperada del foco caliente hasta el '*pinch*', lo que es posible conseguir aumentando la temperatura y/o el flujo másico de dicho foco caliente.



**Figura 3.16.** Curva de recuperación de energía vs temperatura para la corriente rica en H<sub>2</sub> a la salida de la etapa A operando con un ratio S/C máximo de 4

Calculando la energía total recuperada hasta el punto '*pinch*' para los focos de (1) a (5) anteriores, se comprueba que aproximadamente el 70 % de esa energía se recupera de los focos (1) y (2), es decir, de la corriente rica en H<sub>2</sub> a la salida de la etapa A y de la corriente rica en N<sub>2</sub> a la salida de la etapa B', debido a la elevada temperatura y al elevado flujo másico de estas corrientes. La menor cantidad de energía (~3 % del total) se recupera de (5), es decir del gas a la salida del expansor, lo que significa que un aumento en la temperatura del gas enviado a ese expansor ( $T_{\max,B}$ ) no supondría un aumento importante del vapor generado en el proceso. Sin embargo, la electricidad generada en este expansor es importante y en la mayoría de los casos mayor que el consumo del compresor de aire. Por lo que es importante trabajar con un valor de  $T_{\max,B}$  intermedio, adecuado desde el punto de vista de producción eléctrica y de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. La energía asociada a

(3) representa el 20 % del total de energía recuperada por lo que un aumento de  $T_{\max,C}$  favorecería la producción de vapor en el proceso. Sin embargo, un aumento  $T_{\max,C}$  implicaría una mayor necesidad de Cu en el sistema para alcanzar esa mayor temperatura, lo que traería asociado un mayor coste.

Para las condiciones de operación escogidas ( $T_{\text{gin}}$ ,  $T_{\text{max}}$  y ratio S/C en C), la única de las variables que fue posible modificar para estudiar el efecto en la conversión a  $H_2$  es el ratio S/C en la etapa A. En la tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos en el modelo de simulación para dos valores diferentes del ratio S/C en la etapa A (3 y 4). El funcionamiento de la planta se analizó empleando los mismos índices que en el caso de la planta basada en el proceso SER, cuya descripción y cálculo se ha incluido en la sección 3.3.1.2 anterior. Análogamente a lo que se hizo en el anterior trabajo, los resultados obtenidos se comparan con los obtenidos en la planta de referencia de producción de hidrógeno mediante reformado catalítico convencional de gas natural que ya ha sido descrita en la sección 3.3.1.3. Los resultados obtenidos para esta planta de referencia ya fueron indicados en la tabla 3.5 anterior, pero se incluyen de nuevo en la tabla 3.6 para facilitar la comparativa con el proceso basado en la combinación de los ciclos  $CaO/CaCO_3$  y  $Cu/CuO$ .



**Tabla 3.6.** Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo para diferentes valores del ratio S/C en la etapa A del proceso de la figura 3.15 y para la planta de referencia con y sin captura de CO<sub>2</sub> descrita en la sección 3.3.1.3. *La última columna de la tabla resume los resultados obtenidos para el ‘caso optimizado’*

|   | Reformado convencional sin captura de CO <sub>2</sub> | Reformado convencional con captura de CO <sub>2</sub> | Reformado basado en la combinación de los ciclos de CaO/CaCO <sub>3</sub> y Cu/CuO |        |        |
|---|---|---|--|--------|--------|
|   |   |   |  |        |        |
| Temperatura del reformado/ $T_{max,A}$ (°C)   | 890   | 890   | 776  | 763    | 766    |
| Ratio S/C en el reactor de reformado/etapa A  | 2.70  | 4.00  | 4.00   | 3.00   | 3.00   |
| Consumo gas natural (MW)  | 121.94  | 130.79  | 112.87   | 117.39 | 113.56 |
| Producción eléctrica neta, $W_{el}$ (MW)  | 2.39  | 0.34  | -4.69  | -4.41  | -4.10  |
| Energía térmica exportada, $Q_{th}$ (MW)  | 8.62  | 4.06  | 0.92   | 7.54   | 4.33   |
| Consumo equivalente gas natural (MW)  | 108.27  | 125.69  | 119.88   | 116.61 | 115.78 |
| Producción global H <sub>2</sub> (moles H <sub>2</sub> /moles CH <sub>4</sub> equivalente <sup>15</sup> ) | 2.46  | 2.29  | 2.63   | 2.53   | 2.62   |
| $\eta_{H_2}$ (%)  | 73.98   | 68.78   | 79.12  | 76.05  | 78.63  |
| $\eta_{eq,H_2}$ (%)   | 83.33   | 71.57   | 74.49  | 76.56  | 77.13  |
| CCR (%)   | --  | 84.92   | 94.15  | 93.17  | 93.05  |
| CCR <sub>eq</sub> (%)   | --  | 88.37   | 88.65  | 94.34  | 91.27  |
| E (gCO <sub>2</sub> /MJ H <sub>2</sub> )  | 77.02   | 12.49   | 4.21   | 4.71   | 5.03   |
| E <sub>eq</sub> (gCO <sub>2</sub> /MJ H <sub>2</sub> )  | 68.39   | 9.26  | 8.69   | 4.21   | 6.45   |
| SPECCA <sub>eq</sub> (MJ/kg CO <sub>2</sub> )   | --  | 3.33  | 2.38   | 1.65   | 1.56   |
| Ratio molar Cu/CaO  | --  | --  | 1.58   | 1.64   | 1.61   |

La modificación del ratio S/C en la etapa A del proceso basado en los ciclos de Ca/Cu tiene un efecto inmediato en el consumo de gas natural del proceso, debido al efecto de dicho vapor sobre la conversión a H<sub>2</sub> en esta etapa. Al aumentar el ratio S/C de 3 a 4, el consumo de gas natural disminuye de 117.4 MW a 112.9 MW ya que la conversión de CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub> se ve favorecida, aumentando de 80 % a 90 %. En cualquier caso, este consumo de gas natural es notablemente inferior (entre un 10 y un 14 %) que el consumo de gas natural en la planta de referencia con y sin captura de CO<sub>2</sub>, debido al efecto positivo de la captura *in situ* de CO<sub>2</sub> con CaO en el equilibrio de las reacciones de reformado y de WGS. Este hecho, se traduce en un valor de  $\eta_{H_2}$  más elevado para este proceso basado en los ciclos de Ca/Cu. Para el caso de S/C de 3 el valor de  $\eta_{H_2}$  obtenido fue 76 %, 7 puntos porcentuales por encima del valor de  $\eta_{H_2}$  obtenido para la planta de referencia con captura de CO<sub>2</sub> con aminas. Esta diferencia con la planta de referencia aumenta hasta 10 puntos porcentuales cuando aumenta el ratio S/C a 4. Con respecto de  $\eta_{eq,H_2}$ , la variación con el ratio S/C es justo la contraria a la observada para  $\eta_{H_2}$ , obteniéndose mayores valores de  $\eta_{eq,H_2}$  al

disminuir el ratio S/C debido al efecto positivo de una mayor energía térmica exportada ( $Q_{th}$ ). Las diferencias con respecto de la planta de referencia en términos de  $\eta_{eq,H_2}$  son menores que las observadas para  $\eta_{H_2}$ . De acuerdo con los resultados de la tabla 3.6,  $\eta_{eq,H_2}$  para el proceso basado en los ciclos de Ca/Cu es entre 3 y 5 puntos porcentuales mayor que el  $\eta_{eq,H_2}$  obtenido para la planta de referencia con captura de  $CO_2$ . Además, la eficacia de captura de  $CO_2$  global para el proceso basado en los ciclos de Ca/Cu es superior al 93 % en los dos casos, debido al uso del gas rechazo de la PSA como alimentación en la etapa C' del proceso, que es notablemente superior al valor de eficacia de captura para la planta de referencia (85 %).

Analizando los consumos eléctricos del compresor de aire obtenido en ambos casos para el proceso basado en los ciclos de Ca/Cu, se observó que dicho consumo (5.8-6.5 MW) representaba la mitad del consumo eléctrico total en la planta. En vista a las condiciones de operación escogidas en el modelo, se abordó una optimización de algunos de los parámetros de operación del proceso como el catalizador de reformado, la temperatura máxima permitida en la etapa de oxidación del Cu ( $T_{max,B}$ ), o las velocidades superficiales del gas a su paso por las etapas de oxidación y de calentamiento B', que influyen en el consumo de auxiliares del proceso. En concreto, se sustituyó el catalizador de Ni por uno de Pt, mucho más activo, que no se oxida y reduce en el proceso, y que permite trabajar con una menor cantidad de catalizador en el proceso (0.15 g de catalizador/g de CaO en el sorbente) (Fernández et al., 2012a). Se incrementó el valor de  $T_{max,B}$  hasta 840°C con el fin de reducir la cantidad de Cu necesaria en el lecho de material para alcanzar  $T_{max,C}$  durante la etapa C del proceso. Esta reducción de la cantidad de Cu en el lecho implica una menor necesidad de  $O_2$  para la oxidación y, en definitiva, un menor consumo del compresor de aire. Por último, se redujeron las velocidades superficiales del gas en las etapas B y B' (hasta  $\sim 1$  m/s, con respecto de los valores iniciales de 1.5-2 m/s) con el fin de disminuir la pérdida de carga del gas a su paso por estas etapas, y por tanto reducir el consumo eléctrico del ventilador que impulsa el gas recirculado de nuevo a la etapa B. Manteniendo los restantes parámetros de operación igual a los valores descritos en 3.3.2.1 para un ratio S/C de 3 en la etapa A, se obtuvieron los resultados que se muestran en la última de las columnas de la tabla 3.6. A la vista de estos resultados, se observa una ligera reducción en el consumo eléctrico de la planta debido a la disminución del consumo del compresor de aire y del ventilador, que se traduce en un incremento de  $\eta_{eq,H_2}$  hasta 77.1 %. En lo que respecta a  $\eta_{H_2}$ , se observa un incremento algo mayor debido a la disminución en el

consumo de gas natural en el proceso asociada a un menor consumo de energía en la etapa C, y por tanto, un menor consumo de gas natural en la etapa C. Estas mejoras en los resultados obtenidos demuestran el potencial de mejora que todavía muestra este proceso de producción de H<sub>2</sub> basado en los ciclos de Ca/Cu si se empleasen materiales con un menor contenido en inerte, catalizadores más activos que permitan reducir la cantidad de catalizador necesaria o se modificasen las máximas temperaturas permitidas en cada etapa del proceso. Este hecho evidencia la necesidad de una mayor investigación acerca de los materiales involucrados en este proceso, con el objetivo de encontrar materiales con un mayor contenido en fase activa (CaO ó CuO) o catalizadores de reformado más activos, que presenten una gran estabilidad química y mecánica en las condiciones a las que necesita operar este proceso, y que permitirían mejorar los resultados obtenidos.

Si se comparan los resultados mostrados en la tabla 3.6 para el proceso basado en los ciclos de Ca/Cu con los que se obtuvieron para el proceso de reformado con captura *in situ* de CO<sub>2</sub> con CaO que se mostraron en la tabla 3.5, se comprueba que, en lo que respecta a  $\eta_{eq,H_2}$ , no existe una ventaja clara de un proceso sobre el otro. En ambos casos se tienen las mismas reacciones involucradas en la etapa de producción de H<sub>2</sub>, aunque operando a presión atmosférica para el caso del proceso SER en dos reactores de lecho fluidizado conectados entre sí, lo que se traduce en un  $\eta_{H_2}$  ligeramente superior para este último caso (83.7 % vs. 78.6 %). No obstante, la operación a presión atmosférica lleva asociado un mayor consumo eléctrico de compresión del H<sub>2</sub> obtenido y, en definitiva, un mayor consumo eléctrico del proceso, lo que se refleja en un valor de  $\eta_{eq,H_2}$  similar en ambos casos. Las emisiones específicas de CO<sub>2</sub> son ligeramente superiores para el caso del proceso basado en los ciclos Ca/Cu debido a las emisiones de CO<sub>2</sub> que se producen en la etapa B de oxidación. Sin embargo, a modo de comparativa global, valores similares de SPECCA resultan en ambos casos (1.6-1.8 MJ/kg CO<sub>2</sub>), por lo que el consumo de energía específico por unidad de CO<sub>2</sub> evitado será similar en ambos procesos. El análisis económico que evalúe la viabilidad de ambos procesos en comparación con otros procesos comerciales de producción de H<sub>2</sub> constituye un aspecto importante en la comparativa de ambos procesos, y es otro aspecto fundamental a tener en cuenta ya que determinará el coste productivo final del H<sub>2</sub> producido.

### 3.3.2.3. Esquema de proceso para la producción exclusiva de electricidad.

#### Descripción del modelo de simulación desarrollado.

En la configuración para producción exclusiva de electricidad, el proceso de producción de hidrógeno basado en la combinación de los ciclos de Ca/Cu mostrado en la figura 3.15 se integró con un ciclo combinado de gas natural (CCGN), constituido por un ciclo de potencia de turbina de gas y otro de turbina de vapor. La integración del proceso de producción del hidrógeno y el CCGN precisó de una modificación de los parámetros de operación de la turbina de gas para poder emplear la corriente rica en hidrógeno como combustible en lugar de gas natural (Chiesa et al., 2005). Un aspecto común en la integración de este tipo de sistemas consiste en realizar una extracción de vapor de media presión de la turbina para alimentarlo posteriormente en el reactor de reformado y producir el hidrógeno que se usa como combustible. Sin embargo, debido a las características intrínsecas del proceso basado en los ciclos de CaO/CaCO<sub>3</sub> y de Cu/CuO, fue necesario realizar dos extracciones del ciclo de vapor: una extracción de vapor de media presión para llevar a cabo el reformado en la etapa A y otra extracción de vapor de baja presión para alimentar la etapa C'. Además, una parte del aire comprimido necesario en la etapa B de oxidación del Cu proviene del compresor de aire de la turbina de gas. De esta forma, los parámetros para el funcionamiento óptimo de la turbina de gas (en lo referente a las presiones a la salida del compresor y del combustible inyectado en la cámara de combustión) condicionan los parámetros de operación de las etapas A y B del proceso de producción de hidrógeno, ya que ambas etapas se encuentran directamente integradas con los distintos componentes de la turbina de gas.

Como ya se ha adelantado anteriormente, este trabajo constituyó el primer diseño de una CT de CCGN con captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión utilizando este proceso basado en los ciclos de Ca/Cu, y el principal objetivo fue proponer un diseño preliminar de dicha CT. Por ello, se hicieron simplificaciones en el proceso en relación al combustible utilizado, que se consideró CH<sub>4</sub> en vez de gas natural (prescindiendo así de las etapas de desulfuración y pre-reformado anteriormente consideradas), y a la pérdida de carga en el sistema que se consideró nula en los distintos intercambiadores de calor. Además, no se consideraron etapas intermedias de limpieza entre las etapas A y B y entre B' y C, aunque experimentalmente estas etapas sí resultarían necesarias. En cuanto al material del lecho, se consideró una mezcla de sorbente cálcico, material de Cu y catalizador de Ni de reformado,

con la misma composición y con el mismo ratio catalizador/sorbente que los descritos en 3.3.1.1 y 3.3.2.1.

Las especificaciones para la turbina de gas del ciclo combinado considerada en el modelo de simulación se tomaron del modelo 9FB de General Electric, que trabaja con una relación de compresión de 18.3, una sobrepresión para el combustible del 20 % en la cámara de combustión, una temperatura a la salida de la cámara de combustión de 1454°C y una temperatura a la entrada de la turbina de 1360°C (Romano et al., 2010). De acuerdo con estas especificaciones, se consideró que la etapa A del proceso debía operar en torno a 22 bar y la etapa B, a la que se introduce una fracción del aire del compresor de la turbina de gas, en torno a 18.3 bar. Se consideraron unos valores de temperatura del gas alimentado a las etapas A y B de 650°C ( $T_{\text{gin,A}}$ ) y 150°C ( $T_{\text{gin,B}}$ ), respectivamente. El ratio S/C en la mezcla de CH<sub>4</sub> y vapor alimentado en la etapa A fue una variable de estudio y se modificó entre 3 y 5. Análogamente, el máximo valor permitido en la oxidación del Cu ( $T_{\text{max,B}}$ ) se modificó en un rango de 830-870°C.

Como ya se ha comentado, una parte del aire comprimido necesario en la etapa B de oxidación del Cu proviene del compresor de aire de la turbina de gas. Existe un máximo valor del porcentaje de aire que puede extraerse del compresor de aire de esta turbina sin afectar de forma notable al funcionamiento y los perfiles de temperatura en la turbina de gas. Este porcentaje se encuentra en torno al 12-13 % de acuerdo con otros trabajos publicados en la literatura sobre CCGN con captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión (Bolland and Undrum, 2003; Nord et al., 2009; Romano et al., 2010). Según los balances de materia y energía para el proceso basado en los ciclos de Ca/Cu sería necesario extraer un 18-20 % del aire del compresor para satisfacer la demanda de O<sub>2</sub> en la etapa B del proceso. Por tanto, se introdujo un compresor de aire auxiliar para cubrir la necesidad de O<sub>2</sub> en la etapa B sin afectar al funcionamiento de la turbina de gas, de la que se extrajo un 12 % del aire del compresor. El aire a la salida de ambos compresores se encuentra a una temperatura en torno a 420°C y necesita ser enfriado hasta 150°C para ser alimentado a la etapa B del proceso.

Para las etapas C y C' del proceso de producción de H<sub>2</sub> que operan a presión atmosférica, el máximo valor permitido de temperatura ( $T_{\text{max,C}}$ ) se modificó entre 850 y 870°C. Para

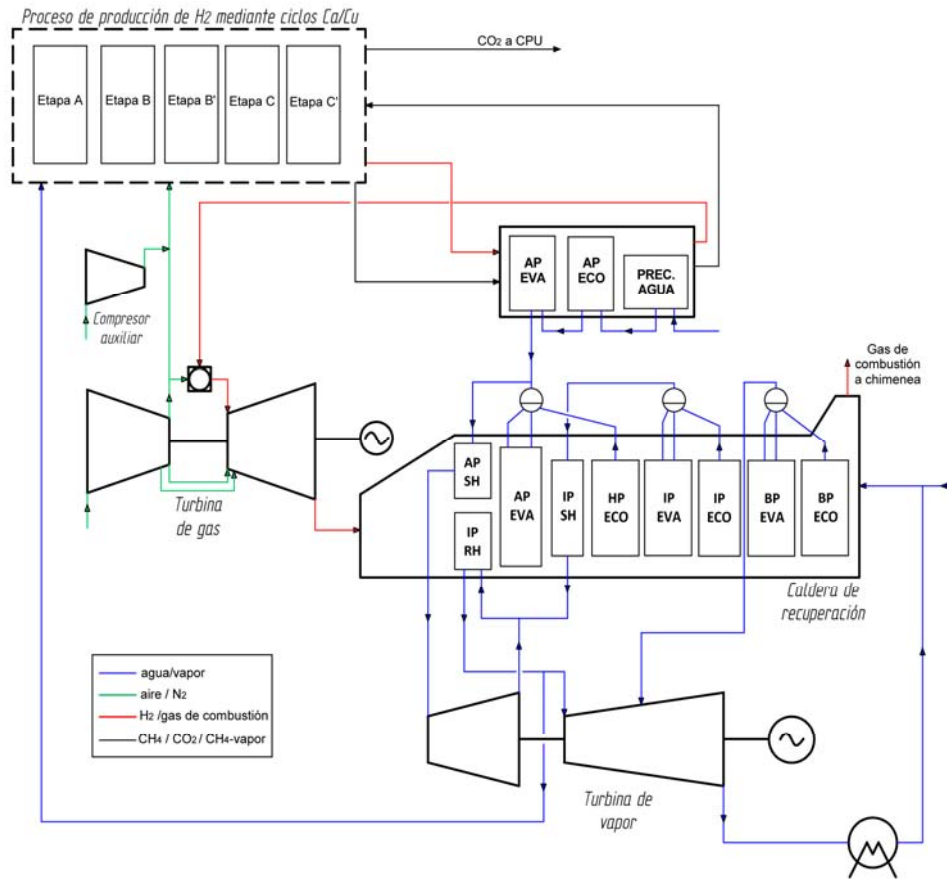
asegurar la calcinación completa en estos casos, teniendo en cuenta el margen de presión parcial de  $\text{CO}_2$  con el equilibrio necesario, de acuerdo con los resultados mostrados previamente en 3.2.3.3, fue necesario modificar el ratio S/C en la mezcla  $\text{CH}_4$  y vapor alimentada a la etapa C' ( $T_{\text{gin,C}'}=650^\circ\text{C}$ ). Para  $T_{\text{max,C}}=870^\circ\text{C}$  se consideró un valor de 1.5 para el ratio S/C en la etapa C', mientras que para  $T_{\text{max,C}}=850^\circ\text{C}$  fue necesario aumentar el ratio S/C hasta 2 para conseguir reducir la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en C y así poder asegurar una diferencia suficiente con el valor de presión parcial de  $\text{CO}_2$  según el equilibrio a  $850^\circ\text{C}$  para calcinar completamente el  $\text{CaCO}_3$ .

El gas rico en  $\text{H}_2$  (50-65 %vol. de  $\text{H}_2$ ) que se obtiene a  $650^\circ\text{C}$  de la etapa A se enfrió hasta  $300^\circ\text{C}$  para ser introducido en la cámara de combustión de la turbina de gas junto con el aire comprimido proveniente del compresor. Con el fin de evitar que se alcancen temperaturas elevadas en el interior de la turbina de gas como consecuencia de operar con un alto contenido en vapor en el gas de combustión, se modificaron algunos de los parámetros de operación de la turbina de gas. Se redujeron tanto la temperatura a la salida del combustor como la temperatura a la entrada de la turbina hasta unos valores de  $1433$  y  $1345^\circ\text{C}$ , respectivamente, de acuerdo con Romano et al. (2010). El gas exhausto de la turbina de gas, a una temperatura en torno a  $620^\circ\text{C}$ , se introduce en la caldera de recuperación de calor para generar vapor a  $565^\circ\text{C}$  y 125 bar, que genera electricidad en la turbina de vapor del ciclo combinado. El gas de combustión a la salida de la caldera de recuperación se encuentra a  $90$ - $110^\circ\text{C}$  y se expulsa a la atmósfera a través de la chimenea. El contenido en  $\text{CO}_2$  de este gas de combustión fue inferior al 1 %vol. en todos los casos.

La existencia de los focos de energía puntuales a alta temperatura citados de (1) a (5) en la sección 3.3.2.1 anterior permitió diseñar un sistema de aprovechamiento energético. El principal objetivo de esta recuperación de energía fue calentar las corrientes alimentadas a las distintas etapas del proceso y generar vapor saturado a 125 bar ( $T_{\text{sat}}=326.8^\circ\text{C}$ ) que se introduce en el sobrecalentador de la caldera de recuperación del ciclo combinado, junto con el restante vapor producido en el interior de dicha caldera al recuperar la energía del gas exhausto de la turbina de gas. La producción de vapor externa a la caldera de recuperación del ciclo combinado puede afectar al diseño de dicha caldera (Nord and Bolland, 2011). Se realizó un análisis sobre el diseño más adecuado para esta caldera de recuperación de energía, que finalmente consistió en tres niveles de presión (125/22/4 bar)

para maximizar la recuperación de calor y generar la máxima cantidad de vapor posible. La presión intermedia de 22 bar se escogió para poder realizar una extracción de vapor de la turbina tras el primer cuerpo de expansión y satisfacer así la demanda de vapor en la etapa A del proceso de producción de H<sub>2</sub>. La cantidad de vapor necesaria en la etapa C' proviene de una extracción a 1.7 bar de las últimas etapas de expansión de la turbina de vapor.

En la figura 3.17 se representa esquemáticamente la integración del proceso de producción de H<sub>2</sub> basado en los ciclos de Ca/Cu con los distintos componentes del CCGN (la turbina de gas, la caldera de recuperación y la turbina de vapor). Se puede observar que la integración del ciclo combinado con el proceso de producción de H<sub>2</sub> se realiza a través de la corriente rica en H<sub>2</sub> que constituye el combustible de la turbina de gas, el aire comprimido proveniente del compresor de la turbina de gas que se emplea en la oxidación del Cu en la etapa B del proceso, las extracciones de vapor a 22 y 1.7 bar de la turbina de vapor del ciclo combinado que se introducen en las etapas A y C' del proceso, respectivamente, y el vapor generado gracias a la recuperación de energía de los focos puntuales de energía disponibles en el proceso que se introduce en la caldera de recuperación del ciclo combinado. Por simplicidad en la figura 3.17 no se detalla la integración energética propuesta, que se describe detalladamente en la *Publicación VII* correspondiente a este trabajo.



**Figura 3.17.** Representación esquemática de la integración del CCGN con el proceso de producción de H<sub>2</sub> basado en la combinación de los ciclos de CaO/CaCO<sub>3</sub> y Cu/CuO

### 3.3.2.4. Principales resultados obtenidos. Comparación con otros procesos de producción de hidrógeno integrados con CCGN.

Los resultados obtenidos de la integración del proceso de producción de H<sub>2</sub> con los distintos componentes del CCGN se analizaron en base a la eficiencia eléctrica del proceso, y a las emisiones específicas de CO<sub>2</sub> y la eficacia global de captura de CO<sub>2</sub>. La eficiencia neta del proceso se calculó de acuerdo con la expresión 3.38 que relaciona la producción eléctrica neta del proceso con la potencia térmica asociada al consumo total de combustible (CH<sub>4</sub> en este caso), referida al PCI:

$$\eta_{\text{neta}} = \frac{W_{\text{TG}} + W_{\text{TV}} + W_{\text{expB}} - W_{\text{comp.aire}} - W_{\text{comp.CO2}} - W_{\text{aux}}}{H_{\text{comb}}} \quad (3.38)$$

$W_{\text{TG}}$  y  $W_{\text{TV}}$  es la producción eléctrica neta del ciclo de turbina de gas y del ciclo de turbina de vapor, respectivamente, descontando el consumo de auxiliares en ambos ciclos.  $W_{\text{expB}}$  es la potencia generada al expandir el gas obtenido en la etapa B que no se recircula a B', y



$W_{\text{comp.aire}}$ ,  $W_{\text{comp.CO}_2}$  y  $W_{\text{aux}}$  son los consumos eléctricos del compresor auxiliar de aire, compresor de  $\text{CO}_2$  y auxiliares (bombas y ventilador que impulsa el gas de B' a B).

Como ya se ha comentado a lo largo de la descripción del modelo de simulación desarrollado, se analizó el efecto del ratio S/C en la etapa A (3 y 5) y de las temperaturas  $T_{\text{max,B}}$  (830, 850 y 870°C) y  $T_{\text{max,C}}$  (850 y 870°C) en los distintos términos de la expresión 3.38 y en las emisiones de  $\text{CO}_2$  con el fin de determinar aquellas condiciones de operación más adecuadas para el funcionamiento del proceso. De todos los casos estudiados se seleccionan los 8 que aparecen en la tabla 3.7 para estudiar el efecto de los distintos parámetros. En todos los casos se consideró una alimentación de 10 kg/s de  $\text{CH}_4$  en la etapa A del proceso. Además en esta tabla se incluyen los resultados obtenidos en un CCGN sin captura de  $\text{CO}_2$  basado en una turbina de gas cuyos parámetros de operación son los de la turbina 9FB de General Electric, considerada en el diseño del CCGN integrado con el proceso basado en los ciclos de Ca/Cu. La simulación de este CCGN sin captura de  $\text{CO}_2$  resultó en un rendimiento eléctrico del 58.8 % y unas emisiones de 351.3 g $\text{CO}_2$ /kWh. Este caso representa la opción comercial más eficiente en la actualidad para producir electricidad a partir de gas natural.

**Tabla 3.7.** Resultados obtenidos para distintas condiciones de operación en el proceso de producción de  $\text{H}_2$  integrado con el CCGN y para el CCGN sin captura de  $\text{CO}_2$

|                                 | CCGN<br>sin<br>captura<br>$\text{CO}_2$ | CCGN integrado con el proceso basado en los ciclos de Ca/Cu |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------------|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| S/C etapa A                     | --                                      | 5   | 5     | 5     | 5     | 3     | 3     | 3     | 3     |
| $T_{\text{max,B}}$              | --                                      | 830°C   | 830°C | 850°C | 850°C | 830°C | 830°C | 850°C | 850°C |
| $T_{\text{max,C}}$              | --                                      | 870°C   | 850°C | 870°C | 850°C | 870°C | 850°C | 870°C | 850°C |
| $W_{\text{TG}}$ (MW)            | 196.4                                   | 260.5   | 260.4 | 260.4 | 260.4 | 241.9 | 241.9 | 241.9 | 241.9 |
| $W_{\text{TV}}$                 | 111.9                                   | 108.3   | 107.4 | 106.9 | 106.7 | 118.3 | 117.8 | 117.7 | 117.2 |
| $W_{\text{exp B}}$              | --                                      | 34.4  | 33.4  | 34.9  | 33.8  | 30.6  | 29.5  | 30.9  | 29.9  |
| $W_{\text{comp.aire}}$          | --                                      | 10.9  | 9.8   | 10.5  | 9.4   | 4.8   | 3.7   | 4.4   | 3.3   |
| $W_{\text{ventilador}}$         | --                                      | 3.1   | 3.0   | 3.0   | 2.9   | 2.8   | 2.8   | 2.8   | 2.7   |
| $W_{\text{aux}}$                | --                                      | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.8   | 0.7   | 0.7   | 0.7   | 0.7   |
| $W_{\text{comp.CO}_2}$          | --                                      | 14.1  | 13.7  | 13.6  | 13.6  | 12.4  | 12.3  | 12.3  | 12.3  |
| $W_{\text{neto}}$               | 308.3                                   | 374.3   | 373.9 | 374.3 | 374.2 | 370.1 | 369.7 | 370.3 | 370.0 |
| $H_{\text{comb}}$ (PCI)         | 524.3                                   | 765.3   | 737.7 | 762.1 | 737.7 | 751.4 | 725.9 | 751.4 | 725.9 |
| $\eta_{\text{neto}}$ (%)        | 58.80                                   | 48.9  | 50.7  | 49.1  | 50.7  | 49.2  | 50.9  | 49.3  | 51.0  |
| Penaliz. (%op.)                 | --                                      | 9.9   | 8.1   | 9.7   | 8.1   | 9.6   | 7.9   | 9.5   | 7.8   |
| CCR (%)                         | --                                      | 89.0  | 90.1  | 86.6  | 89.2  | 80.2  | 82.2  | 79.3  | 81.9  |
| g $\text{CO}_2$<br>emitidos/kWh | 351.3                                   | 40.5  | 40.1  | 46.0  | 43.6  | 78.5  | 78.1  | 83.3  | 82.8  |

En lo que respecta al efecto del ratio S/C en la etapa A para los diferentes casos escogidos en la tabla 3.7, se puede observar que la cantidad de vapor introducida en la etapa SER influye considerablemente en la producción eléctrica de la turbina de gas del CCGN, ya que determina las características del gas de combustión a expandir en dicha turbina. Cuanto mayor es el ratio S/C en la etapa A basada en el proceso SER, mayor es el flujo másico y el contenido en H<sub>2</sub> del gas obtenido y, por tanto, mayor el contenido en vapor en el gas de combustión expandido en la turbina de gas. La presencia de un mayor contenido de vapor en el gas de combustión implica una mayor diferencia de entalpía en la expansión de dicho gas en la turbina hasta una presión cercana a la atmosférica, y en definitiva una mayor potencia generada en dicha expansión. Por tanto, a mayor ratio S/C en la etapa A, mayor electricidad se produce en el ciclo de turbina de gas. Sin embargo, un aumento de la cantidad de vapor alimentada a la etapa A tiene un efecto negativo en la producción eléctrica de la turbina de vapor, que disminuye al aumentar el ratio S/C ya que dicho vapor alimentado en la etapa A proviene de una extracción a media presión de la turbina. Con respecto a los principales consumos eléctricos del proceso ( $W_{\text{comp.CO}_2}$ ,  $W_{\text{comp.aire}}$  y  $W_{\text{ventilador}}$ ) también se observa un aumento de los mismos con el ratio S/C en la etapa A, lo que provoca que la potencia neta generada en el proceso ( $W_{\text{neto}}$ ) permanezca aproximadamente constante para aquellos casos con distinto ratio S/C en la etapa A, y que sea el consumo de combustible en el proceso ( $H_{\text{comb}}$ ) el factor determinante en la eficiencia obtenida en estos casos. Al aumentar el ratio S/C en la etapa A del proceso, la conversión de CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub> aumenta generando una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> que favorece la formación de CaCO<sub>3</sub> y, por tanto, una mayor cantidad de Cu en el proceso para cumplir el balance de energía en la etapa de C de calcinación/reducción. Por tanto, al aumentar el ratio S/C en la etapa A, mayor es la cantidad de material de Cu necesaria en el sistema y mayor el consumo de O<sub>2</sub> y de combustible en las etapas B y C' del proceso, aumentando  $W_{\text{comp.aire}}$  y  $W_{\text{comp.CO}_2}$  respectivamente. El consumo de combustible en la etapa C' del proceso, ligado a la cantidad de Cu en el sistema, es el parámetro que determina las diferencias en  $\eta_{\text{neto}}$ . A la vista de los resultados de la tabla 3.7, manteniendo  $T_{\text{max,B}}$  y  $T_{\text{max,C}}$  constantes, un incremento en el ratio S/C en A se traduce en un ligero aumento en  $H_{\text{comb}}$  y un valor de  $\eta_{\text{neto}}$  ligeramente inferior en relación al caso correspondiente con menor ratio S/C. No obstante, en lo que respecta a las emisiones de CO<sub>2</sub>, mayores valores del ratio S/C implican una mayor formación de CaCO<sub>3</sub> en el proceso, y por tanto una mayor eficacia global de captura de CO<sub>2</sub> y unas menores emisiones específicas.

Con respecto a  $T_{\max,C}$ , su aumento implica una mayor necesidad de Cu en el proceso para calentar el material hasta dicha temperatura y, por tanto, en un mayor consumo de combustible en la etapa C' para reducir dicho material de Cu, es decir, en un mayor  $H_{\text{comb}}$ . Desde el punto de vista de los consumos eléctricos en el proceso, un aumento de  $T_{\max,C}$  implica un aumento en el consumo tanto del compresor de aire, por la mayor necesidad de  $O_2$  en la etapa B, como del compresor de  $CO_2$ , por el mayor consumo de combustible en la etapa C' que se traduce en la formación de  $CO_2$  en la etapa C. Ambos efectos provocan una disminución de  $\eta_{\text{neta}}$ , siendo su efecto en las emisiones específicas de  $CO_2$  despreciable, tal y como se comprueba en los resultados de la tabla 3.7. Por tanto, en vista de estos efectos, interesa operar con el menor valor posible de  $T_{\max,C}$  con el fin de reducir  $H_{\text{comb}}$  y mejorar el valor de  $\eta_{\text{neta}}$  obtenido.

Por último, en lo que respecta al efecto de  $T_{\max,B}$ , se puede observar a partir de los resultados mostrados en la tabla 3.7, que su influencia en  $W_{\text{exp,B}}$  es mínima y, por tanto, su efecto en  $\eta_{\text{neta}}$  también es despreciable. Sin embargo, desde el punto de vista de las emisiones de  $CO_2$  en el proceso, es importante trabajar con el menor valor de  $T_{\max,B}$  para minimizar la calcinación de  $CaCO_3$  durante la etapa B y aumentar así la eficacia global de captura.

A la vista de los resultados obtenidos en este análisis, se observa que el máximo valor de  $\eta_{\text{neta}}$  es 51 %, correspondiente a un ratio S/C de 3 y a un valor de  $T_{\max,B}$  y  $T_{\max,C}$  de 850°C. Sin embargo, para estas condiciones de operación, las emisiones específicas de  $CO_2$  son elevadas ( $\sim 83 \text{ gCO}_2 \text{ emitidos/kWh}$ ) debido a que no se opera con el menor valor de  $T_{\max,B}$  que minimizaría las emisiones de  $CO_2$  durante la oxidación del Cu. Con el fin de optimizar el funcionamiento del proceso desde el punto de vista de producción de electricidad y de emisiones de  $CO_2$ , se escogen las condiciones de operación correspondientes a un ratio S/C de 5 en la etapa A, y  $T_{\max,B}$  y  $T_{\max,C}$  iguales a 830°C y 850°C, respectivamente, para las cuales  $\eta_{\text{neta}}$  es 50.7 %, CCR del 90.1 % y las emisiones específicas de  $CO_2$  40.1  $\text{gCO}_2 \text{ emitidos/kWh}$ .

Si se comparan con los resultados obtenidos para un CCGN sin captura de  $CO_2$  incluidos en la tabla 3.7, se observa que la producción eléctrica en la turbina de gas es notablemente

superior para el CCGN integrado con el proceso basado en los ciclos de Ca/Cu, debido a que el gas de combustión expandido en la turbina de gas tiene un mayor flujo másico y un mayor contenido en vapor que en el CCGN sin captura de CO<sub>2</sub>. Además, a pesar de la extracción de vapor para la etapa A del proceso, se observa que la producción eléctrica de la turbina de vapor es similar a la del CCGN sin captura de CO<sub>2</sub>, ya que la mitad del vapor a 125 bar expandido en esta turbina, que se extrae a 22 bar para su uso en la etapa A del proceso, se genera gracias a la energía recuperada de los focos (1)-(5). La influencia del vapor introducido en la etapa C' no es tan importante ya que la cantidad de vapor necesaria en esta etapa es bastante inferior al necesario en la etapa A y su presión es cercana a la atmosférica, por lo que su extracción se realiza en las últimas etapas de expansión de la turbina de vapor. Otra diferencia fundamental entre ambos casos se encuentra en el consumo del compresor de aire, de CO<sub>2</sub> y auxiliares presentes en el proceso basado en los ciclos de Ca/Cu que disminuyen notablemente la producción eléctrica neta y que no se encuentran en el CCGN sin captura de CO<sub>2</sub>. Estos factores, unidos al consumo de combustible en la etapa C' que no genera un gas a alta presión y temperatura que pueda ser aprovechado en la turbina para generar potencia adicional, hacen que  $\eta_{\text{neto}}$  sea menor en el CCGN integrado con el proceso basado en los ciclos de Ca/Cu. Para el caso escogido como óptimo, se obtiene una diferencia de  $\eta_{\text{neto}}$  de 8 puntos aunque consiguiendo reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> notablemente en más de un 88 %.

Finalmente, se realiza una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los publicados en la literatura para la integración en un CCGN de otros procesos de producción de hidrógeno como el SMR, la oxidación parcial o el reformado autotérmico. Los resultados empleados para esta comparativa son los que se recogen en la tabla 3.8. Debido a las diferencias en los parámetros empleados en el CCGN en cada trabajo, la comparativa se realiza en base a la penalización energética reportada en cada caso. Además en dicha tabla, se incluyen otros parámetros como la eficiencia de captura de CO<sub>2</sub> y las emisiones específicas. De acuerdo con los resultados mostrados en esta tabla, se comprueba que la integración del proceso basado en los ciclos de Ca/Cu resulta en una penalización energética similar a la reportada en la literatura para el proceso SER y el proceso SEWGS (~ 8 puntos de penalización). Procesos alternativos como la oxidación parcial o el reformado autotérmico, que operan a mayor temperatura y con menor ratio S/C que los procesos basados en el proceso SER y que permiten maximizar la energía recuperada en el proceso y la potencia eléctrica generada en el ciclo combinado, presentan

una penalización energética similar a la del resto de procesos incluidos en la tabla 3.8. En estos casos, la separación del CO<sub>2</sub> se lleva a cabo mediante absorción química con aminas que implica un importante consumo energético en la etapa de regeneración y penaliza notablemente el rendimiento global del proceso. El proceso convencional de reformado de gas natural presenta la mayor de las penalizaciones energéticas debido al mayor consumo de vapor y de combustible en el proceso.

A la vista los resultados de penalización energética reportados en la tabla 3.8, la integración de un CCGN con el proceso basado en los ciclos Ca/Cu representa una de las opciones de producción eléctrica mediante ciclo combinado con bajas emisiones de CO<sub>2</sub> que menor penalización energética supondría con respecto de la opción de CCGN sin captura de CO<sub>2</sub>. Un estudio detallado que tenga en cuenta aspectos relativos a la operación del proceso, al diseño y coste de los reactores y de los equipos necesarios, así como los costes de producción eléctrica en cada caso determinará las ventajas de un proceso de producción de hidrógeno sobre otro. No obstante, el proceso basado en los ciclos de Ca/Cu cuenta con ventajas inherentes asociadas al diseño más simplificado de los reactores, materiales de construcción de menor coste, menor número de etapas de proceso (ausencia de los reactores WGS y de la unidad de separación de CO<sub>2</sub>), simplificación de la unidad de purificación de hidrógeno y condiciones más suaves de reacción que el resto de procesos de producción de hidrógeno considerados. Estas ventajas permiten considerar a este proceso como una tecnología de producción de hidrógeno con gran potencial de aplicación y desarrollo, que necesita de un gran trabajo de investigación en lo que respecta a los materiales implicados en el proceso y a los aspectos derivados de la operación de un sistema de reactores de lecho fijo en paralelo.

**Tabla 3.8.** Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los publicados en la literatura para otros procesos de producción de hidrógeno integrados con un CCGN

|   | Tecnologías de producción de hidrógeno |   |  |  |  |                  |
|---|--|---|--|--|--|------------------|
|   | Reformado basado en ciclos Ca/Cu       | Reformado autotérmico de gas natural <sup>I</sup> | Oxidación parcial de gas natural <sup>II</sup> | Reformado convencional de gas natural <sup>III</sup> | SEWGS <sup>IV</sup>                                      | SER <sup>V</sup> |
| Reactor de reformado  |  |   |  |  |  |                  |
| Ratio S/C   | 5                                      | 1.5-2   | 0.95   | 2.9  | 1.1  | 4.5              |
| Temperatura (°C)  | 650                                    | 900-1050  | 980  | 700  | 950°C  | 700°C            |
| Oxidante empleado   | --                                     | Aire  | Aire   | --   | Aire   |                  |
| Etapas de pre-reformado   | No                                     | Sí (adiabático)                                   | No   | No   | No   | No               |
| Captura de CO <sub>2</sub>  |  |   |  |  |  |                  |
| Solvente empleado   | Inherente (CaO)                        | DEA ó MDEA  | DEA  | DEA  | Inherente (hidrotalcita-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) | Inherente (CaO)  |
| CCR (%)   | 90.1                                   | 83.0-91.6   | 85.2   | 84.6   | 95.1   | 88.0             |
| $\eta_{\text{neto}}$ (%)  | 50.7                                   | 47.4-50.6   | 48.5   | 46.1   | 50.0   | 50.2             |
| Penalización (puntos de %) respecto CCGN sin captura de CO <sub>2</sub> | 8.1                                    | 7.9-14.0  | 7.6  | 10.0   | 8.3  | 8.4              |
| E (gCO <sub>2</sub> /kWh)   | 40.1                                   | 33.2-60.4   | 40.9   | 43.4   | 17.1   | 49.2             |

<sup>I</sup> El rango de valores se debe a que los resultados están tomados de varios trabajos (Kvamsdal et al. (2000), Nord et al. (2009), Romano et al. (2010)). La *Publicación VII* describe los resultados de estos trabajos por separado

<sup>II</sup> Lozza and Chiesa (2002a)

<sup>III</sup> Lozza and Chiesa (2002b)

<sup>IV</sup> Manzolini et al. (2011)

<sup>V</sup> Romano et al. (2011)

### **3.3.2.5. Preparación, caracterización y estudio de la cinética de reducción de un material de cobre**

Por último en esta memoria se muestra la preparación y caracterización de un sólido de Cu adecuado para su aplicación en el proceso de producción de H<sub>2</sub> mediante los ciclos de CaO/CaCO<sub>3</sub> y de Cu/CuO. De acuerdo con las características de este proceso, el material de Cu empleado debe de cumplir una serie de requisitos en lo que respecta a su estabilidad química y mecánica con los ciclos de oxidación/reducción (operación en lecho fijo, por lo que el reemplazo de material desactivado es más difícil y costoso), y a la necesidad de contener la mínima cantidad de inerte para reducir el tamaño de los reactores y reducir el consumo de energía asociado al calentamiento de material inerte en el proceso (Fernandez et al., 2014). Como se ha mencionado anteriormente, la principal novedad de este nuevo proceso de producción de H<sub>2</sub> es llevar a cabo la calcinación de partículas de CaCO<sub>3</sub> gracias a la reducción exotérmica de un material de Cu, empleando CO, H<sub>2</sub> ó CH<sub>4</sub> como agentes reductores. Por tanto, la operación de esta etapa con la menor cantidad de material inerte posible (tanto para el sorbente como para el material de cobre), el menor consumo de energía y el mayor número posible de ciclos de oxidación/reducción y de carbonatación/calcinación de los sólidos involucrados en el proceso, son factores imprescindibles para el desarrollo de esta tecnología y para reforzar sus ventajas con el resto de tecnologías emergentes de producción de hidrógeno.

Se llevó a cabo la preparación de un material con un contenido elevado de Cu (60 % en peso de Cu en el material reducido y en torno al 65 % en peso de CuO en el material oxidado), que resulta adecuado para este proceso de acuerdo con los requisitos citados. El método de síntesis utilizado fue el de impregnación húmeda empleando alúmina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como soporte. El material de cobre obtenido tras sucesivas impregnaciones se analizó mediante un amplio rango de técnicas de caracterización (detalladas en la sección 2 de ‘Metodología’) para determinar el volumen y tamaño de poros, su área superficial, su densidad, las especies químicas cristalinas presentes, así como la morfología de las partículas y la distribución de elementos en el sólido. El contenido de CuO en el material se determinó mediante reducción a temperatura programada (TPR) por el Servicio de Análisis del ICB, tal y como se detalla en la sección 2 de ‘Metodología’.

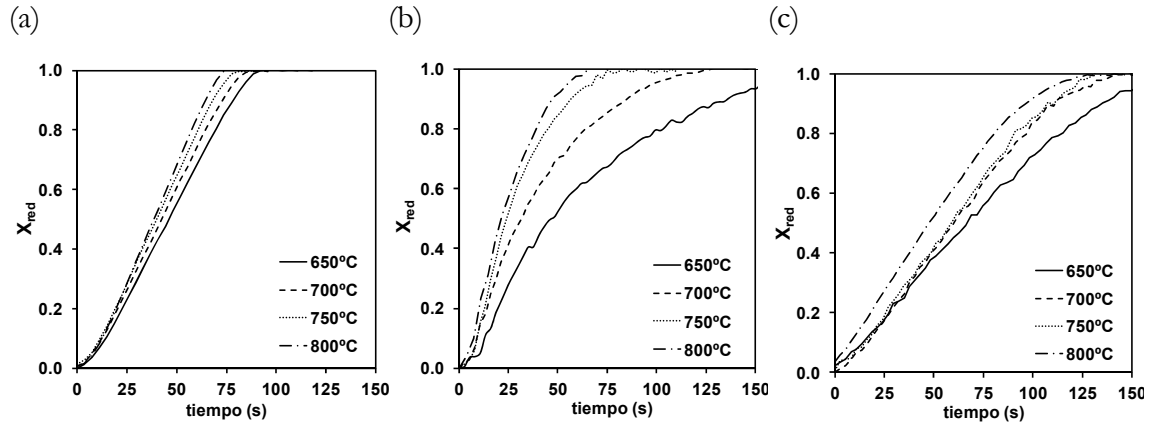
Los análisis texturales del sólido tras cada impregnación mostraron que el área superficial determinada por el método BET y la porosidad del sólido disminuyen drásticamente al aumentar su contenido en cobre. El área BET inicial del soporte inerte de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  era  $24\text{ m}^2/\text{g}$  y disminuyó notablemente hasta  $3\text{ m}^2/\text{g}$  en el sólido final tras seis impregnaciones. El análisis mediante dispersión de rayos X (EDX) del material indicó que el Cu se encontraba bien distribuido en toda la partícula, especialmente en todo el interior de la misma, lo que confirmó un llenado progresivo de los poros del material inerte de soporte.

Se realizó un estudio de reactividad del material mediante análisis termogravimétrico tanto para el material en forma de polvo (diámetro de partícula de  $200\text{-}400\ \mu\text{m}$ ) como en forma de pellet ( $2.5\text{ mm}$  de diámetro y  $2\text{ mm}$  de altura), que es la forma habitual en la que se introduciría en un reactor de lecho fijo. Las condiciones analizadas para determinar las cinéticas de reducción fueron aquellas presentes en el lecho durante la etapa de reducción/calcinación del proceso de producción de  $\text{H}_2$  mostrado en la figura 3.15. Se estudió la temperatura en un rango de  $550\text{-}850^\circ\text{C}$  y una concentración del gas reductor ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , y mezclas de gases) de hasta un  $50\ \%\text{vol.}$  La oxidación de las muestras se realizó siempre a la misma temperatura que la reducción en una atmósfera de  $10\ \%\text{vol.}$  de  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$ . Se analizó la estabilidad química del material llevando a cabo 100 ciclos de reducción/oxidación a  $850^\circ\text{C}$  (reducción con  $50\ \%\text{vol.}$  de  $\text{H}_2$  en  $\text{N}_2$ , y oxidación con un  $15\ \%\text{vol.}$  de  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$ ), y se comprobó que la capacidad de transporte de  $\text{O}_2$  del material se mantenía estable con los ciclos, obteniéndose conversión completa en cada ciclo de reducción/oxidación.

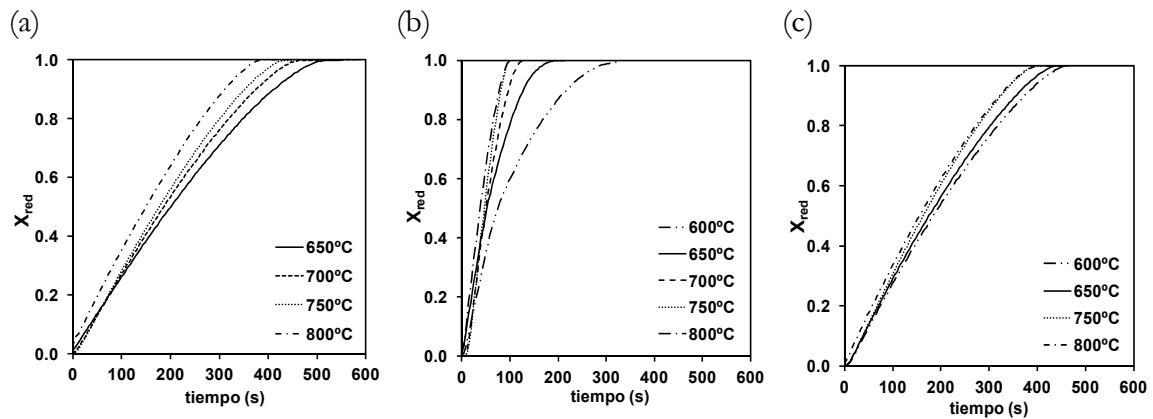
Se estudió el efecto de la temperatura y de la concentración de gas reductor en el material tanto en polvo como en pellet, obteniéndose los resultados de las figuras 3.18 y 3.19, respectivamente. De acuerdo con los resultados de conversión obtenidos, se observa que para el material en forma de polvo y pellet la dependencia con la temperatura para la reacción de reducción con  $\text{H}_2$  y con  $\text{CO}$  es baja, mientras que para el  $\text{CH}_4$  es algo mayor, lo que significa una mayor energía de activación para la reducción del material con  $\text{CH}_4$  que con  $\text{H}_2$  ó  $\text{CO}$ . La forma lineal de las curvas representadas en la figura 3.18 y 3.19, especialmente para la reducción llevada a cabo con  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  permitió elucidar la existencia de un control cinético de la reacción química. Para el caso de la reducción del material con  $\text{CH}_4$  se observó que dicha tendencia lineal no se mantiene a temperaturas bajas, lo que



indica que la resistencia a la difusión del gas en la partícula cobra importancia a bajas temperaturas.



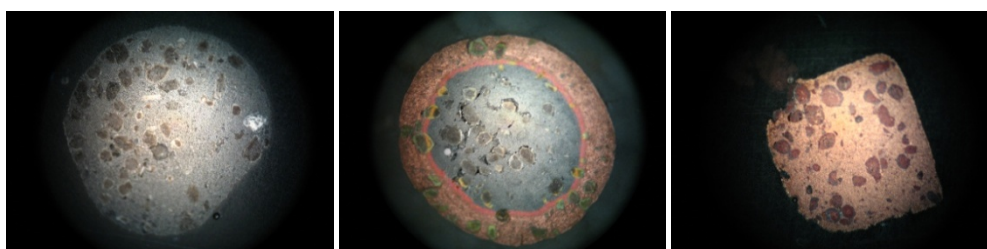
**Figura 3.18.** Efecto de la temperatura en las curvas de conversión para la reducción del material en polvo empleando: (a) 5 %vol. H<sub>2</sub>, (b) 5 %vol. CH<sub>4</sub>, y (c) 5 %vol. CO en N<sub>2</sub>



**Figura 3.19.** Efecto de la temperatura en las curvas de conversión para la reducción del material en pellet empleando: (a) 3 %vol. H<sub>2</sub>, (b) 15 %vol. CH<sub>4</sub>, y (c) 5 %vol. CO en N<sub>2</sub>

En un intento de elucidar el modelo de reacción del material sintetizado, se tomaron fotografías de la sección transversal de un pellet bajo distintos porcentajes de reducción (ver figura 3.20). Estas fotografías indicaban claramente la existencia de un frente de reacción que avanza hacia el interior del pellet sin reaccionar, dejando a su paso capas externas de material completamente reducido. De este modo, el pellet parecía comportarse como un sólido no poroso que muestra una clara interfase en la que ocurre la reacción de

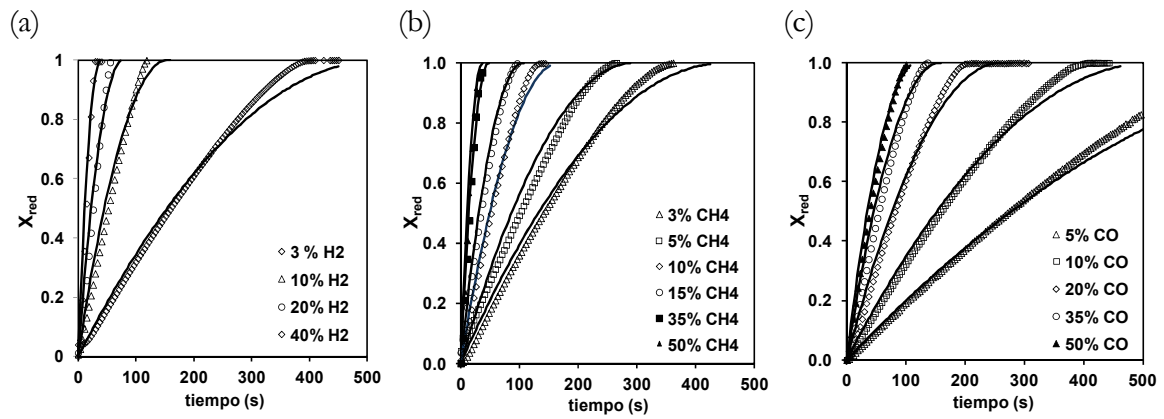
reducción debido a una elevada resistencia a la difusión en la zona interna de material sin reaccionar. El pellet completamente reducido presentó una elevada porosidad ( $\sim 50\%$  según resultados obtenidos por porosimetría de Hg), lo que indica que las capas más externas de material reducido no ofrecen resistencia a la difusión del gas reductor hacia el interior del pellet sin reaccionar. Las observaciones extraídas de las fotografías se han extrapolado también al material en forma de polvo, ya que ambos tipos de materiales presentan densidades molares (y por tanto porosidad) muy similares. Esta extrapolación explicaría también la forma lineal de las curvas obtenidas para el material en forma de polvo y de pellet de las figuras 3.18 y 3.19.



**Figura 3.20.** Fotografías de la sección transversal de un pellet completamente oxidado (izquierda), parcialmente reducido (centro) y completamente reducido (derecha)

En base a estos resultados, se consideró un modelo cinético de núcleo decreciente con control cinético de la reacción con geometría cilíndrica para el material en forma de pellet (tomando como longitud característica el radio del pellet) y con geometría de placa plana para el material en forma de polvo. A partir de los resultados experimentales obtenidos para el material en polvo se determinaron los parámetros cinéticos: orden de reacción ( $n$ ) y la energía de activación ( $E_a$ ), para la reacción de reducción. De este ajuste se obtuvo  $n=1$  y  $E_a=23.3$  kJ/mol para la reducción con  $H_2$ ,  $n=0.95$  y  $E_a=25.5$  kJ/mol para el  $CO$ , y  $n=0.9$  y  $E_a=74.5$  kJ/mol para el  $CH_4$ . Los órdenes de reacción obtenidos son similares a los publicados en la literatura para materiales de Cu soportados sobre  $Al_2O_3$  ó  $SiO_2$  con altos contenidos en Cu, especialmente para el caso de emplear  $CH_4$ . En lo que respecta a la energía de activación, los valores de energía de activación obtenidos en este trabajo se encuentran dentro del rango de valores obtenidos en la literatura para estos materiales (Adanez et al., 2012).

Se comprobó que los parámetros cinéticos obtenidos para el material en polvo servían para predecir los resultados obtenidos experimentalmente para el material en forma de pellet, empleando las expresiones correspondientes del modelo cinético de núcleo decreciente con geometría cilíndrica con control cinético de la reacción (ver figura 3.21). Este hecho es indicativo de que no existe resistencia a la difusión interna del gas en la capa de material reducido para el tamaño de partícula escogido y tampoco en el material en forma de pellet, de manera que el control de la reacción de reducción es exclusivamente cinético.



**Figura 3.21.** Efecto de la concentración del gas reductor (indicado en %vol. de (a) H<sub>2</sub>, (b) CH<sub>4</sub> y (c) CO en N<sub>2</sub>) en las curvas de conversión para la reducción del material en pellet a 800°C. *Las líneas continuas representan las predicciones del modelo cinético*

## 4. Conclusiones

A partir de las investigaciones llevadas a cabo en esta Tesis Doctoral se puede concluir que las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> basadas en los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO permiten recuperar de una manera eficiente la energía introducida en la regeneración del sorbente en forma de focos de energía a alta temperatura, consiguiendo así altas conversiones de energía. Se demuestra que la disminución de rendimiento o penalización energética obtenida al emplear estos procesos de carbonatación/calcinación como sistemas de captura de CO<sub>2</sub> es notablemente inferior a la publicada para métodos comerciales de absorción o de oxi-combustión para la producción de electricidad o hidrógeno a partir de carbón y gas natural. Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral confirman el gran potencial del proceso de carbonatación/calcinación como tecnología de captura de CO<sub>2</sub> aplicada a procesos de producción de electricidad y de hidrógeno.

Además de esta conclusión general, se destacan a continuación las conclusiones específicas en las principales áreas que han sido objeto de estudio en los trabajos desarrollados en esta Tesis Doctoral.

### *Integración del proceso de carbonatación/calcinación de CaO en CT existentes de carbón*

- El aprovechamiento de los flujos de energía a alta temperatura disponibles en este sistema de captura de CO<sub>2</sub> permite repotenciar la CT existente generando potencia adicional en un ciclo de vapor supercrítico, reduciendo así el consumo eléctrico asociado a la captura de CO<sub>2</sub>
- La resolución de un modelo de reactor de carbonatación integrado en un modelo de simulación del proceso de captura de CO<sub>2</sub> confirma que es posible obtener eficacias de captura de CO<sub>2</sub> entre 70 y 90 % bajo diferentes estrategias de operación: alto aporte de sorbente fresco y baja circulación de sólidos para operar con un sólido con una actividad elevada y viceversa, y mínimo tamaño de calcinador
- La disminución de rendimiento eléctrico que se obtiene al implantar esta tecnología de captura de CO<sub>2</sub> se encuentra entre 7.5 y 10.5 puntos porcentuales cuando existe la posibilidad de sinergia con la industria del cemento mediante el aprovechamiento de los sólidos calcinados purgados del sistema, y entre 8.3 y 12.4 puntos cuando esta sinergia no es posible

- La eficiencia eléctrica neta obtenida es máxima operando el sistema de captura de CO<sub>2</sub> con bajos aportes de sorbente fresco, minimizando así la penalización energética obtenida. Para estas condiciones de operación, la eficiencia eléctrica neta se encuentra en torno a 33 %, correspondiente a una penalización energética de 7.5-8.5 puntos porcentuales con respecto del sistema sin captura de CO<sub>2</sub>
- Las condiciones de operación más adecuadas para el sistema de captura de CO<sub>2</sub> se corresponden con un valor de aporte de sorbente fresco intermedio entre el correspondiente al tamaño mínimo del calcinador (~6 % de sólido purgado con respecto del total de material circulando desde el calcinador) y el menor valor de aporte considerado en este trabajo (que se corresponde con valores de purga en torno al 2 %). En estos casos, la alta circulación de sólido entre el reactor de carbonatación y de calcinación (9-17 kg/m<sup>2</sup>·s) favorece la recuperación de energía en el carbonatador, y por tanto la producción de vapor en condiciones supercríticas
- Comparado con el sistema comercial de absorción química con aminas, el proceso de carbonatación/calcinación con CaO permite obtener penalizaciones energéticas entre 4 y 7 puntos porcentuales por debajo de la penalización obtenida para el sistema comercial sin afectar al funcionamiento de la CT existente

*Análisis del proceso de carbonatación/calcinación de CaO aplicado a CT de carbón de nueva construcción*

- La posibilidad de plantear una configuración mucho más integrada entre la caldera de carbón de la CT y las distintas unidades del sistema de captura de CO<sub>2</sub>, haciendo circular una corriente de sólidos calientes entre la caldera y el calcinador para aportar la energía necesaria en la calcinación del CaCO<sub>3</sub>, permite conseguir una mayor integración energética entre las distintas unidades y, en definitiva, una mejor eficiencia de producción eléctrica que en el caso de una CT existente
- Operando el sistema con un flujo de sólidos calientes a una temperatura en torno a 1030°C y un bajo aporte de sorbente fresco (correspondiente a un valor de purga en torno al 2 % de la cantidad de sólido circulando desde el calcinador), se obtienen eficacias de captura de CO<sub>2</sub> en el carbonatador en torno al 90 %
- En estas condiciones, es posible aportar la energía necesaria en el reactor de calcinación empleando una circulación de sólido en torno a 34 kg/m<sup>2</sup>·s entre la caldera de combustión y el calcinador, que se encuentra dentro del rango de condiciones de operación de los reactores de LFC comerciales

- Aprovechando las corrientes de energía a alta temperatura disponibles en el proceso para ser empleadas en los distintos equipos de un ciclo de potencia de turbina de vapor supercrítico (cuyo rendimiento eléctrico neto es del 45 %), se obtiene un rendimiento eléctrico en torno a 38 % equivalente a una penalización energética de 7 puntos porcentuales
- El principal consumo eléctrico de esta configuración de proceso proviene del compresor de CO<sub>2</sub> seguido del consumo de los auxiliares del proceso. En este caso, se elimina la penalización energética asociada a la unidad de separación de aire ya que se prescinde del consumo de O<sub>2</sub> en el calcinador

#### *Modelo cinético de calcinación*

- Se propone un modelo cinético de calcinación capaz de predecir los resultados obtenidos en las condiciones típicas de alta concentración de CO<sub>2</sub>, alta temperatura y con partículas de CaCO<sub>3</sub> que han experimentado múltiples ciclos de carbonatación/calcinación, presentes en el reactor de calcinación de este sistema de captura de CO<sub>2</sub>
- Para partículas de caliza de tamaño inferior a 300 μm, la reacción de calcinación se encuentra controlada exclusivamente por la reacción química. Para partículas de mayor tamaño, la resistencia a la difusión del CO<sub>2</sub> generado hacia el exterior de la partícula disminuye conforme las partículas de CaCO<sub>3</sub> experimentan ciclos de calcinación/calcinación, incluso en presencia de CO<sub>2</sub> en la fase gas
- La velocidad de calcinación es independiente del número de ciclos de carbonatación/calcinación que haya experimentado la partícula para una temperatura y concentración de CO<sub>2</sub> determinadas, siendo el tiempo de calcinación completa dependiente del contenido inicial de CaCO<sub>3</sub> en las partículas
- Es posible describir la reacción de calcinación mediante un modelo homogéneo de reacción aparente a nivel de partícula empleando una expresión basada en el modelo de grano, según la cual la velocidad de calcinación es función de la temperatura y de la concentración de CO<sub>2</sub> en la fase gas
- El modelo de calcinación propuesto permite predecir la conversión de calcinación en condiciones cercanas al equilibrio bajo distintas condiciones de operación
- Es posible conseguir la calcinación completa de las partículas de CaCO<sub>3</sub> en tiempos relativamente cortos similares al tiempo de residencia de los sólidos en un reactor

de LFC (2-3 minutos), en condiciones de concentración de CO<sub>2</sub> típicas de un proceso en oxi-combustión y a una temperatura apenas 15-25°C por encima de la temperatura correspondiente al equilibrio

#### *Modelo para el reactor de calcinación*

- La eficacia de calcinación depende de la temperatura de operación del calcinador, la presión parcial de CO<sub>2</sub>, el tiempo de residencia de los sólidos, el contenido en CaCO<sub>3</sub> de las partículas presentes en el reactor, así como de los parámetros cinéticos de la reacción de calcinación
- La temperatura de operación del calcinador es un parámetro decisivo en la eficacia de calcinación obtenida, siendo posible conseguir condiciones prácticamente de calcinación completa cuando existe una diferencia suficiente de temperatura con respecto de la correspondiente al equilibrio de carbonatación/calcinación para la presión parcial de CO<sub>2</sub> existente en el reactor
- Las predicciones realizadas con el modelo apuntan que la estrategia de operación empleada en el sistema de captura de CO<sub>2</sub> (alto aporte de sorbente fresco y baja circulación de sólidos, y viceversa) no se encuentra limitada por la eficacia de calcinación, sino por la demanda de energía en el calcinador que será la que determine la eficiencia eléctrica neta obtenida
- Operando con un inventario de sólido en el rango de 800-1200 kg/m<sup>2</sup> (equivalente a un tiempo de residencia del sólido de 2-3 min) y temperaturas en torno a 900-910°C, es posible conseguir eficacias de calcinación superiores al 95 %, equivalentes a un contenido en CaCO<sub>3</sub> inferior al 1 % (en moles) en la corriente de sólidos que abandona el calcinador

#### *Análisis del proceso de reformado de gas natural con captura in situ de CO<sub>2</sub> con CaO para producción de hidrógeno*

- El consumo de vapor en el reactor de reformado resulta clave en la optimización energética del proceso al determinar tanto el rendimiento a H<sub>2</sub> en el reactor de reformado como el balance de energía global asociado a la generación de dicho vapor

- Las condiciones óptimas del proceso, desde el punto de vista de la eficiencia global de producción de hidrógeno y de las emisiones específicas de CO<sub>2</sub>, se corresponden con el reactor de reformado operando a una temperatura en torno a 650°C y un ratio S/C cercano a 2.2
- Tomando como referencia el proceso convencional de producción de hidrógeno con captura de CO<sub>2</sub> mediante un sistema comercial de absorción con aminas, el consumo de gas natural en la planta basada en el proceso SER es casi un 20 % inferior a pesar de la energía consumida en la regeneración del CaCO<sub>3</sub>
- La presencia de CaO favorece la conversión de CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub> al eliminar el CO<sub>2</sub> de la atmósfera de reacción y permite obtener producciones de H<sub>2</sub> de 2.78 moles de H<sub>2</sub> por mol de CH<sub>4</sub> equivalente para las condiciones óptimas en el proceso SER, considerablemente más altas a la producción de 2.29 moles de H<sub>2</sub> por mol de CH<sub>4</sub> equivalente obtenida en el proceso convencional
- La eficacia de producción de H<sub>2</sub> obtenida para el proceso SER operando bajo las condiciones óptimas es de 84 %, 15 puntos porcentuales por encima del valor de rendimiento obtenido para la planta de referencia con captura de CO<sub>2</sub> mediante absorción con aminas
- Se obtienen eficacias de captura de CO<sub>2</sub> globales cercanas al 100 % ya que el gas rechazo de la purificación del hidrógeno obtenido se emplea como combustible en el calcinador. Como consecuencia de esta elevada eficacia de captura de CO<sub>2</sub>, las emisiones específicas de CO<sub>2</sub> son prácticamente nulas, en torno a 0.9 gCO<sub>2</sub>/MJ de H<sub>2</sub>

*Análisis del proceso de reformado de gas natural basado en la combinación de los ciclos de CaO/CaCO<sub>3</sub> y Cu/CuO para la producción combinada de hidrógeno y electricidad*

- La producción de vapor viene determinada fundamentalmente por la energía disponible en las corrientes obtenidas en las etapas de SER y de calentamiento del lecho, mientras que la temperatura máxima permitida durante la oxidación del Cu apenas influye en la cantidad de vapor generada en el proceso
- Aprovechando los flujos de energía a alta temperatura disponibles es posible generar suficiente vapor para el proceso y alcanzar un ratio S/C máximo de 4 en la etapa SER operando a 700°C y 15 bar en dicha etapa, con una temperatura máxima



de 830 y 870°C para las etapas de oxidación y reducción del material de Cu, respectivamente

- Para estas condiciones de máximo ratio S/C se obtuvo una producción global de 2.63 moles de H<sub>2</sub> por mol de CH<sub>4</sub> equivalente alimentado al proceso y una eficacia global de captura de CO<sub>2</sub> del 94 %, correspondiente a unas emisiones específicas de 4.2 gCO<sub>2</sub>/MJ de H<sub>2</sub>
- Comparado con el proceso convencional de producción de hidrógeno incluyendo captura de CO<sub>2</sub> mediante absorción con aminas, el consumo de gas natural es en torno a un 14 % inferior en este proceso basado en los ciclos de Ca/Cu a pesar del consumo de gas natural necesario para llevar a cabo la etapa de reducción/calcinación
- La eficacia de producción de hidrógeno obtenida para el proceso basado en los ciclos de Ca/Cu para el máximo valor del ratio S/C es del 79 %, 10 puntos porcentuales por encima del valor de eficacia obtenida en el proceso convencional de reformado de gas natural con vapor
- Es posible mejorar los resultados de rendimiento a hidrógeno y reducir los consumos internos de energía en el proceso si se emplean materiales con un menor contenido en inerte, catalizadores de reformado más activos o si se modifican algunos de los parámetros de operación del proceso, como la temperatura máxima alcanzada durante la oxidación/reducción del Cu o las velocidades del gas a su paso por el lecho de material
- Considerando unas condiciones de operación razonables para cada una de las etapas de este proceso e incluyendo etapas intermedias de limpieza y acondicionamiento de los lechos, se estima que son necesarios un total de 15 reactores de lecho fijo operando en paralelo en este proceso para conseguir un funcionamiento en continuo y una producción de hidrógeno similar a la del proceso convencional tomado como referencia
- Comparando con el proceso anterior de reformado de gas natural con captura *in situ* de CO<sub>2</sub> con CaO, el consumo de energía por unidad de CO<sub>2</sub> evitado resulta similar en ambos procesos (~1.7 MJ/kg CO<sub>2</sub>) manteniendo constante la producción global de hidrógeno. Por tanto, será un análisis económico el que evalúe la viabilidad de ambas configuraciones de proceso basadas en el SER en comparación con otros procesos comerciales de producción de H<sub>2</sub>, y constituirá

otro aspecto fundamental a tener en cuenta ya que determinará el coste productivo final del H<sub>2</sub> producido

*Análisis del proceso de reformado de gas natural basado en la combinación de los ciclos de CaO/CaCO<sub>3</sub> y Cu/CuO para la producción exclusiva de electricidad mediante ciclo combinado*

- El ratio S/C escogido en la etapa SER de producción de H<sub>2</sub> influye notablemente en la potencia generada en la expansión del gas de combustión en la turbina de gas. Cuanto mayor es el ratio S/C, mayor es la potencia eléctrica generada en la turbina de gas debido al efecto positivo asociado al mayor contenido en vapor en el gas de combustión
- Por el contrario, altos valores del ratio S/C se traducen en una disminución de la potencia generada en la turbina de vapor del ciclo combinado ya que el vapor introducido en la etapa SER proviene de una extracción de esta turbina
- Consecuencia de ambos factores y del consumo global de combustible en el proceso, el valor de eficiencia neta disminuye ligeramente al aumentar el ratio S/C en la etapa SER. Sin embargo, al aumentar esta cantidad de vapor mejora el valor de eficacia global de captura de CO<sub>2</sub>
- La máxima temperatura alcanzada durante la reducción del CuO influye considerablemente en la eficiencia neta del proceso ya que su aumento conlleva un aumento en el consumo de combustible en el proceso, y por tanto una disminución de la eficiencia neta de producción eléctrica. Su efecto en la eficacia de captura de CO<sub>2</sub> global es despreciable
- La máxima temperatura alcanzada durante la oxidación del Cu tiene un efecto despreciable en la eficiencia neta de producción eléctrica, mientras que las emisiones de CO<sub>2</sub> del proceso aumentan al aumentar dicha temperatura al favorecer así la calcinación del CaCO<sub>3</sub> durante esta etapa
- El funcionamiento óptimo del proceso desde el punto de vista de la eficiencia eléctrica y de las emisiones de CO<sub>2</sub> se obtiene operando con un ratio S/C de 5 en la etapa SER, y una temperatura de 830 y 850°C en las etapas de oxidación y reducción del material de Cu, respectivamente
- Para estas condiciones, la eficiencia eléctrica neta obtenida es del 50.7 % con una eficacia global de captura de CO<sub>2</sub> del 90.1 %, equivalente a unas emisiones específicas de 40.1 gCO<sub>2</sub> emitidos/kWh

- En comparación a otros procesos de producción de H<sub>2</sub> integrados con un ciclo combinado para producir electricidad con bajas emisiones de CO<sub>2</sub>, este proceso permite obtener una baja penalización energética con respecto del CCGN sin captura de CO<sub>2</sub> (en torno a 8 puntos porcentuales), similar a la obtenida con otros procesos de producción de H<sub>2</sub> basados en el proceso SER u otros procesos alternativos como la oxidación parcial o el reformado autotérmico.

*Preparación, caracterización y estudio de la cinética de reducción de un material de cobre*

- Se confirma la estabilidad química en más de 100 ciclos de oxidación/reducción de un material con un elevado contenido en Cu (en torno al 60 % en peso en el material reducido) y bien distribuido en toda la partícula, sintetizado siguiendo el método de impregnación húmeda empleando  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte. No se observa una pérdida de la capacidad de transporte de O<sub>2</sub> del material, manteniéndose estable la velocidad de reacción
- Los parámetros cinéticos para la reacción de reducción del material en forma de polvo pueden obtenerse al ajustar los datos experimentales con un modelo de núcleo decreciente con geometría de placa plana con control de la reacción química, empleando el radio de la partícula como longitud característica. Para el material en forma de pellet se puede aplicar el mismo modelo cinético para geometría cilíndrica, considerando en este caso el radio del pellet como longitud característica. El modelo cinético escogido para ambos tipos de geometría predice adecuadamente los resultados experimentales obtenidos, tanto para el material en forma de polvo como en pellet
- Los parámetros cinéticos determinados para el material en forma de polvo sirven para predecir las cinéticas del material en forma de pellet empleando las expresiones correspondientes del modelo considerado para el pellet, indicando así que no existe resistencia a la difusión interna del gas en la capa de material reducido para el tamaño de partícula empleado
- Los valores obtenidos para la energía de activación y el orden de la reacción empleando CH<sub>4</sub>, CO e H<sub>2</sub> como agentes reductores, se encuentran en dentro del rango de los encontrados en la literatura para materiales de Cu sobre distintos soportes SiO<sub>2</sub> ó Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo la energía de activación más baja para la reducción con CO e H<sub>2</sub> que empleando CH<sub>4</sub>, lo que indica una menor dependencia con la temperatura en la reacción de reducción empleando estos gases

## 5. Conclusions

From the work included in this Thesis it is possible to conclude that Ca-looping systems integrated in either post-combustion or pre-combustion routes allow for an efficient recovery of the energy introduced in the regeneration of the Ca-based sorbent as high-temperature energy streams. It is demonstrated that the efficiency penalty resulting from the use of the Ca-looping process for CO<sub>2</sub> capture is noticeably lower than the efficiency penalty associated to commercially available CO<sub>2</sub> separation technologies when focused on electricity or hydrogen production from coal or natural gas. Therefore, results from this work confirm the potential of the Ca-looping process as a CO<sub>2</sub> capture technology both for power or hydrogen production processes.

Additionally it is worthy to highlight the following main conclusions in each of specific fields of research covered in this work.

### *Integration of a Ca-looping system for CO<sub>2</sub> capture in existing power plants*

- The use of the high-temperature energy sources available in the Ca-looping system to produce supercritical steam allows repowering the existing power plant by producing additional power in a new steam cycle, and therefore reducing the electric consumption associated to CO<sub>2</sub> capture
- By implementing and solving a carbonator reactor model into the simulation process model of a Ca-looping process, it is confirmed that CO<sub>2</sub> carbonation efficiencies in the range of 70 to 90 % are feasible under different operation strategies: high sorbent make-up flow, high solid circulation rate between reactors, or minimum calciner size
- Efficiency penalties obtained when considering the integration of this Ca-looping process into an existing power plant range between 7.5 and 10.5 percentage points if the spent sorbent purged in the Ca-looping process is used in the cement industry as raw material for clinker manufacture. In case this cement synergy is not possible, efficiency penalties obtained increase slightly up to 8.3 and 12.4 percentage points
- The highest thermal efficiencies, and therefore the lowest efficiency penalties, are obtained when working with the lowest sorbent make-up flows in the Ca-looping

process. In these cases, thermal efficiencies as high as 33 % are obtained, corresponding to efficiency penalties around 7.5-8.5 percentage points with respect to the reference power plant without featuring CO<sub>2</sub> capture

- Optimum operating conditions comprise a CaCO<sub>3</sub> make-up flow between that required for minimum calciner size conditions (~6 % of purge material in weight of the solids circulating from the calciner) and the minimum CaCO<sub>3</sub> make-up flow considered in this work (corresponding to a solid purge of around 2 %). In these cases, the high solid circulation rate between the carbonator and the calciner (9-17 kg/m<sup>2</sup>·s) allows for an efficient heat recovery in the carbonator of the CO<sub>2</sub> capture system, which translates into a larger supercritical steam production
- The intrinsically low efficiency penalties demonstrated in this work for the Ca-looping process integrated into an existing power plant are between 4 and 7 percentage points lower than the efficiency penalties reported in the literature for commercially proven amine absorption systems, without affecting existing power plant performance

#### *Conceptual design of a three fluidised beds combustion system capturing CO<sub>2</sub> with CaO*

- A new Ca-looping arrangement based on a highly integrated scheme between the Ca-looping process and the combustor of the coal-based power plant would translate into a reduction in the efficiency penalty associated to this CO<sub>2</sub> capture technology. Concretely, it is proposed the use of a high temperature heat carrier (mainly CaO) circulating from the combustor to the calciner to supply the energy needed for calcination
- By solving mass and energy balances for this arrangement, CO<sub>2</sub> capture efficiencies as high as 90 % in the carbonator are obtained when working with a combustor temperature of around 1030°C and a low CaCO<sub>3</sub> make-up flow in the Ca-looping process (corresponding to a solid purge of around 2 %)
- Under these operating conditions, solid circulation rates of around 34 kg/m<sup>2</sup>·s between the combustor and the calciner are enough for the calciner to be sustained by the energy supplied by the circulating solid, which is in the range of similar large-scale commercial circulating fluidized bed reactors
- Taking advantage of the large quantities of high-temperature energy sources available in the whole process, a supercritical steam cycle is proposed (whose

reference electric efficiency is 45 %). As a result of this energy integration, a net electric efficiency of around 38 % is obtained, corresponding to a efficiency penalty of 7 percentage points

- Main electric consumption in this process arrangement comes from the CO<sub>2</sub> compressor and, to a lesser extent, from the power plant auxiliaries. In this case, there is no need of an air separation unit to supply the heat demand into the calciner as in the previous work, and its electric consumption is therefore avoided

#### *Kinetics of calcination of partially carbonated particles in a Ca-looping system*

- The calcination reaction model proposed is able to predict the calcination conversion of a sorbent in a range of conditions of interest for the Ca-looping process and different calcination/carbonation cycles
- For particle size below 300 μm, the calcination reaction rate is hardly affected by the CO<sub>2</sub> internal diffusion resistance in the pore network of the particles and it is exclusively chemically controlled since the first cycle. For larger particle sizes, the internal diffusion resistance of the CO<sub>2</sub> released diminishes as the number of calcination/carbonation cycles increases, even in the presence of CO<sub>2</sub> in the bulk gas
- CO<sub>2</sub> formation rate by calcination is largely constant for a given reaction conditions irrespectively of the CaCO<sub>3</sub> content of the particle. Based on this fact, full calcination time of CaCO<sub>3</sub> particles increases as CaCO<sub>3</sub> content increases
- Calcination reaction can be described using an expression based on a grain model that is consistent with an apparent homogeneous conversion pattern at a particle level. Based on this expression, calcination rate depends on the temperature and the CO<sub>2</sub> concentration in the gas phase
- The kinetic model proposed shows good agreement between prediction and experimental data under calcination conditions close to equilibrium
- It is shown that nearly complete calcination conversion can be achieved at a typical solid residence time of circulating fluidized bed calciner reactors (2-3 minutes), under CO<sub>2</sub> concentrations similar to that present in oxi-combustion environments and at calcination temperatures 15-25°C above those dictated from equilibrium

### *Calciner reactor modelling*

- The calciner efficiency depends on the temperature in the reactor, the molar fraction of CO<sub>2</sub> in the gas phase, the solid residence time in the reactor, the CaCO<sub>3</sub> content of the particles in the calciner and the kinetic parameters of the calcination reaction rate
- Temperature in the calciner is a decisive parameter affecting calciner performance. It is possible to achieve high calciner efficiencies close to 100 % if there is enough difference between the temperature in the calciner and that corresponding to the equilibrium of the CO<sub>2</sub> partial pressure in the calciner
- Reactor model predictions point out that calciner efficiency is hardly affected by the operation strategy chosen in the Ca-looping system (high sorbent make-up flow or high solid circulation rate between reactors), which makes the heat demand in the calciner be decisive in choosing the best operating conditions
- Calciner efficiencies higher than 95 % (that correspond to CaCO<sub>3</sub> contents below 1 % in the solid stream leaving the calciner) are possible when working with solid inventories in the range of 800-1200 kg/m<sup>2</sup> (equivalent to average particle residence time between 2 and 3 minutes) and reactor temperatures around 900-910°C in the calciner

### *Process design of a hydrogen production plant based on the sorption enhanced reforming (SER) of natural*

- Steam used in the reformer/carbonator reactor is the operating parameter that most influences the plant performance because it determines not only the hydrogen production efficiency in the reformer/carbonator, but also the global energy balance in the process
- From a hydrogen efficiency and CO<sub>2</sub> emissions points of view, those operating conditions featuring the best plant performance correspond to a reformer/carbonator operating temperature of 650°C and a steam-to-carbon ratio of around 2.2 in the gas fed to the reformer/carbonator
- Compared to a reference hydrogen production plant based on conventional natural gas reforming featuring CO<sub>2</sub> capture by amine absorption, it is noticed that around 20 % less additional fuel is required in the SER based plant despite the energy consumption in the calciner for sorbent regeneration

- The presence of a CaO-based sorbent in the reformer/carbonator that removes the CO<sub>2</sub> as it is formed in the process enhances methane conversion and hydrogen yield in the reactor, and overall hydrogen yields as high as 2.78 moles of H<sub>2</sub> output per mole of equivalent CH<sub>4</sub> can be achieved under those conditions featuring the best plant performance. This hydrogen yield is noticeably higher than the hydrogen production of 2.29 moles of H<sub>2</sub> output per mole of equivalent CH<sub>4</sub> that corresponds to the reference plant mentioned
- The hydrogen efficiency attained in the SER based plant by the configuration featuring the best plant performance is around 84 %, which is about 15 percentage points above the hydrogen efficiency obtained for the reference plant mentioned including CO<sub>2</sub> capture
- Carbon capture ratios close to 100 % can be obtained in the SER based plant due to the fact that non-converted carbon compounds in the reformer/carbonator are used as fuel in the calciner, where they are transformed into CO<sub>2</sub> for its storage. Consequently, the specific CO<sub>2</sub> emissions per unit of energy of H<sub>2</sub> output are almost zero (around 0.9 gCO<sub>2</sub>/MJ de H<sub>2</sub>)

*Process design of a hydrogen production plant from natural gas with CO<sub>2</sub> capture based on a novel Ca/Cu chemical loop*

- The steam production in the process is determined by the high-temperature energy source available both in the H<sub>2</sub> production and in the bed heating stages, whereas the maximum temperature allowed in the Cu oxidation stage hardly affects the steam produced
- Taking advantage of the large quantities of high-temperature energy sources available in the whole process, it is possible to generate enough steam to be used in the different stages of this Ca/Cu based process and to get a maximum steam-to-carbon ratio of 4 in the SER stage of the process operating at 700°C and 15 bar, while maintaining 830 and 870°C in the Cu oxidation and CuO reduction stages of the process, respectively
- Under these maximum steam-to-carbon ratio conditions, an overall hydrogen yield of 2.63 moles of H<sub>2</sub> output per mole of equivalent CH<sub>4</sub> and a carbon capture ratio of around 94 % can be obtained, which correspond to a low specific CO<sub>2</sub> emissions of 4.2 gCO<sub>2</sub>/MJ de H<sub>2</sub>



- Compared to a reference hydrogen production plant based on conventional natural gas reforming featuring CO<sub>2</sub> capture by amine absorption, it is noticed that around 14 % less additional fuel is required in the Ca/Cu based plant despite the energy consumption in the reduction/calcination stage of the process
- The hydrogen efficiency attained in the Ca/Cu based plant operating under those conditions with the highest steam-to-carbon ratio is around 79 %, which is about 10 percentage points above the hydrogen efficiency obtained for the reference plant mentioned including CO<sub>2</sub> capture
- It is demonstrated the potential of efficiency improvement and of energy consumption reduction in the process if more active reforming catalysts are used, if low inert content sorbents are implemented or if higher maximum temperatures or lower gas velocities are allowed during the reaction stages
- Assuming reasonable operating conditions in each process stage of the Ca/Cu process and including intermediate rinse steps for bed cleaning, it is estimated that a minimum of 15 reactors operating in parallel would be needed in a continuous process
- Compared to the SER based plant described in the previous work, it is appreciated that similar specific energy consumption for CO<sub>2</sub> avoided results in both cases (~1.7 MJ/kg CO<sub>2</sub>) for a given hydrogen output. Then, there is a need of an economic assessment to evaluate both process configurations based on the SER concept and to compare them with other commercial hydrogen production processes in terms of hydrogen production costs

*Integrated combined cycle from natural gas with CO<sub>2</sub> capture using a Ca/Cu chemical loop*

- The steam-to-carbon ratio chosen in the SER stage of the Ca/Cu process has a great influence on the gas turbine power output that is higher for those cases with a higher steam-to-carbon ratio due to the positive effect of the higher steam content in the flue gas expanded
- On the contrary, higher steam-to-carbon ratios in the SER stage of the Ca/Cu process translate into lower steam turbine power outputs because steam used the SER stage is bled from the steam turbine
- As a consequence of both effects and the influence of the steam-to-carbon ratio on the thermal input into the process, slightly lower electric efficiencies result for those

cases with a higher steam-to-carbon ratio in the SER stage of the Ca/Cu process. However, larger differences are observed from a CO<sub>2</sub> capture efficiency point of view and cases with the highest steam-to-carbon ratio in the SER stage show the highest CO<sub>2</sub> capture efficiencies

- From the point of view of the maximum temperature achieved during CuO reduction, it is interesting to work at the lowest feasible temperature in this stage so that thermal input into the process is reduced and, therefore, the electric efficiency is maximised. However, the effect of this temperature on the CO<sub>2</sub> capture rate is negligible
- The maximum temperature achieved during the Cu oxidation stage has a negligible effect on the electric efficiency of the process, whereas its influence on the CO<sub>2</sub> capture rate is important because CO<sub>2</sub> emissions in the process come from CaCO<sub>3</sub> calcination in this Cu oxidation stage
- From an electric efficiency and CO<sub>2</sub> emission points of view, those operating conditions featuring the best plant performance correspond to a steam-to-carbon ratio of 5 in the SER stage, and a maximum temperature of 830 and 850°C in the Cu oxidation and CuO reduction stages, respectively
- Under these operating conditions, a electric efficiency as high as 50.7 % can be achieved with a CO<sub>2</sub> capture rate of 90.1 %, equivalent to 40.1 gCO<sub>2</sub> emitted/kWh
- Compared to other hydrogen production technologies integrated into a natural combined cycle, the Ca/Cu based process demonstrates efficiency penalties similar to the lowest reported in the literature for other pre-combustion CO<sub>2</sub> capture routes based on the SER concept or based on alternative concepts such as partial oxidation or autothermal reforming

*Preparation, characterisation and reduction kinetics determination of a high load Cu-based material*

- It is proven the chemical stability of the high load Cu-based material (around 60 wt.% of Cu in the reduced solid) over more than 100 oxidation/reduction cycles, which has been prepared following an impregnation method using  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as support. Solid oxygen transport capacity remains stable during oxidation/reduction cycles, which demonstrates the high chemical stability of the material
- For the Cu particles, the shrinking-core model (SCM) for platelike geometry under chemical reaction control is used for the determination of the kinetic parameters

that govern the reduction reaction of the solid. The same reaction model but cylindrical geometry has been considered for the Cu material in the pellet form. Conversion results predicted by the SCM proposed represent fairly well the experimental results obtained in thermogravimetric analysis

- Kinetic parameters determined for the Cu particles serve to predict the evolution of the pellet conversion with time, which demonstrates that there is no resistance to gas diffusion through the reduced material for the particle size used in this work
- The reaction order and the activation energy obtained in this work when using CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub> as reducing agents are in close agreement with the results found in the literature of high load Cu-based solids over SiO<sub>2</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Activation energy values obtained for the reduction reaction with CO or H<sub>2</sub> are lower than those obtained with CH<sub>4</sub>, indicating lower dependence with temperature for these gases

## 6. Notación empleada

### Acrónimos

|                   |  |
|-------------------|--|
| AIE               | Agencia Internacional de la Energía  |
| AP                | Alta Presión   |
| ASU               | Unidad de Separación de Aire (acrónimo del inglés <i>Air Separation Unit</i> )   |
| BP                | Baja Presión   |
| CAC               | Captura y Almacenamiento de Carbono  |
| CCGN              | Ciclo Combinado de Gas Natural   |
| CCR               | Eficacia de Captura de CO <sub>2</sub> (acrónimo del inglés <i>CO<sub>2</sub> Capture Ratio</i> )                          |
| CCR <sub>eq</sub> | Eficacia Equivalente de Captura de CO <sub>2</sub>   |
| CLC               | Combustión con transportadores de oxígeno (acrónimo del inglés <i>Chemical Looping Combustion</i> )                        |
| CPU               | Unidad de Purificación y Compresión (acrónimo del inglés <i>Compression and Purification Unit</i> )                        |
| CT                | Central Térmica  |
| DEA               | Dietilamina  |
| ECO               | Economizador   |
| EDX               | Dispersión de rayos X  |
| EGR               | Recuperación Mejorada de Gas Natural (acrónimo del inglés <i>Enhanced Gas Recovery</i> )                                   |
| EOR               | Extracción Mejorada de Petróleo (acrónimo del inglés <i>Enhanced Oil Recovery</i> )  |
| EVA               | Evaporador   |
| GEI               | Gases de Efecto Invernadero  |
| GICC              | Gasificación Integrada con Ciclo Combinado   |
| HRF               | Factor de Recuperación de Hidrógeno (acrónimo del inglés <i>Hydrogen Recovery Factor</i> )                                 |
| ICP-OES           | Espectroscopia de Emisión Atómica por acoplamiento inductivo de plasma   |
| IP                | Presión Intermedia   |
| IPCC              | Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (acrónimo del inglés <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> ) |
| LFB               | Lecho Fluidizado Burbujeante   |
| LFC               | Lecho Fluidizado Circulante  |
| MEA               | Monoetanolamina  |
| PCI               | Poder Calorífico Inferior  |

|                      |   |
|----------------------|---|
| PSA                  | Adsorción por cambio de presión (acrónimo del inglés <i>Pressure Swing Adsorption</i> )   |
| RH                   | Recalentamiento   |
| SEM                  | Microscopía electrónica de barrido  |
| SER                  | Reformado de gas natural con captura <i>in situ</i> de CO <sub>2</sub> (acrónimo del inglés <i>Sorption Enhanced Reforming</i> )                      |
| SEWGS                | Reacción de desplazamiento de agua con captura <i>in situ</i> de CO <sub>2</sub> (acrónimo del inglés <i>Sorption Enhanced Water Gas Shift</i> )      |
| SH                   | Sobrecalentador   |
| SMR                  | Reformado de gas natural con vapor (acrónimo del inglés <i>Steam Methane Reforming</i> )  |
| SPECCA <sub>eq</sub> | consumo de energía por unidad de CO <sub>2</sub> evitado (acrónimo del inglés <i>Specific Primary Energy Consumption for CO<sub>2</sub> Avoided</i> ) |
| TPR                  | Reducción a temperatura programada  |
| WGS                  | Reacción de desplazamiento de agua (acrónimo del inglés <i>Water Gas Shift</i> )  |
| XRD                  | Difracción de rayos X   |

### Abreviaturas

|                     |   |
|---------------------|---|
| A <sub>carb</sub>   | Área transversal del carbonatador   |
| C <sub>CO2</sub>    | Concentración de CO <sub>2</sub> en la fase gas   |
| C <sub>eq</sub>     | Concentración de CO <sub>2</sub> en el equilibrio de carbonatación/calcinación                            |
| E                   | Emisiones específicas de CO <sub>2</sub>  |
| E <sub>a</sub>      | Energía de activación   |
| E <sub>c</sub>      | Eficacia de captura de CO <sub>2</sub> en el carbonatador   |
| E <sub>calc</sub>   | Eficacia de calcinación en el calcinador  |
| e <sub>CO2,GN</sub> | Factor de emisiones específicas de CO <sub>2</sub> del gas natural  |
| E <sub>el</sub>     | Emisiones específicas de CO <sub>2</sub> por unidad de electricidad generada                              |
| E <sub>eq</sub>     | Emisiones equivalentes específicas de CO <sub>2</sub>   |
| E <sub>eq,ref</sub> | Emisiones equivalentes específicas de CO <sub>2</sub> en la planta de referencia                          |
| E <sub>th</sub>     | Emisiones específicas de CO <sub>2</sub> por unidad de energía térmica                                    |
| F <sub>0</sub>      | Flujo molar de CaCO <sub>3</sub> aportado en el calcinador  |
| f <sub>a</sub>      | Fración de partículas en el calcinador con un tiempo de residencia inferior a t <sub>c</sub> <sup>*</sup> |
| F <sub>C</sub>      | Flujo molar de C alimentado con el gas al reactor de  |

|                       |   |
|-----------------------|---|
|                       | reformado/carbonatación   |
| $F_{Ca}$              | Flujo molar de CaO circulando desde el calcinador al carbonatador                   |
| $f_{calc}$            | Grado de conversión de las partículas de $CaCO_3$ en el calcinador                  |
| $f_{carb}$            | Grado de conversión de las partículas de CaO en el carbonatador                     |
| $F_{C,comb}$          | Flujo molar de C introducido al calcinador con el combustible                       |
| $f_{CO_2}$            | Fracción molar de $CO_2$ en la fase gas   |
| $F_{CO_2}$            | Flujo molar de $CO_2$ en el gas alimentado al carbonatador                          |
| $F_{CO_2,calc}$       | Flujo molar de $CO_2$ generado en el calcinador debido a la reacción de calcinación |
| $F_{CO_2,comb}$       | Flujo molar de $CO_2$ generado en el calcinador por la combustión del combustible   |
| $F_{CO_2,rec}$        | Flujo molar de $CO_2$ recirculado en el calcinador                                  |
| $f_e$                 | Fracción molar de $CO_2$ en el equilibrio   |
| $F_{gas}$             | Flujo molar de gas alimentado al carbonatador                                       |
| $H_{cal}$             | Energía del carbón alimentado al calcinador   |
| $H_{cal,F0}$          | Energía necesaria en la calcinación del CaO presente en la purga de sólidos         |
| $H_{comb}$            | Energía del carbón alimentado a la caldera de la central térmica (MW)               |
| $k_C$                 | Constante cinética de la reacción de calcinación para cualquier ciclo               |
| $k_{C,0}$             | Factor pre-exponencial de la constante cinética de calcinación $k_C$                |
| $k_{C,N}$             | Constante cinética de la reacción de calcinación para un ciclo N                    |
| $\dot{m}_{carbon}$    | Flujo másico de carbón  |
| $\dot{m}_{CO_2,capt}$ | Flujo másico de $CO_2$ capturado para su transporte y almacenamiento                |
| $\dot{m}_{CO_2,em}$   | Flujo másico de $CO_2$ emitido a la atmósfera                                       |
| $\dot{m}_{H_2}$       | Flujo másico de hidrógeno obtenido  |
| $\dot{m}_{GN}$        | Flujo másico de gas natural   |
| $\dot{m}_{GN,eq}$     | Flujo másico equivalente de gas natural   |
| $n$                   | Orden de reacción   |
| $N_{Ca}$              | Inventario de sólidos   |
| $T$                   | Temperatura   |
| $t$                   | tiempo  |
| $t_c^*$               | Tiempo necesario para la calcinación completa                                       |
| $T_{calc}$            | Temperatura de operación del calcinador   |
| $T_{gin,i}$           | Temperatura del gas de entrada a la etapa i (i=A, B ó C)                            |
| $T_{max,i}$           | Temperatura máxima durante la etapa i (i=A, B ó C)                                  |

|                      |  |
|----------------------|--|
| $T_{ref}$            | Temperatura de operación del reactor de reformado/carbonatación  |
| $T_{sat}$            | Temperatura de saturación  |
| $P$                  | Presión  |
| $p_{CO_2}$           | Presión parcial de $CO_2$ en la fase gas   |
| $Q_{ref}$            | Energía recuperada en el interior del reactor de reformado/carbonatación                                     |
| $Q_{th}$             | Energía térmica liberada en la condensación del vapor exportado  |
| $r_{calc}$           | Velocidad de calcinación   |
| $W_{ASU}$            | Consumo eléctrico de la unidad de separación de aire   |
| $W_{aux}$            | Consumo de los equipos auxiliares  |
| $W_{comp.aire}$      | Consumo eléctrico del compresor de aire  |
| $W_{compresor CO_2}$ | Consumo eléctrico del compresor de $CO_2$  |
| $W_{CT existente}$   | Producción eléctrica neta en el ciclo de vapor de la central eléctrica existente                             |
| $W_{el}$             | Producción eléctrica en la planta basada en el proceso SER   |
| $W_{exp.B}$          | Producción eléctrica generada al expandir el gas de la etapa B   |
| $W_{neta}$           | Producción eléctrica neta  |
| $W_{supercritico}$   | Producción eléctrica neta en el nuevo ciclo de vapor supercrítico  |
| $W_{TG}$             | Producción eléctrica neta del ciclo de turbina de gas  |
| $W_{TV}$             | Producción eléctrica neta del ciclo de turbina de vapor  |
| $W_{ventilador}$     | Consumo eléctrico del ventilador   |
| $X_{ave}$            | Conversión media máxima de las partículas de CaO en el carbonatador  |
| $X_{calc}$           | Contenido en $CaCO_3$ de las partículas a la salida del calcinador (moles de $CaCO_3$ /mol de CaO inicial)   |
| $X_{carb}$           | Contenido en $CaCO_3$ de las partículas a la salida del carbonatador (moles de $CaCO_3$ /mol de CaO inicial) |
| $\bar{X}_{carb}$     | Contenido medio de $CaCO_3$ de las partículas existentes en el calcinador                                    |
| $X_{N-1}$            | Conversión de CaO a $CaCO_3$ en el ciclo N-1   |
| $X_{red}$            | Conversión de reducción de CuO a Cu  |

### Símbolos

|                     |  |
|---------------------|--|
| $\eta_{el,ref}$     | Eficiencia de referencia para la producción de electricidad                  |
| $\eta_{eq,H_2}$     | Eficiencia equivalente de producción de hidrógeno                            |
| $\eta_{eq,H_2 ref}$ | Eficiencia equivalente de producción de hidrógeno de la planta de referencia |
| $\eta_{H_2}$        | Eficiencia de producción de hidrógeno  |
| $\eta_{neta}$       | Eficiencia eléctrica neta del sistema  |

|                        |  |
|------------------------|--|
| $\eta_{\text{ref}}$    | Eficiencia eléctrica de la planta de referencia                |
| $\eta_{\text{th,ref}}$ | Eficiencia de referencia para la producción de energía térmica |
| $\tau$                 | Tiempo medio de residencia de las partículas en el calcinador  |





## 7. Publicaciones

### 7.1. Publicación I



#### Publicación I.

Integration of a Ca looping system for  
CO<sub>2</sub> capture in existing power plants.  
AIChE Journal, 2011, 57 (9): 2599-2607



# Integration of a Ca Looping System for CO<sub>2</sub> Capture in Existing Power Plants

Isabel Martínez, Ramón Murillo, and Gemma Grasa

Instituto de Carboquímica (CSIC), Energy and Environment Department, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

Juan Carlos Abanades

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Chemistry of Materials Department, Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

DOI 10.1002/aic.12461

Published online November 29, 2010 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

*This work analyses a Ca looping system that uses CaO as regenerable sorbent to capture CO<sub>2</sub> from the flue gases generated in power plants. The CO<sub>2</sub> is captured by CaO in a CFB carbonator while coal oxycombustion provides the energy required to regenerate the sorbent. Part of the energy introduced into the calciner can be transferred to a new supercritical steam cycle to generate additional power. Several case studies have been integrated with this steam cycle. Efficiency penalties, mainly associated with the energy consumption of the ASU, CO<sub>2</sub> compressor and auxiliaries, can be as low as 7.5% p. of net efficiency when working with low-CaCO<sub>3</sub> make-up flows and integrating the Ca looping with a cement plant that makes use of the spent sorbent. The penalties increase to 8.3% p. when this possibility is not available. Operation conditions aiming at minimum calciner size result in slightly higher-efficiency penalties.* © 2010 American Institute of Chemical Engineers *AIChE J*, 57: 2599–2607, 2011

*Keywords:* CO<sub>2</sub> capture, carbonation/calcination, energy integration, supercritical cycle, thermal efficiency

## Introduction

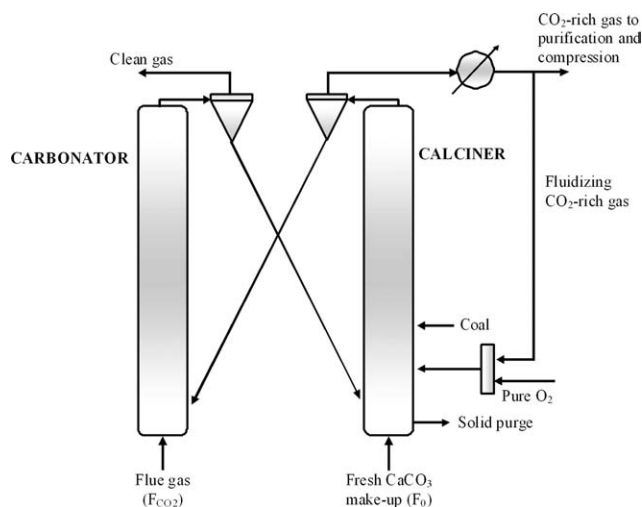
Fossil fuels account for 85% of total anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions. A large proportion (~25%) of these emissions comes from coal combustion for thermal and electrical energy production. Coal is expected to be a prominent fuel for electricity production in the medium term<sup>1</sup> because it is cheaper, easier to transport, and more abundant than oil and natural gas. In addition, it is a widespread resource distributed all over the world.

CO<sub>2</sub> capture and storage (CCS) has been identified as a potential technology to continue using fossil fuels in a CO<sub>2</sub> emission constrained world.<sup>2</sup> Among the different CCS technologies, postcombustion ones are the only options for the

retrofitting of existing power plants. Here, we refer to those recently built or under construction, as those that are too old and with low efficiency are not suitable for CCS.<sup>2</sup> In principle, the operation of a power plant with a postcombustion capture system is not affected by the installation and operation of CCS system. Amine-based absorption processes have been proven commercially for postcombustion CO<sub>2</sub> capture systems,<sup>2,3</sup> although they still need some optimization and scaling up. However, the energy needed for the monoethanolamine regeneration step results in large inherent efficiency penalties that contribute to make the process economically unattractive at present. For this reason, emerging postcombustion technologies using alternative solvents or solid sorbents<sup>2</sup> are under development.

This work focuses on the Ca looping system for CO<sub>2</sub> capture that was originally proposed by Shimizu et al.,<sup>4</sup> using lime as CO<sub>2</sub>-sorbent. The system involves the separation of CO<sub>2</sub> using the reversible carbonation reaction of CaO and

Correspondence concerning this article should be addressed to I. Martínez at imartinez@icb.csic.es.



**Figure 1. Conceptual scheme of the Ca looping system for CO<sub>2</sub> capture.**

the calcination of CaCO<sub>3</sub> to regenerate the sorbent. As can be observed in the process scheme depicted in Figure 1, this process takes place in two interconnected circulating fluidized beds (calciner and carbonator) operating under atmospheric pressure. Flue gases leaving the boiler of an existing power plant are fed into the carbonation unit where the CO<sub>2</sub> reacts with the CaO coming from the calciner to obtain CaCO<sub>3</sub>. Solids from carbonator are sent back to the calcination unit where CaCO<sub>3</sub> is again decomposed to form CaO, which is recirculated to the carbonator, and CO<sub>2</sub> as a concentrated gas stream suitable for compression and storage. Since a nearly pure CO<sub>2</sub> stream is needed from the calciner, operation at high-temperature (~950°C) is required for calcination, and oxyfuel combustion of coal can be used to supply the calcination energy. Much research has been reported with respect to the sorbent performance<sup>5–13</sup> and the appropriate operating conditions according to the energy required in this capture system.<sup>14</sup> It has been demonstrated that a Ca looping system involves a lower-efficiency penalty in the existing plant than other CO<sub>2</sub> capture technologies.<sup>4,15–17</sup> The efficiency of the Ca looping system relies on the possibility of recovering the energy introduced in the regeneration step that is released at high-temperatures and can be used to produce additional power in a new steam cycle. Highly integrated systems between an existing power plant and the capture system have been described to minimize the efficiency penalty, through an exergy analysis<sup>17</sup> or, by reducing the coal consumption of the original power plant resulting from the integration of the energy from the Ca looping in the existing steam cycle.<sup>18</sup> Conversely to the integration described in this work, the systems described in the literature propose the modification of operating conditions in the turbines and in the water heaters of the original power plant.

Few articles deal with the integration of a Ca looping system into an existing power plant not involving operational modifications that affect its functioning. In an initial work, Romeo et al. (2008)<sup>19</sup> proposed the application of this capture system to a supercritical coal-fired power plant including a new supercritical steam cycle, to take advantage of the

heat released in the capture system and to produce additional power output. It was proposed that the capture system variables should be fixed to achieve 85% CO<sub>2</sub> capture efficiency with a CaO/CO<sub>2</sub> mol fraction of 5. These assumptions have proven critical for defining the heat requirements in the calciner and the overall performance of the system,<sup>14,16–18</sup> and they are heavily interlinked with external variables such as the make-up flow and the solid circulation rate between reactors. Recently, mass and energy balances of a Ca looping system integrated with a supercritical steam cycle have been solved by studying the economical impact of solids purging on the tonne CO<sub>2</sub> avoided cost.<sup>20</sup> It was concluded that the amount of purged material had great effect on the cost of CO<sub>2</sub> avoided, and, although it was always competitive with respect to other technologies, it was minimized by working with low-purge streams.

The purpose of the present work is to determine the operating conditions in a Ca looping cycle that minimize the energy penalty when this CO<sub>2</sub> capture system is implemented in an existing subcritical coal-fired power plant with 36% net efficiency. Mass and energy balances of the Ca looping system are solved and better linked, with more realistic models for the carbonator reactor to select the optimum conditions for thermal integration with a new supercritical steam cycle. An Aspen Hysys<sup>®</sup> model of the coal-fired subcritical power plant plus the capture system has been developed, and the efficiency penalty owing to the capture and CO<sub>2</sub> compression system has been estimated as a function of operating conditions.

## Process Description

### Capture system

The results presented in this article are steady-state simulations referring to case studies where a coal-fired boiler of an existing power plant is simulated together with a CO<sub>2</sub> capture system. A subcritical power plant producing an output of 350 MW with a 36% net efficiency has been chosen as a reference. This power plant burns ~200 tonnes/h of coal with an 86.5% boiler thermal efficiency and an air excess of 15%. After energy recovery, the exhaust gas is sent to an existing desulfurization unit and finally to the CO<sub>2</sub> capture system under typical stack conditions. Conversely to other capture technologies, an advantage of the Ca looping system is that the affinity of CaO toward sulfur compounds would make a flue-gas desulfurization unit unnecessary before the CO<sub>2</sub> capture system. However, we assume in this work that the existing power plant is equipped with desulfurization equipment that removes 90% of the SO<sub>2</sub> in the flue gas. Moreover, the solids purged from the process, mainly consisting of deactivated CaO and CaSO<sub>4</sub>, could be used in the cement industry<sup>21</sup> as a raw material in clinker manufacture.

The characteristics of the flue gas that enters the carbonation unit of the CO<sub>2</sub> capture system propelled by a forced draft fan are shown in Table 1. The circulating fluidized bed reactors corresponding to the carbonation and calcination units are implemented in Aspen Hysys<sup>®</sup> as explained below.

**Carbonator.** The CO<sub>2</sub> coming from the existing power plant is captured in this reactor by the CaO generated in the calciner. It can be designed as a circulating fluidized bed

**Table 1. Description of the Flue Gas Generated in the Existing Power Plant and the Coal Burnt in the Calciner**

| Flue Gas from Power Plant |       | Coal in the Calciner      |       |
|---------------------------|-------|---------------------------|-------|
| Mass Flow (kg/s)          | 446   | Composition (% wet basis) |       |
| Temperature (°C)          | 180   | C                         | 66.30 |
| Pressure (kPa)            | 116   | H                         | 3.60  |
| Composition (% vol)       |       | N                         | 1.60  |
| CO <sub>2</sub>           | 14.50 | O                         | 7.00  |
| H <sub>2</sub> O          | 9.40  | S                         | 0.60  |
| SO <sub>2</sub>           | 0.04  | Ash                       | 14.20 |
| O <sub>2</sub>            | 2.50  | Moisture                  | 6.70  |
| N <sub>2</sub>            | 73.50 | LHV (MJ/kg)               | 25.27 |

reactor where part of the solids generated in the calciner at 950°C are fluidized by the flue-gas stream produced in the existing power plant. This reactor operates at atmospheric pressure and 650°C, because the CO<sub>2</sub> partial pressure in equilibrium with the CaO is sufficiently low (1.22 kPa) to achieve high-carbonation efficiency. A basic carbonator reactor model that considers the instantaneous and perfect mixing of the solids, the plug flow for the gas-phase in the reactor and a gas–solid reaction model for the CaO particles<sup>22</sup> has been implemented. Furthermore, this reactor model has been improved by including a kinetic mechanistic model based on Bathia and Perlmutter's kinetic model.<sup>23</sup> This model considers that the carbonation reaction takes place in two stages: an initial fast reaction stage controlled by chemical reaction and a second slower stage controlled by both chemical reaction and CO<sub>2</sub> diffusion the product layer. This model has been recently adapted to multiple reaction cycles.<sup>12</sup> To carry out the mass balance in the carbonator reactor, the residence time distribution of particles in the system and the number of times that solids circulate between reactors has been considered. The model also considers the fact that, due to residence time and kinetics, the CaO particles may not achieve its maximum conversion on every cycle. According to the results from a recent article that refines the mass balances in the system from Figure 1, the decay of CaO carbonation capacity with the number of cycles is reduced when the sorbent is partially converted on every cycle.<sup>24</sup>

CO<sub>2</sub> capture efficiencies of 70, 80, and 90% were established as an objective for this unit in the different simulations. The carbonation reactor model has two independent variables that need to be changed to provide a given CO<sub>2</sub> capture efficiency. The first independent variable is the CaO inventory in the reactor, which affects the residence time distribution of the particles in the system and, subsequently, the carbonation conversion reached. The second independent variable is the fresh CaCO<sub>3</sub> make-up flow introduced in the calciner to maintain the CaO particle activity in the system. This variable determines the solid circulation rate between reactors that is needed to achieve the desired carbonation efficiency.

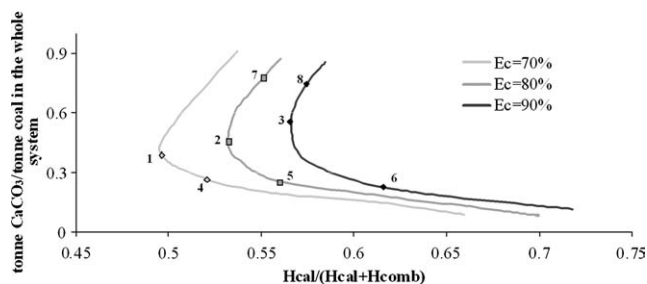
**Calciner.** The aim of this reactor is to calcine the CaCO<sub>3</sub> formed in the carbonation unit and the CaCO<sub>3</sub> coming from the fresh make-up flow. This reactor could be designed as a circulating fluidized bed reactor operating at atmospheric pressure and 950°C to ensure total CaCO<sub>3</sub> calcination even under a rich CO<sub>2</sub> atmosphere (equilibrium partial pressure of

CO<sub>2</sub> on CaO at 950°C corresponds to 196 kPa). The calciner is implemented in the simulation model as a conversion reactor operating adiabatically, where total CaCO<sub>3</sub> calcination is achieved. To supply the energy needed to regenerate the sorbent and to heat the solids coming from the carbonator at 650°C, a typical South African coal is burnt in the calciner. The coal composition and its lower-heating value are shown in Table 1. Despite the low-sulfur content of the coal burnt in the calciner and the desulfurization unit operating at the existing power plant, a minimum flow of CaCO<sub>3</sub> has to be supplied to the system to react with the SO<sub>2</sub> from coal combustion in the calciner and the SO<sub>2</sub> from the flue gas in the carbonator. To calculate the molar flow of this extra CaCO<sub>3</sub>, a molar Ca/S ratio of 3 has been considered. This stream is fed to the calciner together with the fresh CaCO<sub>3</sub> make-up flow considered above. Furthermore, it has been assumed that 40% of the coal ash is separated as fly ash in the calciner secondary cyclones containing 5% unburned material. The gas stream that leaves the calciner has a high-CO<sub>2</sub> concentration, as the calciner operates as an oxyfuel combustor considering a 5% of combustion excess O<sub>2</sub> with respect to the stoichiometric in the combustion reaction. Part of the rich CO<sub>2</sub> stream obtained as product is split and recirculated, maintaining 25% O<sub>2</sub> in the gas-inlet stream. The CO<sub>2</sub>-rich gas stream that leaves the calciner is cooled down to ~150°C, which allows an energy recovery stage to be implemented. This stream is subsequently split into the fluidizing CO<sub>2</sub> and the CO<sub>2</sub> that goes to the purification and compression stage (see Figure 1). To prevent ash and deactivated sorbent accumulation in the system, a solid purge is performed in the calciner depending on the fresh CaCO<sub>3</sub> feed. This purge consists mainly of CaO and CaSO<sub>4</sub>.

Mass and energy balances to the CO<sub>2</sub> capture system described above for carbonation efficiencies ( $E_c$ ) of 70, 80, and 90% have been solved. To solve these balances, the CaO in the carbonator is fixed between 1500 and 2000 kg/m<sup>2</sup>, with a flue-gas flow rate of 6 m/s through the carbonator reactor, corresponding to an average solids residence time of 2 min depending on the solid circulation rates between reactors.

Figure 2 shows the results from these mass and energy balances, where every point on the curves would correspond to a given set of operating conditions in the CO<sub>2</sub> capture system. These operating conditions have been represented in terms of the fresh CaCO<sub>3</sub> make-up flow in the calciner (varying between 0.2 and 0.8 tonne of CaCO<sub>3</sub>/tonne of coal in the whole system—existing power plant plus capture system) and the ratio between the chemical energy introduced with the coal in the calciner and in the whole system [ $H_{cal}/(H_{cal} + H_{comb})$ ]. The solid circulation rate between reactors has been adjusted to maintain the desired carbonation efficiency ( $E_c$ ). The ratio  $H_{cal}/(H_{cal} + H_{comb})$  has been calculated considering the chemical energy based on the lower-heating value of the coal.

It can be observed that there is a minimum consumption of coal in the calciner corresponding to a minimum calciner size that sets the limit between sorbent activity maintained with high-CaCO<sub>3</sub> make-up flow or with high-solid circulation rates between reactors. These coal and CaCO<sub>3</sub> consumptions allow different strategies of design and operation, depending on the parameter to be optimized: the calciner



**Figure 2. Energy fraction consumption in the calciner  $[H_{\text{cal}}/(H_{\text{cal}} + H_{\text{comb}})]$  as a function of fresh  $\text{CaCO}_3$  make-up flow and carbonation efficiencies ( $E_c$ ) in the Ca looping system.**

size or the fresh sorbent consumption. Three sets of operating conditions have been chosen for every carbonation efficiencies in Figure 2 to be integrated with the new supercritical steam cycle explained below. Specifically, those corresponding to the minimum calciner size (points 1, 2, and 3 in Figure 2) and two different settings corresponding to low-consumption of fresh  $\text{CaCO}_3$  ( $F_0/F_{\text{CO}_2} = 0.10$ ; points 4, 5, and 6 in Figure 2) and high- $\text{CaCO}_3$  consumption conditions ( $F_0/F_{\text{CO}_2} = 0.35$ ; points 7 and 8 in Figure 2). The operation conditions selected will yield different energy availability distributions in the capture system that will determine the way to optimize the energy integration with the new supercritical steam cycle.

### Thermal integration

As the Ca looping cycle works at high-temperature, it is possible to recover most of the energy of the gas and solids streams to produce superheated steam at  $600^\circ\text{C}$  and 28,000 kPa and generate additional power in a new supercritical steam cycle. Part of this additional power can be used to drive the air separation unit and the  $\text{CO}_2$  compressor and, thereby, reduce the energy penalty caused by the capture process. The new steam turbine is comprised of two high-pressure bodies, two intermediate pressure bodies, a low-pressure body with five stages, and an auxiliary turbine to provide the energy for the cycle main pump. The detailed operating conditions of the steam turbine have been adopted from Romeo et al.<sup>19</sup> The heat requirements in the steam cycle are located in six zones depending on the temperature range: economizer, steam generator, superheater, reheater, and high-pressure and low-pressure water heaters. In a conventional system, all the energy that has to be transferred to the steam side in this equipment is generated in the boiler. However, because of the intrinsic characteristics of the Ca looping cycle, the conventional arrangement for energy recovery should be substituted by dispersed heat recovery systems. Therefore, significant differences were introduced with respect to conventional steam cycles. For example, to recover most of the energy available in the capture system, the economizer was separated into two stages (high- and low-temperature stages), and the steam bleeds, which feed the water heaters, were closed whenever possible.  $600^\circ\text{C}$  is the highest temperature of the steam cycle and is found in the superheater and the reheater where steam is heated

from  $415^\circ\text{C}$  and from  $325^\circ\text{C}$ , respectively. The economizer heats the water from  $280$  to  $400^\circ\text{C}$ , and the steam generator operates at temperatures between  $400$  and  $415^\circ\text{C}$ .

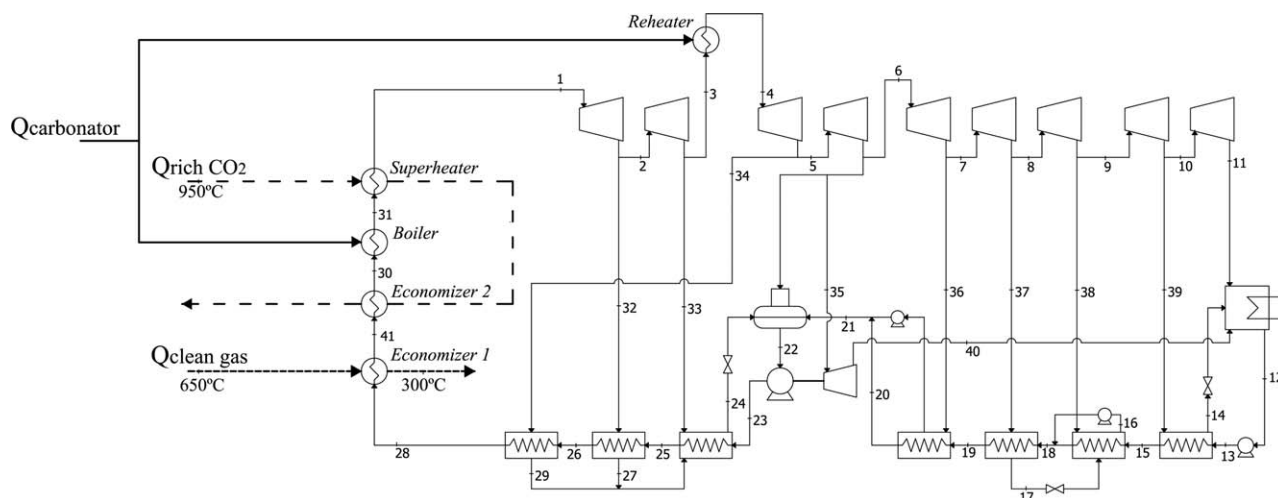
The energy sources in the Ca looping system that can be integrated with the supercritical steam cycle are the following:

- (1) The concentrated  $\text{CO}_2$  stream that leaves the calciner at  $950^\circ\text{C}$ , which can be cooled down to  $150^\circ\text{C}$  before being split.
- (2) The energy that can be recovered in the carbonator as a result of the carbonation reaction and the cooling of the solids coming from the calciner at  $950^\circ\text{C}$ .
- (3) The gas with a low- $\text{CO}_2$  content that leaves the carbonator at  $650^\circ\text{C}$ , which can be cooled down to  $100$ – $120^\circ\text{C}$  before being sent to the stack.
- (4) The  $\text{CO}_2$  stream that goes to the purification and compression stages, which can be cooled down to  $80^\circ\text{C}$  before the water condensation stage.
- (5) The solid purge from the calciner at  $950^\circ\text{C}$ , which can be cooled down before disposal or use as cement precursor.

The aim of all energy integrations proposed in this work has been to maximize the steam generation for the purpose of maintaining a temperature of  $600^\circ\text{C}$  for the steam side in the superheater and reheater. Heats recovered from the  $\text{CO}_2$ -rich stream in the calciner and from the carbonator represent the main energy inputs for the steam cycle. Both energy streams are suitable to be integrated into the superheater and reheater owing to their high-temperature energy availability. The energy requirements in the superheater exceeded, in almost all the simulated cases, the energy available in the carbonator. Therefore, the configuration that this work proposes consists of introducing in the superheater the energy available in the  $\text{CO}_2$ -rich stream ( $Q_{\text{rich CO}_2}$ ), according to heat exchanger temperature levels. Then, the energy from the carbonator ( $Q_{\text{carbonator}}$ ) will be split for introduction into the one-through steam generator (boiler) and into the reheater. The energy share-out between these two pieces of equipment will lead to a certain amount of steam in the cycle. So, if  $600^\circ\text{C}$  is maintained in the reheater, the steam in the cycle will be maximized to gain as much efficiency as possible.

The remaining energy still available in the  $\text{CO}_2$ -rich stream (after its integration with the superheater) will be used in the high-temperature stage in the economizer. Energy in the gas leaving the carbonator at  $650^\circ\text{C}$  ( $Q_{\text{clean gas}}$ ) is integrated in the low-temperature stage into the economizer, where it is cooled down to  $300^\circ\text{C}$ . The outlet temperature of the clean gas in the first economizer will be always the same to maintain  $20^\circ\text{C}$  difference between the temperature of this stream and the temperature of the water incoming, the economizer. Therefore, the steam generated in the boiler will determine the energy needed in the second stage in the economizer and the temperature level for the remaining energy streams.

Figure 3 shows the basic thermal integration proposed for the  $\text{CO}_2$  capture system with the new supercritical steam cycle. This basic energy integration was applied in all the selected operating conditions and was modified as needed according to the energy availability in the capture system. In some cases, it was necessary to implement a second superheater or second boiler, as will be explained in the simulation results.



**Figure 3. Reference thermal integration between the Ca looping system and the supercritical steam cycle (Cases 2, 3, and 4 from Figure 2).**

Once the main energy fluxes are integrated following the layout represented in Figure 3, the number of turbine steam bleeds is reduced by using the residual energy remaining in the CO<sub>2</sub> capture system. There will be low-temperature energy available in the CO<sub>2</sub>-rich stream, the CO<sub>2</sub>-rich stream to purification, in the clean gas stream and in the solids purge. Depending on this energy availability, the number of steam bleeds in the steam turbine can be reduced.

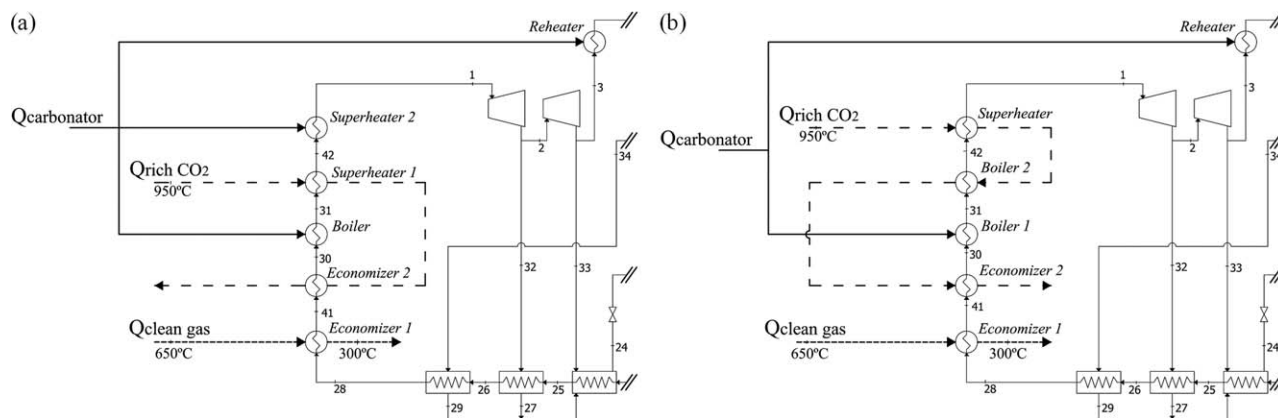
### Simulation results

The thermal integration strategy described above was applied to the selected operating conditions. The steam flow was maximized to maintain as high-efficiency as possible. To achieve this objective, it was necessary to introduce modifications in some cases with respect to the baseline integration proposed in Figure 3.

Although energy availability is different depending on the established carbonation efficiency and operation conditions, it should be highlighted that the energy in the CO<sub>2</sub>-rich stream ( $Q_{rich\ CO_2}$  in Figure 3) remains between 35 and 37% of the total energy input to the calciner in all of the condi-

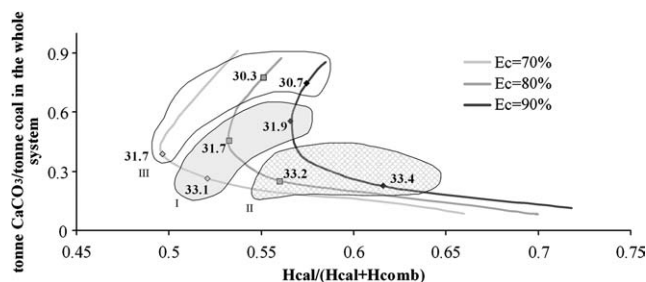
tions studied. For identical values of capture efficiency,  $Q_{rich\ CO_2}$  strongly depends on the CaCO<sub>3</sub> make-up flow owing to the additional CO<sub>2</sub> released during its calcination, and the CO<sub>2</sub> released from the additional coal used in the calciner to drive the calcination of the make-up flow.

On the other hand, the energy generated in the carbonator ( $Q_{carbonator}$  in Figure 3) is between 20 and 35% of the energy input of the calciner, depending on carbonation efficiency and the flow of hot solids recirculated from the calciner. As carbonation efficiencies are always going to be high (between 70 to 90% in this work), solid circulation is the main variable determining the heat output from the carbonator. This solid flow is inversely proportional to the average activity of the sorbent material, which is in turn affected by the value of the limestone make-up flow. Therefore, low-make-up flow values translate into higher-solid circulation rates between reactors and higher-energy output in the carbonator. In these conditions, for the different cases studied in Figure 2, the  $Q_{rich\ CO_2}/Q_{carbonator}$  can be between 1.6 and 1.9 for high-make-up flows from limestone and only ~1.0 when low-make-up flows are used in the system. These ratios have been found to have great influence on the final thermal



**Figure 4. Detail of the thermal integrations proposed: (a) for the Cases 5 and 6 in Figure 2; (b) for the Cases 1, 7, and 8 in Figure 2.**





**Figure 5. Diagram of the areas of application of the thermal integrations proposed as a function of the operational conditions of the Ca looping system.  $\eta_{net}$  for the simulation cases are included.**

energy integration between the energy sources of the CO<sub>2</sub> capture system and the new supercritical steam cycle.

When this ratio is in the range of 1.4–1.8, no changes are needed in the reference thermal integration scheme adopted (Figure 3). Points 2, 3, and 4 represented in Figure 2 correspond to this baseline integration scheme.

Values of the ratio  $Q_{rich\ CO_2}/Q_{carbonator}$  between 1.0 and 1.2 represent higher-energy disposal in the carbonator with respect to the CO<sub>2</sub>-rich stream, because of either higher-solid circulation rates between reactors or higher-carbonation efficiency. The energy required in the superheater (supplied by the  $Q_{rich\ CO_2}$ ) is four times the energy required in the boiler. Therefore, the CO<sub>2</sub>-rich stream limits the energy from the carbonator that can be integrated in the boiler. In this way, once the baseline thermal integration has been implemented, energy excess remains in the carbonator and the steam flow can be increased by implementing a second superheater, as it can be seen in Figure 4a. This thermal integration corresponds to points 5 and 6 in Figure 2.

Values of the ratio  $Q_{rich\ CO_2}/Q_{carbonator}$  higher than 1.8 imply that the excess energy in the CO<sub>2</sub>-rich stream is so high with respect to the energy in the carbonator that, when applying the baseline thermal integration from Figure 3, there is an important energy excess in this stream. Points 1,

7, and 8 represent this situation. In these cases, this energy excess in the CO<sub>2</sub>-rich stream is used to generate additional steam in a second steam generator according to Figure 4b.

In Figure 5, different zones (I, II, and III) are represented that show the limits of applicability for the different thermal integrations proposed, according to the ratio  $Q_{rich\ CO_2}/Q_{carbonator}$ . In short, it can be observed that there is a link between the energy available in the capture system, as a function of its operating conditions, and the optimum thermal integration corresponding to the highest-thermal efficiency.

Additional power is generated as a result of thermal integration between the CO<sub>2</sub> capture plant and the supercritical steam cycle. The gross power output of the system comprising the existing power plant and the Ca looping system was calculated according to Eq. 1

$$\eta_{gross} = \frac{W_{existing\ plant} + W_{supercritical\ cycle}}{H_{cal} + H_{comb}} \quad (1)$$

$W_{existing\ plant}$  and  $W_{supercritical\ cycle}$  are the net power output of the subcritical steam cycle and the new supercritical steam cycle, (accounting the energy consumption of the forced draft fans of the Ca looping cycle), respectively. An efficiency of 100% has been assumed for electricity conversion.  $H_{cal}$  and  $H_{comb}$  represent the chemical energy introduced in the whole system.

The main energy penalty associated with the CO<sub>2</sub> capture system, once the energy sources are integrated in the steam cycle, is the energy required to drive the calcination of the fresh sorbent. As mentioned in the process description section, the spent sorbent purged in this process could be used in the cement industry as raw material for clinker manufacture. In this case, the energy associated with the calcination of the CaCO<sub>3</sub> in this purged material would be saved. These savings,  $H_{calF_0}$ , (calculated as the product of the calcium molar flow in the purge and the calcination energy) should be discounted from the chemical energy introduced in the whole system. This results in an improved gross thermal efficiency  $\eta_{i-gross}$ , calculated by means of Eq. 2, which is compiled in Table 2.

**Table 2. Thermal Efficiencies, Energy Penalties, and Main Consumptions in the Simulation Cases from Figure 2**

| Case in Figure 2  | $\eta_{i-gross}$ (%)<br>(Eq. 2) | $W_{ASU}$<br>(MW <sub>e</sub> ) | $W_{CO_2\ compressor}$<br>(MW <sub>e</sub> ) | $\eta_{net}$ (%)<br>(Eq. 3) | $\eta_{ref}$ (%)<br>(Eq. 4) | Penalties Cement<br>Synergy (% p.) |
|---|---------------------------------|---------------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| <i>E<sub>c</sub> 70%</i>                                |                                 |                                 |  |                             |                             |                                    |
| 4—0.26 t of CaCO <sub>3</sub> make-up<br>flow/t of coal | 40.1                            | 50                              | 66   | 33.1                        | 40.6                        | 7.5                                |
| 1—0.38 t of CaCO <sub>3</sub> make-up<br>flow/t of coal | 38.5                            | 46                              | 63   | 31.7                        | 40.4                        | 8.7                                |
| <i>E<sub>c</sub> 80%</i>                                |                                 |                                 |  |                             |                             |                                    |
| 5—0.25 t of CaCO <sub>3</sub> make-up<br>flow/t of coal | 40.8                            | 59                              | 75   | 33.2                        | 40.9                        | 7.7                                |
| 2—0.45 t of CaCO <sub>3</sub> make-up<br>flow/t of coal | 39.1                            | 53                              | 74   | 31.7                        | 40.7                        | 9.0                                |
| 7—0.78 t of CaCO <sub>3</sub> make-up<br>flow/t of coal | 38.3                            | 57                              | 83   | 30.3                        | 40.9                        | 10.6                               |
| <i>E<sub>c</sub> 90%</i>                                |                                 |                                 |  |                             |                             |                                    |
| 6—0.23 t of CaCO <sub>3</sub> make-up<br>flow/t of coal | 41.5                            | 74                              | 90   | 33.4                        | 41.4                        | 8.0                                |
| 3—0.55 t of CaCO <sub>3</sub> make-up<br>flow/t of coal | 39.9                            | 61                              | 85   | 31.9                        | 41.0                        | 9.1                                |
| 8—0.75 t of CaCO <sub>3</sub> make-up<br>flow/t of coal | 39.1                            | 63                              | 90   | 30.7                        | 41.1                        | 10.4                               |

$$\eta_{i\text{-gross}} = \frac{W_{\text{existing plant}} + W_{\text{supercritical cycle}}}{H_{\text{cal}} + H_{\text{comb}} - H_{\text{cal}F_0}} \quad (2)$$

The highest thermal efficiencies were obtained for the cases with lowest make-up flow, points 4, 5, and 6 in Figure 2. In these cases, where the modest activity of the sorbent is compensated by high-solids flow between reactors to maintain the desired carbonation efficiency ( $E_c$ ), heat recovery from the gas and solids streams was more efficient. Differences in thermal efficiencies for the simulation cases are related with penalties associated with the energy in the streams leaving the capture cycle that cannot be further integrated in the steam cycle owing to either low-temperature or

low-flow. These penalties will take place mainly in the  $\text{CO}_2$  stream that goes to purification, the low- $\text{CO}_2$  content gas that goes to the stack and in the purge.

To calculate the net thermal efficiency of the system comprised of the existing power plant and the Ca looping system integrated with a new supercritical steam cycle, it is necessary to include the energy consumed by the air separation unit,  $W_{\text{ASU}}$ , considering a specific energy consumption of 160 kWh/tonne  $\text{O}_2$ ;<sup>25</sup> the energy consumed by the  $\text{CO}_2$  compressor stage,  $W_{\text{CO}_2 \text{ compressor}}$ , considering a specific energy consumption of 100 kWh/tonne  $\text{CO}_2$ ;<sup>25</sup> and the usual power plant auxiliaries,  $W_{\text{auxiliaries}}$ , (5% of the gross power output of the new supercritical steam cycle<sup>19</sup>) and new fans needed for solids circulation. This is calculated according to Eq. 3.

$$\eta_{\text{net}} = \frac{W_{\text{existing plant}} + W_{\text{supercritical cycle}} - W_{\text{ASU}} - W_{\text{CO}_2 \text{ compressor}} - W_{\text{auxiliaries}}}{H_{\text{cal}} + H_{\text{comb}} - H_{\text{cal}F_0}} \quad (3)$$

The net thermal efficiencies of the simulation cases (included in Table 2) oscillate between 30.3 and 33.4%. These thermal efficiencies were calculated with state of the art major pieces of equipment such as the ASU or the  $\text{CO}_2$  compressor, which are common in other  $\text{CO}_2$  capture systems (like oxy-fired systems). Any future improvements in their energy consumption will also improve the efficiencies claimed in this work. In particular, it should be highlighted that the Ca looping system described in this article will benefit the fast development that is expected for oxy-CFB technology,<sup>26</sup> which is an enabling technology for the Ca looping process described in this work.

Simulation cases with the highest  $\text{CaCO}_3$  make-up flow and low-circulation between reactors yield the lowest thermal efficiency ( $\sim 30\%$  for every  $E_c$ ). As can be observed, low- $\text{CaCO}_3$  make-up flow values maximize the net thermal efficiency of the system, which is  $\sim 33.2\%$ . These maximums are related with the higher-heat recovery from the gas and solid streams that maximize the net power output (range from 445 to 678 MW) when integrated in the new supercritical steam cycle.

Optimum capture system operating conditions from the point of view of thermal efficiency would comprise a  $\text{CaCO}_3$  make-up flow between that required for minimum calciner size conditions (representing  $\sim 6\%$  of purge material in weight of the solids circulating to the carbonator) and the minimum  $\text{CaCO}_3$  make-up flow in this work ( $F_0/F_{\text{CO}_2} = 0.1$ , representing a purge stream between 1 and 2% in weight of the solids circulating to the carbonator). These results are in agreement with Romeo et al.<sup>20</sup> who recommended avoiding operating conditions with low-recirculation rates and purge percentages over 5% to optimize the cost per tonne of  $\text{CO}_2$  avoided. That work concludes that minimum tonne  $\text{CO}_2$  avoided cost is achieved when a molar  $\text{CaO}/\text{CO}_2$  ratio of 5 and a purge percentage of 1.5% are chosen. Further reductions in the  $\text{CaCO}_3$  make-up flow in the system (see curves in Figure 2) will significantly increase coal needs in the calciner, resulting in higher ASU and  $\text{CO}_2$  compression consumption that would negatively affect the thermal efficiency obtained. Purge streams representing the 1–2% or as high as 5% of the solids from the calciner are still competitive in terms of  $\text{CO}_2$  avoided cost for Ca looping systems based on

natural sorbents. The use of more expensive synthetic sorbents reduce the optimum purged material well below 1%.<sup>27</sup> In this case, the amount of inert material in the Ca looping system (ash and deactivated sorbent) would dramatically increase the energy requirements in the calciner when introducing coal to drive sorbent calcination.

ASU and  $\text{CO}_2$  compression energy consumption are compiled in Table 2. Simulation cases corresponding to minimum calciner size always represent the lowest energy requirements in the ASU and in the  $\text{CO}_2$  compressor. High- $\text{CaCO}_3$  make-up flow results in higher-compression consumption, especially when compared between operating conditions that require a similar amount of coal introduced in the calciner (Cases 5 and 7 in Figure 2). On the other hand, the cases with the lowest  $\text{CaCO}_3$  make-up flow require the highest coal consumption for a given  $\text{CO}_2$  capture efficiency, and, therefore, present the highest ASU consumption. To put these consumptions levels into context with other  $\text{CO}_2$  capture technologies that also require an ASU as oxy-combustion technologies, it should be pointed out that a stand-alone oxy-fired power plant aiming to avoid the amount of  $\text{CO}_2$  coming from both, the existing power plant and the CFB-calciner would require almost double ASU consumption.

Under the above defined operating conditions, two different operation strategies can be followed to optimize the thermal efficiency of the system. The  $\text{CO}_2$  capture system can be designed to operate close to minimum calciner size; this requires an ASU providing  $\text{O}_2$  from 286 to 378 tonnes/h. Under those conditions, solid inventory in the carbonator would be  $\sim 1500 \text{ kg/m}^2$  and solid circulation rates between 6.5 and 7.6  $\text{kg/m}^2 \text{ s}$ . On the other hand, the system could be designed to operate with a low- $\text{CaCO}_3$  make-up flow that would require oxygen production between 316 to 466 tonnes  $\text{O}_2/\text{h}$ . Solids inventory in the carbonator would be  $\sim 1700 \text{ kg/m}^2$  and the solid circulation rate (entering the carbonator) would be between 9.3 and 16.8  $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$  as the carbonation efficiency increases.

To evaluate energy penalties associated with the capture system, a reference plant consisting of the existing subcritical power station and a new hypothetical supercritical power plant with the same fuel input as the calciner is considered. It is assumed that the efficiency for the subcritical plant is

36%, for the supercritical plant is 45%,<sup>19</sup> and the combined efficiency of the whole system is calculated according to Eq. 4. The results obtained for the reference efficiency are compiled in Table 2.

$$\eta_{\text{ref}}(\%) = \frac{H_{\text{cal}}}{H_{\text{cal}} + H_{\text{comb}}} \times 45 + \frac{H_{\text{comb}}}{H_{\text{cal}} + H_{\text{comb}}} \times 36 \quad (4)$$

Therefore, the energy penalties with respect to the reference plant considered, show values of  $\sim 7.5\%$  p. for minimum  $\text{CaCO}_3$  make-up flow and around  $9\%$  p. for minimum calciner size conditions. These penalties were obtained considering the integration of the system with a cement production plant. If this integration does not take place, the efficiency penalties increase and the range oscillates between 8.3 and 10.3% p.

The discussion in this article is based on a subcritical reference plant. However, as the only link between the existing plant and the Ca-looping system is the flue-gas stream, the same thermal integration proposed would apply to a reference system based on a supercritical power plant consuming the same amount of coal but generating power with a 45% net efficiency. In this case, the  $\eta_{\text{ref}}$  in Eq. 4 for the whole system would be also 45% and  $\eta_{\text{net}}$  from Eq. 3 would be comprised between 34.6 and 36.9%.

## Conclusions

The energy sources from a calcium looping system (understood as energy in the gas and solid streams leaving the system) can be integrated into a supercritical steam cycle to produce additional power output. The thermal integration of these energy sources with the equipments in the steam cycle is strongly linked with the operating conditions of the capture system. It has been observed that the energy contained in the gas stream leaving the calciner ( $Q_{\text{rich CO}_2}$ ) represents a rather constant fraction of the total energy introduced into the Ca looping system (between 35 and 37% of  $H_{\text{cal}}$ ). On the other hand, the energy available in the carbonation unit strongly depends on the operating conditions of the capture system (from 20 to 35% of  $H_{\text{cal}}$ ). The ratio between these two energy streams  $Q_{\text{rich CO}_2} / Q_{\text{carb}}$  has been found to be very important for determining the thermal integration of the Ca looping system and the steam cycle. Operating conditions that present the ratio between 1.4 and 1.8 (corresponding to minimum calciner size) integrate the  $Q_{\text{rich CO}_2}$  with the superheater and  $Q_{\text{carbonator}}$  is shared out between the boiler and reheater. High- $\text{CaCO}_3$  make-up flow conditions (ratio  $Q_{\text{rich CO}_2} / Q_{\text{carb}}$  over 1.8) present an excess  $\text{CO}_2$ -rich stream with respect to the energy in the carbonator. This energy excess is integrated with a second boiler. Finally, low- $\text{CaCO}_3$  make-up flow conditions results in ratios  $Q_{\text{rich CO}_2} / Q_{\text{carb}}$  between 1.0 and 1.2. In these cases, the energy in the carbonator exceeds the energy in the  $\text{CO}_2$  stream and a second reheater is implemented with respect to the baseline case.

The thermal efficiency of the system comprising the existing power plant and the Ca looping system integrated with a new supercritical steam cycle has been calculated. The results obtained show that heat recovery from gas and solids

streams is more efficient for the cases with the lowest  $\text{CaCO}_3$  make-up flow. The net thermal efficiencies of the simulated cases range between 30.3 and 33.4% when the synergy between the Ca looping system and a cement plant is considered. With state of the art components, efficiency penalties can be as low as 7.5% p. of net efficiency with respect to the defined reference plant when working with low- $\text{CaCO}_3$  make-up flows. Operating conditions close to minimum calciner size result in slightly higher penalties of  $\sim 9\%$  p. A major source of the penalty in this Ca looping system is the energy consumption of the ASU required to operate the calciner. This is, however, about half the size of the ASU of an equivalent stand-alone oxy-fired system. Any improvement on  $\text{O}_2$  generation or  $\text{CO}_2$  compression technologies will also directly benefit the efficiencies of the calcium looping system described in this work.

## Acknowledgments

This work is partially supported by the European Commission under the 7th Framework Programme (CaOling project). I. Martínez thanks Diputación General de Aragón for the F.P.I. fellowship and MICINN for the FPU fellowship.

## Notation

|                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| $E_c$                                | = $\text{CO}_2$ capture efficiency in the carbonator  |
| $F_0$                                | = fresh $\text{CaCO}_3$ molar make-up flow, mol/s   |
| $F_{\text{CO}_2}$                    | = $\text{CO}_2$ molar flow entering the carbonation reactor, mol/s  |
| $F_{\text{CaO}}$                     | = $\text{CaO}$ molar flow circulating between calciner and carbonator, mol/s  |
| $H_{\text{cal}}$                     | = chemical energy introduced with the coal (based on coal lower-heating value) in the calciner unit, MW                                   |
| $H_{\text{cal}F_0}$                  | = chemical energy associated with the calcination of the calcium in the solid purge, MW   |
| $H_{\text{comb}}$                    | = chemical energy introduced with the coal (based on coal lower-heating value) in the reference plant, MW                                 |
| $Q_{\text{carbonator}}$              | = energy available in the carbonator, MW  |
| $Q_{\text{clean gas}}$               | = energy available in the gas stream from the carbonator, MW  |
| $Q_{\text{rich CO}_2}$               | = energy available in the rich $\text{CO}_2$ gas stream from the calciner, MW   |
| $W_{\text{existing plant}}$          | = net power output of the subcritical steam cycle steam cycle, MW   |
| $W_{\text{supercritical cycle}}$     | = net power output of the new supercritical steam cycle understood as MW produced in the steam turbines minus pumps and fans consumptions |
| $W_{\text{ASU}}$                     | = ASU energy consumption, MW  |
| $W_{\text{auxiliaries}}$             | = auxiliaries energy consumption, MW  |
| $W_{\text{CO}_2 \text{ compressor}}$ | = compressor energy consumption, MW   |

## Greek letters

|            |  |
|------------|--|
| $\eta$     | = thermal efficiency   |
| gross      | = gross thermal efficiency (according to Eq. 1)                  |
| $i$ -gross | = improved gross thermal efficiency (according to Eq. 2)         |
| net        | = net thermal efficiency (according to Eq. 3)                    |
| ref        | = thermal efficiency of the reference plant (according to Eq. 4) |

## Literature Cited

1. Metz B, Davidson OR, Bosch PR, Dave R, Meyer LA. *IPCC, 2007: Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

2. Metz B, Davidson O, de Coninck H, Loos M, Meyer L. *IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005, 442 pp.
3. Rao AB, Rubin ES, Keith DW, Morgan MG. Evaluation of potential cost reductions from improved amine-based CO<sub>2</sub> capture systems. *Energy Policy*. 2006;34:3765–3772.
4. Shimizu T, Hiramata T, Hosoda H, Kitano K, Inagaki M, Tejima K. A twin fluid-bed reactor for removal of CO<sub>2</sub> from combustion processes. *Trans Inst Chem Eng*. 1999;77:62–68.
5. Abanades JC. The maximum capture efficiency of CO<sub>2</sub> using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO<sub>3</sub>. *Chem Eng J*. 2002;90:303–306.
6. Grasa GS, Abanades JC. CO<sub>2</sub> capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles. *Ind Eng Chem Res*. 2006;45:8846–8851.
7. Grasa GS, Abanades JC, Alonso M, González B. Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop. *Chem Eng J*. 2008;137:561–567.
8. Sun P, Lim CJ, Grace JR. Cyclic CO<sub>2</sub> capture by limestone derived sorbent during prolonged calcination/carbonation cycling. *AIChE J*. 2008;54:1668–1677.
9. Anthony EJ. Solid looping cycles: a new technology for coal conversion. *Ind Eng Chem Res*. 2008;47:1747–1754.
10. Manovic V, Anthony EJ, Grasa GS, Abanades JC. CO<sub>2</sub> looping cycle performance of a high-purity limestone after thermal activation/doping. *Energy Fuels*. 2008;22:3258–3264.
11. Manovic V, Charland JP, Blamey J, Fennell PS, Lu DY, Anthony EJ. Influence of calcination conditions on carrying capacity of CaO-Based sorbent in CO<sub>2</sub> looping cycles. *Fuel*. 2009;88:1893–1900.
12. Grasa G, Murillo R, Alonso M, Abanades JC. Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction. *AIChE J*. 2009;55:1246–1255.
13. Blamey J, Anthony EJ, Wang J, Fennell PS. The calcium looping cycle for large scale CO<sub>2</sub> capture. *Prog Energy Combust Sci*. 2010;36:60–279.
14. Rodríguez N, Alonso M, Grasa G, Abanades JC. Heat requirements in a calciner of CaCO<sub>3</sub> integrated in a CO<sub>2</sub> capture system using CaO. *Chem Eng J*. 2008;138:148–154.
15. Abanades JC, Anthony EJ, Wang J, Oakey JE. Fluidized bed combustion systems integrating CO<sub>2</sub> capture with CaO. *Environ Sci Technol*. 2005;39:2861–2866.
16. Ströhle J, Galloy A, Epple B. Feasibility study on the carbonate looping process for post-combustion CO<sub>2</sub> capture from coal-fired power plants. *Energy Procedia*. 2009;1:1313–1320.
17. Romeo LM, Usón S, Valero A, Escosa JM. Exergy analysis as a tool for the integration of very complex energy systems: the case of carbonation/calcination CO<sub>2</sub> systems in existing coal power plants. *Int J Greenhouse Gas Control*. 2010;4:647–654.
18. Yongping Y, Rongrong Z, Liqiang D, Kavosh M, Patchigolla K, Oakey J. Integration and evaluation of a power plant with a CaO-based CO<sub>2</sub> capture system. *Int J Greenhouse Gas Control*. 2010;4:603–612.
19. Romeo LM, Abanades JC, Escosa JM, Paño J, Giménez A, Sánchez-Biezma A, Ballesteros JC. Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO<sub>2</sub> capture in existing power plants. *Energy Convers Manag*. 2008;49:2809–2814.
20. Romeo LM, Lara Y, Lisbona P, Escosa JM. Optimizing make-up flow in a CO<sub>2</sub> capture system using CaO. *Chem Eng J*. 2009;147:252–258.
21. Rodríguez N, Alonso M, Grasa G, Abanades JC. Process for capturing CO<sub>2</sub> arising from the calcination of the CaCO<sub>3</sub> used in cement manufacture. *Environ Sci Technol*. 2008;42:6980–6984.
22. Alonso M, Rodríguez N, Grasa G, Abanades JC. Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO<sub>2</sub> from combustion gases. *Chem Eng Sci*. 2009;64:883–891.
23. Bathia SK, Perlmutter DD. Effect of the product layer on the kinetics of the CO<sub>2</sub>-lime reaction. *AIChE J*. 1983;39:79–86.
24. Rodríguez N, Alonso M, Abanades JC. Average activity of CaO particles in a calcium looping system. *Chem Eng J*. 2010;156:388–394.
25. Darde A, Prabhakar R, Tranier JP, Perrin N. Air separation and flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems. *Energy Procedia*. 2009;1:527–534.
26. Myöhänen K, Hyppänen T, Pikkarainen T, Eriksson T, Hotta A. Near Zero CO<sub>2</sub> emissions in coal firing with oxy-fuel circulating fluidized bed boiler. *Chem Eng Technol*. 2009;32:355–363.
27. Lisbona P, Martínez A, Lara Y, Romeo LM. Integration of carbonate CO<sub>2</sub> capture cycle and coal-fired plants. A comparative study for different sorbents. *Energy Fuels*. 2010;24:728–736.

*Manuscript received July 15, 2010, and revision received Sept. 29, 2010.*



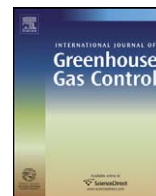
## 7.2. Publicación II



### Publicación II.

Conceptual design of a three fluidised bed beds combustion system capturing CO<sub>2</sub> with CaO. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 5, 498-504





## Conceptual design of a three fluidised beds combustion system capturing CO<sub>2</sub> with CaO

I. Martínez<sup>a</sup>, R. Murillo<sup>a</sup>, G. Grasa<sup>a,\*</sup>, N. Rodríguez<sup>b</sup>, J.C. Abanades<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

<sup>b</sup> Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 20 October 2009

Received in revised form 22 April 2010

Accepted 24 April 2010

Available online 24 May 2010

#### Keywords:

CO<sub>2</sub> capture

Calcium looping

### ABSTRACT

In this work, the Aspen Hysys conceptual design of a new process for energy generation at large scale with implicit CO<sub>2</sub> capture is presented. This process makes use of the CaO capability for CO<sub>2</sub> capture at high temperature and the possibility of regenerating this sorbent working in interconnected fluidised bed reactors operating at different temperatures. The proposed process has the advantage of producing power with minimum CO<sub>2</sub> emissions and very low energy penalties compared with similar air-based combustion power plants. In this system, five main parts can be distinguished: the combustor where coal is burnt with air, the calciner where the fresh and the recycled CaCO<sub>3</sub> is calcined, the carbonator where the CO<sub>2</sub> produced in the combustor is captured, the supercritical steam cycle and the CO<sub>2</sub> compression system. In this arrangement, the three fluidised bed reactors are interconnected in such a way that it is possible to perform the CaCO<sub>3</sub> calcination at a temperature of 950 °C with the energy transported by a hot solid stream produced in the circulating fluidised bed combustor operating at 1030 °C. The stream rich in CaO produced in the calciner is split into three parts. One of them is transported to the carbonator operating at 650 °C where most of the CO<sub>2</sub> in the flue gas produced in the combustor is captured. The second one is sent to the combustor, where it is heated up and used as energy carrier. The third solid stream that leaves the calciner is a purge in order to maintain the capture system activity and to avoid inert material accumulation. Because of the high temperatures involved in all the system, it is possible to recover most of the energy in the fuel and to produce power in a supercritical steam cycle. A case study is presented and it is demonstrated that under these operating conditions, 90% CO<sub>2</sub> capture efficiency can be achieved with no energy penalty further than the one originated in the CO<sub>2</sub> compression system.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

CO<sub>2</sub> capture and storage has been recognised as a mitigation option in the portfolio of actions for the stabilisation of greenhouse gas concentration while allowing for the continued use of fossil fuels (Metz et al., 2005). Commercial capture technologies that are already operating in the gas, oil and chemical industries could be adapted for the CO<sub>2</sub> capture in flue gases from fossil fuel power plants at a reasonable cost (30–50 \$/t CO<sub>2</sub> avoided). However, it is widely accepted that there is need for large reductions in the CO<sub>2</sub> capture costs and energy efficiency penalties, driving forces of R&D in these emerging technologies.

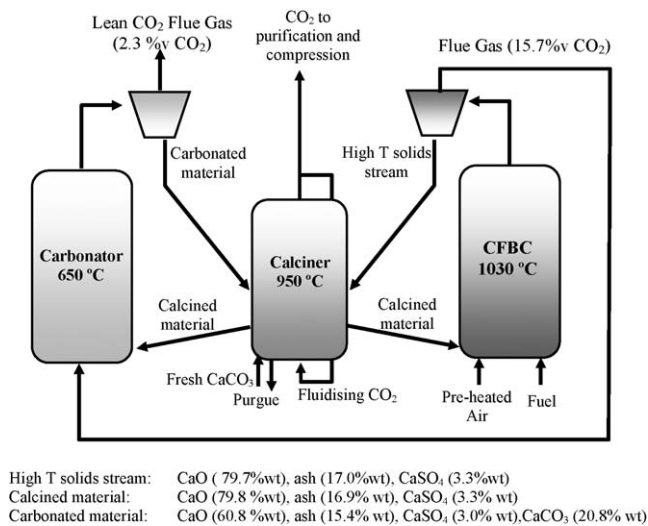
One promising means of CO<sub>2</sub> capture for coal based power plants is to use a lime carbonation–calcination cycle (carbonate or calcium looping). This process was originally proposed by Shimizu et

al. (1999), and makes use of the carbonation reaction of CaO, and the later calcination of the CaCO<sub>3</sub> formed to capture CO<sub>2</sub> from combustion flue gases. Basically, in a calcium looping postcombustion system, a flue gas stream enters a circulating fluidised bed reactor working at 600–700 °C, the carbonator, and meets a CaO flux. CO<sub>2</sub> reacts with CaO to form CaCO<sub>3</sub>, and the solids stream (mainly CaCO<sub>3</sub> and non-reacted CaO) exiting this reactor is circulated to a second reactor (calciner or regenerator) where thanks to an external heat source the CaCO<sub>3</sub> decomposes into CaO ready to react in the carbonator and a CO<sub>2</sub> concentrated stream suitable for further purification, compression and storage. Different configurations for the calcium looping appear depending on the way that the heat source to drive the endothermic calcination reaction is supplied to the calciner unit (Abanades et al., 2005). This calciner unit always requires a relevant fraction of the total energy entering the system in order to heat up to the calciner temperatures the incoming gas and solid streams, and to drive the calcination reaction (Rodríguez et al., 2008a,b). However, the energy introduced leaves the system in mass streams at high temperature ( $T > 900$  °C) or it is recovered as carbonation heat in the carbonator (around 650 °C), driving a high-efficiency steam

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [ramonm@icb.csic.es](mailto:ramonm@icb.csic.es) (R. Murillo), [gga@icb.csic.es](mailto:gga@icb.csic.es) (G. Grasa), [abanades@incar.csic.es](mailto:abanades@incar.csic.es) (J.C. Abanades).





**Fig. 1.** Process scheme that includes the three interconnected reactors and the main process streams in the calcium looping system proposed. The compositions of the main streams of solids are also included.

cycle (Romeo et al., 2006). Therefore, the main characteristic of the calcium looping technologies is the generation of additional power from the various high-temperature sources in the system. Nowadays, the most developed calcium looping configuration includes the calcination of the sorbent by oxy-combustion of an auxiliary fuel in the calciner. This configuration relies on the use of circulating fluidised beds (for both the carbonator and calciner units) that are commercially established reactors at large scale, and on the high interest on the development of oxy-fuel combusted fluidised bed technology (Jia et al., 2007). These two factors may allow for the fast development of this technology, making feasible its scaling-up in the short to medium terms. A simple economic analysis carried out to the process based on cost data of the different blocks in the capture system (existing combustion plant, oxy-fired calciner and carbonator unit) showed that there is a clear scope for a breakthrough in capture cost to around 70% of the CO<sub>2</sub> avoided cost of the equivalent stand alone oxy-fired system (Abanades et al., 2007). The integration, in an existing plant, of this CO<sub>2</sub> capture technology linked to a new supercritical steam cycle would allow generating additional power with an estimated 26.7% efficiency respect to the LHV coal input to the calciner after accounting for all the penalties in the overall system (Romeo et al., 2008).

In order to further reduce the efficiency penalties associated to the calcium looping configuration that includes oxy-fuel combustion in the calciner, that is mainly related with the energy consumption in the Air Separation Unit (and to eliminate the associated costs of this unit), calcination driven by heat carriers was also proposed (Abanades et al., 2005). This alternative of the calcium looping is depicted in Fig. 1. The system would consist of three interconnected fluidised bed reactors, and the calcination of the CaCO<sub>3</sub> formed in the carbonator unit is carried out thanks to the heat flow introduced in the calciner unit by a stream of solids (mainly CaO) that is circulated from the combustor (working at high temperature >1000 °C) to the calciner unit. This calcination method (based on the use of heat carriers) has also been proposed to integrate a system to capture the CO<sub>2</sub> arising from the calcination of limestone in cement production (Rodríguez et al., 2008a,b). The main objective of the work presented in this paper is to integrate the new arrangement of the calcium looping (calcination driven by heat carriers) with a supercritical steam cycle to prove the expected low energy penalties associated to this configuration.

## 2. Process description

The overall aim of the new process consists in generating power at large scale while producing a concentrated stream of CO<sub>2</sub> suitable for permanent geological storage. This is achieved with a combustion system made up of a new arrangement of three interconnected fluidised bed reactors (see Fig. 1), a supercritical steam cycle and a CO<sub>2</sub> purification and compression unit. State of the art equipments have to be performed in the individual units. The first fluidised bed reactor will work as a high temperature fuel combustor, the second as a limestone calciner and the third as a lime carbonator for CO<sub>2</sub> capture. Any solid fossil or renewable feedstock with medium to high calorific value can be used as fuel whenever it can be burnt at high temperature (at least between 975 °C and 1050 °C) without ash melting or agglomeration. CaO is used to capture the generated CO<sub>2</sub> at the modest temperatures in the carbonator. Despite the decay in activity of CaO derived from natural limestones as regenerable CO<sub>2</sub> sorbent (Grasa and Abanades, 2006; Sun et al., 2008a), it has been proved to be a suitable low cost sorbent at high temperature with moderate capture capacity (Anthony, 2008) and fast kinetics (Sun et al., 2008b; Grasa et al., 2009). It has been demonstrated that this material can be regenerated and used many times in successive carbonation–calcination cycles before its disposal (Grasa and Abanades, 2006; Sun et al., 2008a) and several routes to even improve this sorbent performance (sorbent thermal pre-treatment or steam hydration as examples) are under investigation (Anthony, 2008).

From the power generation perspective, the main difference of the calcium looping process proposed in this paper with respect to the conventional combustion power generation systems with similar fuels is that there are two energy sources (the combustor and the carbonator), one energy sink (the calciner) and several solid and gas hot streams. All these elements have to be integrated in a suitable form in order to achieve similar thermal efficiencies to the obtained in conventional systems. The main advantage of this process compared with other processes for power generation with CO<sub>2</sub> capture lies in the availability of high quality heat flows and the lack of large efficiency penalties other than purification and compression. In comparison with other Calcium looping processes (Shimizu et al., 1999), there is no need of air separation unit neither to perform the fuel combustion, nor to regenerate the sorbent. Essentially, this process utilises a solid stream mainly comprised of CaO and fuel ashes as energy carrier to carry out the sorbent calcination. The absence of air separation unit and the appropriate energy integration makes this process an efficient way of power generation with low CO<sub>2</sub> emissions since, as it is demonstrated in the next sections, the only relevant energy penalty will be the corresponding to the CO<sub>2</sub> purification and compression.

The results presented in this paper are steady state simulations performed with the commercial process simulator Aspen Hysys and they are referred to a case study where 1 GW of a typical South African coal is burnt in a circulating fluidised bed combustor. The coal proximate and ultimate analyses together with the calorific value are shown in Table 1. The most relevant parts of the process are:

1. *Circulating fluidised bed combustor (CFBC).* In this reactor two simultaneous chemical reactions are taking place: coal combustion in air and CaO sulphation with the sulphur content in the coal. This second reaction is not critical for the purpose of the process because SO<sub>2</sub> capture by CaO could also take place in downstream in the carbonator conditions. However, SO<sub>2</sub> retention has been shown to be effective up to 1050 °C, according to Anthony et al. (1987). The CFBC has been modelled as a con-

**Table 1**  
Analysis of a typical South African coal ('ar' means 'as received' basis).

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| % C (ar)                  | 65.06 |
| % H (ar)                  | 3.37  |
| % N (ar)                  | 1.65  |
| % O (ar)                  | 8.19  |
| % S (ar)                  | 0.38  |
| % Ash (ar)                | 13.84 |
| % Moisture (ar)           | 7.51  |
| Low heating value (MJ/kg) | 25.88 |

version reactor where the coal is burnt completely with 15% of air excess and all the generated  $\text{SO}_2$  is captured by the CaO. Three streams are fed to the combustor according to the arrangement shown in Fig. 1: fuel (25 °C), preheated air (400 °C) and a recycled stream coming from the calciner (calcined material) at 950 °C and comprised of CaO (79.8 wt%), ash (16.9 wt%) and  $\text{CaSO}_4$  (3.3 wt%). The combustor operates at 1030 °C and under atmospheric pressure. The combustor outlet is separated into gas and solid streams. Before the flue gas stream is directed to the carbonator, two energy recovery stages are proposed so that the final gas temperature entering the carbonator is 380 °C. The high temperature solid stream that leaves the CFBC is directed to the calciner transporting the required energy for  $\text{CaCO}_3$  calcination. The composition of this stream is similar to the composition of the calcined material because, as it is explained when describing the calciner unit, the fraction of solids circulating between the calciner unit and the combustor is around 10 times higher than the one circulating between the calciner and the carbonator unit. According to the calculations performed for the particular case study chosen in the present work, the energy transferred to the calciner is 66.3% of the total energy input to the CFBC, 16.7% is recovered directly in the steam cycle in a reheater and the rest of the energy is used for fuel and air preheating. This is the main difference of this combustor compared with conventional CFBCs where approximately between 85% and 90% of the energy input as fuel is transferred directly to the steam cycle. However, as shown below, the large flow of energy not directly transferred from the CFBC to the steam cycle, is effectively transferred to the steam cycle at a later stage.

2. *Calciner*. The aim of this equipment consists of calcining the  $\text{CaCO}_3$  that comes with the solid stream that leaves the carbonator (see Fig. 1) and from the sorbent make up flow. This reactor could be designed as a circulating or a bubbling fluidised bed reactor and it is operated at atmospheric pressure and 950 °C to ensure the total  $\text{CaCO}_3$  calcination even under  $\text{CO}_2$  rich atmosphere (the equilibrium partial pressure of  $\text{CO}_2$  on CaO at 950 °C is about 1.9 atm). The calciner has been designed as a conversion reactor and it is assumed that total  $\text{CaCO}_3$  calcination is achieved. The gas stream that leaves the calciner will be pure  $\text{CO}_2$  since the high temperature chosen for this reactor should allow recycling of  $\text{CO}_2$  to fluidise the bed maintaining high calcination conversion and kinetics (Stanmore and Gilot, 2005). If further increases in the rate of calcination reaction and/or decreases in calcination temperatures were necessary, it would be possible to reduce the partial pressure of  $\text{CO}_2$  in the calciner by feeding steam to the calciner or operating such reactors at pressures slightly below the atmospheric. However, for the case study considered in this work, we have chosen the simpler configuration of the pure  $\text{CO}_2$  stream exiting the calciner. This stream is split into the fluidising  $\text{CO}_2$  and the  $\text{CO}_2$  stream that goes to purification and compression after additional energy recovery. On the other side, three solid streams enter this reactor. The first one (high temperature solids stream) comes from the CFBC and transports the energy for the  $\text{CaCO}_3$  calcination, as indicated above, the second one (carbonated material) comes from the carbonator at 650 °C and it

is comprised of CaO (60.8 wt%),  $\text{CaCO}_3$  (20.8 wt%), ash (15.4 wt%) and  $\text{CaSO}_4$  (3.0 wt%) and the third one is the  $\text{CaCO}_3$  make up flow. This additional flow of fresh limestone is necessary to compensate for the CaO purged from the same calciner (to extract ashes and  $\text{CaSO}_4$  built up) and to maintain the average sorbent activity in the system (Abanades, 2002). Eventually, the solid stream that leaves the calciner is also separated into three streams with identical composition. The first one (0.2% of all the solids that leave the calciner) will be the purge of the system, the second (90.6% of the solids) is recycled to the combustor and the third (9.2% of the solids) is recycled to the carbonator.

3. *Carbonator*. In this equipment the  $\text{CO}_2$  produced in the combustor is captured by the CaO present in the calcined material stream (see Fig. 1). It can be designed as a circulating fluidised bed reactor where part of the solids generated in the calciner at 950 °C are fluidised by the flue gas stream from the combustor. This gas stream is comprised of  $\text{N}_2$  (75.6 vol%),  $\text{CO}_2$  (15.7 vol%),  $\text{H}_2\text{O}$  (6.01 vol%) and  $\text{O}_2$  (2.6 vol%). The carbonator is operated at atmospheric pressure and 650 °C because the  $\text{CO}_2$  partial pressure in equilibrium with the CaO is sufficiently low (0.012 atm). Since the carbonation reaction rates are not necessarily fast enough and are known to be limited by solid diffusion processes (Grasa et al., 2009) the carbonator has been modelled as an integral reactor, with a gas and solid conversions depending on contact quality and residence time distributions of solids in the bed. A basic carbonator reactor model considering the instantaneous and perfect mixing of the solids, the plug flow for the gas phase in the reactor and a gas–solid reaction model for the CaO particles has been published elsewhere (Alonso et al., 2009). In this work, we have refined the model by considering that CaO particles react following the kinetic model of Bathia and Perlmutter adapted to multiple reaction cycles (Grasa et al., 2009). This assumes that carbonation reaction takes place in two stages, the first stage is controlled by the chemical reaction and the second stage is controlled by both chemical reaction and  $\text{CO}_2$  diffusion through the product layer of the  $\text{CaCO}_3$  formed. To carry out the mass balance in the carbonator reactor, it has been taken into account the distribution of particle residence time in the system with the number of times that solids circulate between reactors. In addition, this model also takes into account the situation where CaO particles do not achieve their maximum carbonation conversion on every cycle and results in an increased average maximum carbonation capacity (Rodríguez et al., 2010). Under these conditions, a gas stream at 650 °C with a reduced  $\text{CO}_2$  concentration (2.3 vol%) is produced, achieving a  $\text{CO}_2$  capture efficiency of 89%. This stream is emitted to the atmosphere in the stack after energy recovery. In addition, an important energy release that can be transferred to the steam cycle occurs because the carbonation reaction is highly exothermic and because the solids produced in the calciner are injected in this reactor at higher temperature than the operation temperature of the carbonator.
4.  *$\text{CO}_2$  compressor*. This equipment has been designed as a multi-stage turbocompressor with intermediate cooling. This is a common arrangement for  $\text{CO}_2$  compressors (Metz et al., 2005). The final pressures in any stage have been selected in order to have outlet gas temperatures below 135 °C. The inlet temperature for every stage has been fixed to 45 °C and the adiabatic efficiency has been considered 75%. In this configuration, the intermediate coolers have been considered as shell and tube heat exchangers. Although it has not been considered in this case study, the compressed  $\text{CO}_2$  thermal energy could be used for preheating the water in the steam cycle. After the fifth compressor stage, a pump is used because the  $\text{CO}_2$  is a liquid at the high pressure characteristic of this last stage.  $\text{CO}_2$  is delivered at 150 bar and 40 °C for suitable transport and storage.

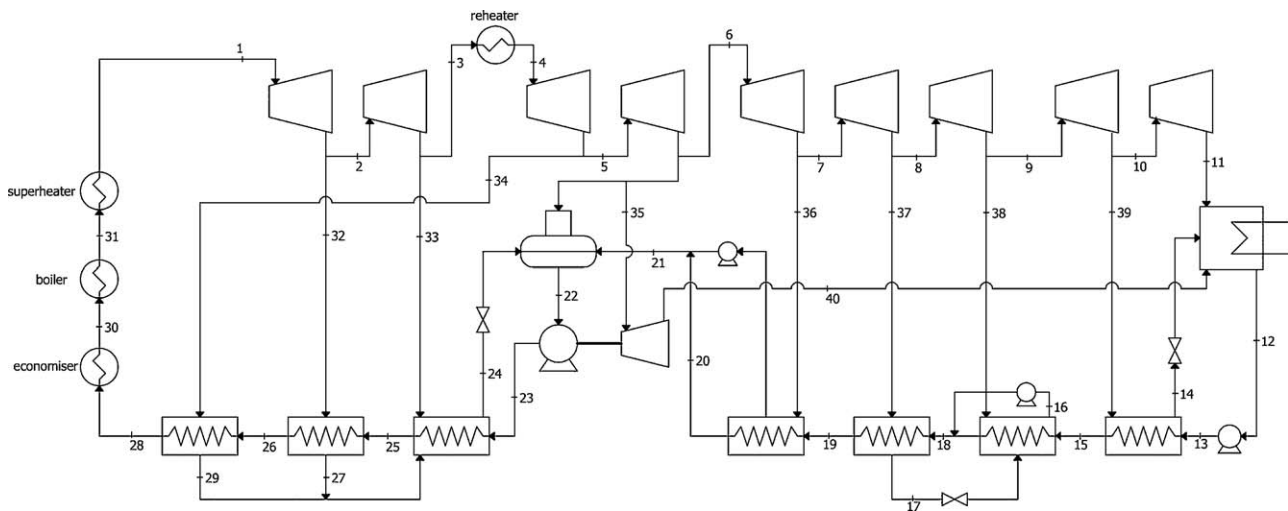


Fig. 2. Reference supercritical steam cycle.

**Table 2**  
Reference supercritical steam cycle parameters.

| Stream                | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    | 16    | 17    | 18    | 19    | 20    |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T(^{\circ}\text{C})$ | 600.0 | 383.0 | 323.5 | 600.0 | 523.8 | 447.1 | 334.2 | 244.7 | 128.1 | 69.2  | 31.0  | 31.0  | 31.2  | 43.0  | 62.0  | 91.7  | 111.8 | 100.2 | 141.9 | 175.8 |
| $P(\text{bar})$       | 280.0 | 70.0  | 45.0  | 40.0  | 25.0  | 15.0  | 7.0   | 3.0   | 0.9   | 0.3   | 0.045 | 0.045 | 19.0  | 0.3   | 19.0  | 0.9   | 3.0   | 18.0  | 17.0  | 16.0  |
| $m(\text{kg/s})$      | 289.0 | 273.1 | 254.3 | 254.3 | 241.3 | 223.7 | 210.7 | 194.9 | 181.9 | 171.7 | 171.7 | 193.7 | 193.7 | 10.2  | 193.7 | 28.8  | 15.8  | 222.5 | 222.5 | 222.5 |
| Stream                | 21    | 22    | 23    | 24    | 25    | 26    | 27    | 28    | 29    | 30    | 31    | 32    | 33    | 34    | 35    | 36    | 37    | 38    | 39    | 40    |
| $T(^{\circ}\text{C})$ | 174.4 | 193.2 | 198.8 | 215.6 | 248.6 | 271.7 | 267.3 | 276.6 | 296.1 | 400   | 415.0 | 383.0 | 323.5 | 523.8 | 447.1 | 334.2 | 224.7 | 128.1 | 69.2  | 31.0  |
| $P(\text{bar})$       | 16.0  | 15.0  | 350.0 | 25.0  | 345.0 | 340.0 | 70.0  | 335.0 | 25.0  | 330   | 330.0 | 70.0  | 45.0  | 25.0  | 15.0  | 7.0   | 3.0   | 0.9   | 0.3   | 0.045 |
| $m(\text{kg/s})$      | 235.5 | 289.0 | 289.0 | 47.7  | 289.0 | 289.0 | 15.9  | 289.0 | 13.0  | 289.0 | 289.0 | 15.9  | 18.8  | 13.0  | 11.8  | 13.0  | 15.8  | 13.0  | 10.2  | 11.8  |

5. *Supercritical steam cycle.* A supercritical steam cycle operating at 600 °C and 280 bar has been considered. The steam turbine is comprised of two high pressure bodies, two intermediate pressure bodies, a low pressure body with five stages and an auxiliary turbine to provide the energy for the cycle main pump (Fig. 2). In addition, the condenser, water preheaters, deaerator system, economisers, boiler, superheaters, reheater and pumps have been simulated. The detailed operating conditions of all these pieces of equipment of the steam cycle have been adopted from Romeo et al. (2008) (Table 2). The next section will describe how all the heat transfer equipments in the steam cycle can be integrated with the high temperature heat sources of the process.

### 3. Energy integration

All the reactors and high temperature heat sources and mass streams previously described have to be integrated with the supercritical steam cycle. In this system, five possible energy sources are identified: the flue gas generated in the combustor at 1030 °C, the pure CO<sub>2</sub> stream and the solids purge generated in the calciner at 950 °C and the energy released and gas stream produced in the carbonator at 650 °C. The energy integration explained below is represented in Fig. 3 (Table 3).

The combustion gas generated at 1030 °C in the circulating fluidised bed combustor is cooled down in two stages up to 380 °C. In the first stage, the gas temperature drops down to 690 °C and 167 MW are transferred to the steam cycle in the reheater. In the second stage, the gas is used for the preheating of the combustor

air up to 400 °C transferring to this stream 147 MW. Finally, this stream is conducted to the carbonator where the CO<sub>2</sub> is captured.

The gas stream that leaves the calciner is cooled down to 500 °C and the thermal energy (52 MW) is transferred to the steam cycle in an economiser. Then, this stream is used for additional heat recovery in two water preheaters in the steam cycle and 38 MW are transferred. Finally, this stream is conducted to the purification and compression units at 105 °C. The thermal energy contained in the solids purge (13 MW) is also used in another water preheater of the steam cycle and solids are disposed at 127 °C.

The energy generated in the carbonator (472 MW) can be used in one economiser (12.6%), the evaporator (16.5%) and the superheater (70.9%). Therefore, around 50% of the energy introduced in the system (1 GW) can be recovered in this reactor. Eventually, the clean flue gas generated in the carbonator is used in an economiser (115 MW) and two water preheaters (77 MW) before being released to the stack at 126 °C. Therefore, if the energy recovered from the gas stream that leaves the carbonator is added to the energy released in this reactor, 664 MW are transferred to the steam cycle only in this equipment. This is a very important point in the design of this process since a relevant part of the energy introduced in the system will have to be recovered at medium temperature with a minimum temperature difference of 50 °C.

Summarising, by making use of the energy sources provided by the system comprised of the combustor, the calciner and the carbonator and the streams associated to these reactors, it is possible to transfer almost 94% of the total energy introduced in the system, to the different units of the supercritical steam cycle. As it can be observed in the Sankey diagram of the steam cycle (Fig. 4), 934 MW of this energy sources are used in the steam cycle, mainly

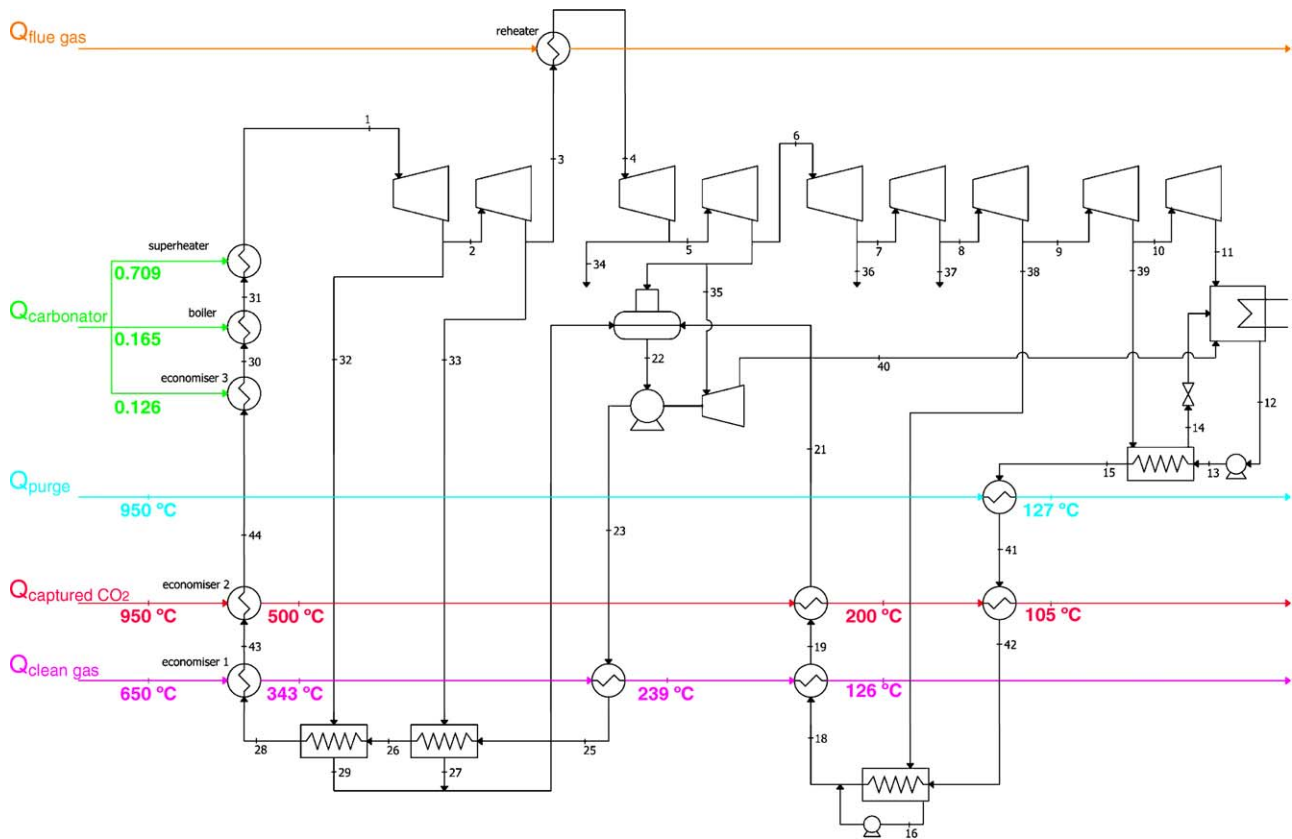


Fig. 3. Modified supercritical steam cycle after thermal integration with the CO<sub>2</sub> capture system.

in the superheater and the economiser. In the energy integration proposed in the example, it has been possible to recover energy from low temperature streams that has been transferred to the steam cycle in the water preheaters. This has allowed a substantial decrease in the temperature of the CO<sub>2</sub> streams and the flue gas to the stack, up to 105 °C and 125 °C respectively. Also, this has allowed closing three steam extractions in the intermediate and low pressure bodies in the steam turbine. These two reasons make the process efficiency to improve in 3 percentage points.

As a result of the energy integration layout that has been explained before a gross power output of 433.7 MW was produced. Taking into account the pump consumptions of the steam cycle and the energy drain due to the recompression of the rich CO<sub>2</sub> and flue gas streams respectively in the calciner and the carbonator, this gross power output is reduced to 419.6 MW. Furthermore, in order to calculate the net thermal efficiency of the process comprised of the reactors and the supercritical steam cycle it is necessary to considerate an important auxiliary consumption because of the

CO<sub>2</sub> compression stages. According to the simulation of the five-stage CO<sub>2</sub> compressor, there is an energy consumption of 32.9 MW for this equipment which corresponds to a specific consumption of 100 kWh/t CO<sub>2</sub> compressed, which is consistent with previous studies (Metz et al., 2005). Eventually, it was considered an extra auxiliary consumption of 8.7 MW (2% of the gross power output) (Romeo et al., 2008) because of usual power plant auxiliaries. All these consumptions reduce the net power output to 378 MW.

Fig. 5 shows the Sankey diagram for the full process. It is observed that half of the energy introduced as chemical energy in the combustor is lost in the condenser and the cooling tower while 12% of this energy introduced is lost in the CO<sub>2</sub> compression unit, auxiliary units and energy associated to the clean gas, the CO<sub>2</sub> and the purge. As a result an efficiency of 37.8% is obtained according to Eq. (1):

$$\eta_{\text{thermal}} = \frac{W_{\text{gross}} - W_{\text{pumps}} - W_{\text{fans}} - W_{\text{compressor}} - W_{\text{auxiliaries}}}{\dot{m}_{\text{coal}} \text{LHV}} \quad (1)$$

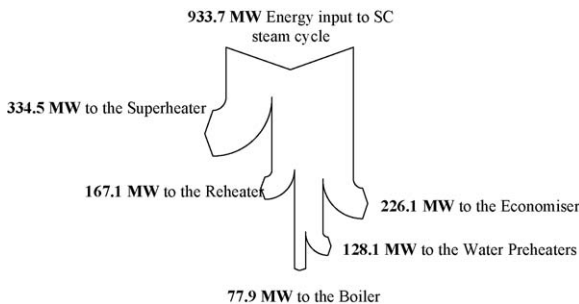


Fig. 4. Distribution of the energy introduced in the supercritical steam cycle among the different units of the cycle.

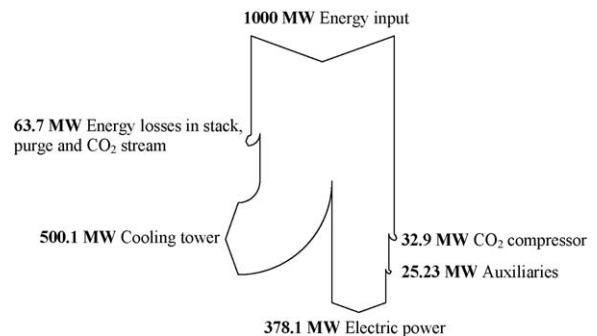


Fig. 5. Distribution of the different drains of the process referring to the chemical energy introduced with the coal in the combustor.

**Table 3**  
Modified supercritical steam cycle parameters after thermal integration with the CO<sub>2</sub> capture system.

|                 | Stream |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |  |
|-----------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|--|
|                 | 1      | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    | 16    | 18    | 19    | 21    | 22    | 23    |  |  |
| <i>T</i> (°C)   | 600.0  | 383.0 | 323.5 | 600.0 | 523.8 | 447.1 | 334.2 | 244.7 | 128.1 | 69.2  | 31.0  | 31.0  | 31.2  | 43.0  | 62.3  | 91.7  | 108.7 | 146.7 | 174.0 | 198.0 | 203.8 |  |  |
| <i>P</i> (bar)  | 280.0  | 70.0  | 45.0  | 40.0  | 25.0  | 15.0  | 7.0   | 3.0   | 0.9   | 0.3   | 0.045 | 0.045 | 19.0  | 0.3   | 19.0  | 0.9   | 18.0  | 17.0  | 16.0  | 15.0  | 350.0 |  |  |
| <i>m</i> (kg/s) | 289.0  | 271.7 | 252.9 | 252.9 | 252.9 | 234.5 | 234.5 | 234.5 | 223.7 | 211.2 | 211.2 | 236.1 | 236.1 | 12.5  | 236.1 | 10.8  | 246.9 | 246.9 | 246.9 | 289.0 | 289.0 |  |  |
|                 | Stream |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |  |  |
|                 | 25     | 26    | 27    | 28    | 29    | 30    | 31    | 32    | 33    | 34    | 35    | 36    | 37    | 38    | 39    | 40    | 41    | 42    | 43    | 44    |       |  |  |
| <i>T</i> (°C)   | 233.2  | 260.2 | 257.4 | 284.9 | 267.3 | 400   | 415.0 | 383.0 | 323.5 | 523.8 | 447.1 | 334.2 | 244.7 | 128.1 | 69.2  | 31.0  | 75.6  | 84.0  | 357.4 | 382.2 |       |  |  |
| <i>P</i> (bar)  | 345.0  | 340.0 | 45.0  | 335.0 | 70.0  | 330   | 330.0 | 70.0  | 45.0  | 25.0  | 15.0  | 7.0   | 3.0   | 0.9   | 0.3   | 0.045 | 18.8  | 18.5  | 334   | 332   |       |  |  |
| <i>m</i> (kg/s) | 289.0  | 289.0 | 18.8  | 289.0 | 17.3  | 289.0 | 289.0 | 17.3  | 18.8  | 0.0   | 12.4  | 0.0   | 0.0   | 10.8  | 12.5  | 12.4  | 236.1 | 236.1 | 289.0 | 289.0 |       |  |  |

The efficiency value of the proposed system, including CO<sub>2</sub> capture and compression is rather high compared to the efficiency of other power generation processes with implicit CO<sub>2</sub> capture. For example, a supercritical power plant with CO<sub>2</sub> capture and an O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> boiler has a net thermal efficiency of 33.5% (Anderson and Johnsson, 2006). This is mainly due to the energy consumption of the Air Separation Unit (ASU) that is needed to provide a rich O<sub>2</sub> stream for combustion in O<sub>2</sub>-fired systems. The CO<sub>2</sub> compression stage represents the main penalty of the proposed process although further thermal integration of the energy released in the intermediate cooling of the multi-stage compressor could be performed and the final penalty of this equipment would be reduced.

#### 4. Conclusions

The conceptual design and energy integration of a new process for power generation from solid fuels with implicit CO<sub>2</sub> captured with lime has been presented in this work. It has been demonstrated that it is possible to design a process with three interconnected fluidized bed reactors where the fuel combustion, the CO<sub>2</sub> capture and the sorbent regeneration can be separated in different reaction units. The limestone calcination can be performed with the energy transported by an energy carrier reheated in the combustor and mainly comprised of the calcined sorbent and fuel ashes. It has been proven that the energy penalty of this new system is lower than the energy penalty in an equivalent oxy-fired system mainly because no air separation unit is needed. The energy has to be transferred to the steam cycle in several stages, but it is possible to design an appropriate energy integration that allows high power generation efficiencies (close to 38% including CO<sub>2</sub> compression) and high CO<sub>2</sub> capture efficiencies (close to 90%).

#### References

- Abanades, J.C., 2002. The maximum capture efficiency of CO<sub>2</sub> using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO<sub>3</sub>. *Chemical Engineering Journal* 90, 303–306.
- Abanades, J.C., Anthony, E.J., Wang, J., Oakey, J.E., 2005. Fluidized bed combustion systems integrating CO<sub>2</sub> capture with CaO. *Environmental Science Technology* 39, 2861–2866.
- Abanades, J.C., Grasa, G., Alonso, M., Rodríguez, N., Anthony, E.J., Romeo, L.M., 2007. Cost structure of a postcombustion CO<sub>2</sub> capture system using CaO. *Environmental Science & Technology* 41 (15), 5523–5527.
- Alonso, M., Rodríguez, N., Grasa, G., Abanades, J.C., 2009. Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO<sub>2</sub> from combustion gases. *Chemical Engineering Science* 64, 883–891.
- Anderson, K., Johnsson, F., 2006. Process evaluation of an 865 MWe lignite fired O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> power plant. *Energy Conversion and Management* 47, 3487–3498.
- Anthony, E.J., 2008. Solid looping cycles: a new technology for coal conversion. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47, 1747–1754.
- Anthony, E.J., Becker, H.A., Code, R.W., McCleave, R.W., Stephenson, J.R., 1987. Bubbling fluidized bed combustion of syncrude coke. In: *Proceedings of the 1987 International Conference on Fluidized Bed Combustion*, vol. I, Boston, MA.
- Grasa, G., Murillo, R., Alonso, M., Abanades, J.C., 2009. Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction. *AIChE Journal* 55 (5), 1246–1255.
- Grasa, G.S., Abanades, J.C., 2006. CO<sub>2</sub> capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 8846–8851.
- Jia, L., Tan, Y., Wang, C., Anthony, E.J., 2007. Experimental study of oxy-fuel combustion and sulfur capture in a mini-CFB. *Energy & Fuels* 21, 3160–3164.
- Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M., Meyer, L. (Eds.), 2005. *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge Univ. Press.
- Rodríguez, N., Alonso, M., Grasa, G., Abanades, J.C., 2008a. Heat requirements in a calciner of CaCO<sub>3</sub> integrated in CO<sub>2</sub> capture system using CaO. *Chemical Engineering Journal* 138, 148–154.
- Rodríguez, N., Alonso, M., Grasa, G., Abanades, J.C., 2008b. Process for capturing CO<sub>2</sub> arising from the calcination of the CaCO<sub>3</sub> used in cement manufacture. *Environmental Science and Technology* 42, 6980–6984.
- Rodríguez, N., Alonso, M., Abanades, J.C., 2010. Average activity of CaO particles in a calcium looping system. *Chemical Engineering Journal* 156, 388–394.
- Romeo, L.M., Abanades, J.C., Ballesteros, J.C., Valero, A., Escosa, J.M., Giménez, A., Cortés, C., Paño, J., 2006. Process optimization in postcombustion CO<sub>2</sub>-capture by means of repowering and reversible carbonation/calcination cycle. In: *Proceedings of the 8th International Congress on Greenhouse Gas Control Technologies-GHGT-8*, Trondheim, Norway.

- Romeo, L.M., Abanades, J.C., Escosa, J.M., Paño, J., Giménez, A., Sánchez-Biezma, A., Ballesteros, J.C., 2008. Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO<sub>2</sub> capture in existing power plants. *Energy Conversion and Management* 19, 2809–2814.
- Shimizu, T., Hiramata, T., Hosoda, H., Kitani, K., Inagaki, M., Tejima, K., 1999. A twin fluid-bed reactor for removal of CO<sub>2</sub> from combustion processes. *Transactions Institute of Chemical Engineering* 77 (Part A), 62–68.
- Stanmore, B.R., Gilot, P., 2005. Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO<sub>2</sub> sequestration. *Fuel Processing Technology* 86, 1707–1743.
- Sun, P., Lim, C.J., Grace, J.R., 2008a. Cyclic CO<sub>2</sub> capture by limestone derived sorbent during prolonged calcination/carbonation cycling. *AIChE Journal* 54 (6), 1668–1677.
- Sun, P., Grace, J.R., Lim, C.J., Anthony, E.J., 2008b. A discrete-pore-size-distribution-based gas–solid model and its application to the CaO + CO<sub>2</sub> reaction. *Chemical Engineering Science* 63, 57–70.



### 7.3. Publicación III



#### Publicación III.

Kinetics of calcination of partially carbonated particles in a Ca-looping system for CO<sub>2</sub> capture. *Energy & Fuels*, 2012, 26, 1432-1440





# Kinetics of Calcination of Partially Carbonated Particles in a Ca-Looping System for CO<sub>2</sub> Capture

I. Martínez,<sup>\*,†</sup> G. Grasa,<sup>†</sup> R. Murillo,<sup>†</sup> B. Arias,<sup>‡</sup> and J. C. Abanades<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>Instituto de Carboquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

<sup>‡</sup>Instituto Nacional del Carbón, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

**ABSTRACT:** Post-combustion CO<sub>2</sub> capture based on the Ca-looping process (CaL) is a promising technology under development based on the reversible reaction between CaO and CO<sub>2</sub> to form CaCO<sub>3</sub> and the regeneration of CaO by calcination of CaCO<sub>3</sub> in a rich CO<sub>2</sub> atmosphere. This work is focused on the study of the calcination kinetics with typical solid conditions expected in these systems. Calcination rates of carbonated materials derived from two limestones have been measured at different numbers of carbonation–calcination cycles, as a function of the temperature and CO<sub>2</sub> partial pressure. It has been observed that the calcination reaction is chemically controlled for particles below 300 μm of particle size, because internal mass transfer is negligible even under the presence of CO<sub>2</sub> in the reaction atmosphere. The calcination rate (expressed per moles of initial CaO) depends upon the calcination temperature and CO<sub>2</sub> partial pressure, whereas the CaCO<sub>3</sub> content and/or particle lifetime do not affect the reaction rate. The basic kinetic model by Szekely and Evans is shown to be valid to fit the new data. On the basis of these results, it is shown that calcination temperatures between 880 and 920 °C could be sufficient to achieve nearly complete calcination conversion at a typical solid residence time of circulating fluidized-bed calciner reactors (2–3 min) in the CaL system.

## 1. INTRODUCTION

The Ca-looping process (CaL) is a rapidly developing CO<sub>2</sub>-capture technology in both post- and pre-combustion CO<sub>2</sub> systems.<sup>1–3</sup> The reaction of a CaO-based sorbent with CO<sub>2</sub> to form CaCO<sub>3</sub> and the reverse calcination reaction (mainly in a pure CO<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O atmosphere) are at the core of all CaL systems.

This work focuses on the CaL system for CO<sub>2</sub> capture that was originally proposed by Shimizu et al.,<sup>4</sup> using lime as the CO<sub>2</sub> sorbent. The system involves the separation of CO<sub>2</sub> using the reversible carbonation reaction of CaO and the calcination of CaCO<sub>3</sub> to regenerate the sorbent. A typical configuration for this process would consist of two interconnected circulating fluidized beds (CFBs), a calciner and a carbonator, operating under atmospheric pressure. Flue gases leaving the boiler of an existing power plant are fed into the carbonation unit, where CO<sub>2</sub> reacts with CaO coming from the calciner to obtain CaCO<sub>3</sub>. Solids from the carbonator are sent back to the calcination unit, where CaCO<sub>3</sub> is again calcined to form CaO, which is recirculated to the carbonator, and CO<sub>2</sub> as a concentrated gas stream suitable for compression and storage. Because a concentrated CO<sub>2</sub> stream is aimed at the exit of the calciner, the equilibrium of CO<sub>2</sub> on CaO (close to 900 °C for pure CO<sub>2</sub> at atmospheric pressure) requires operation at high temperature during calcination. Oxyfuel combustion of coal can be used to supply the calcination energy,<sup>4</sup> and higher efficiency options (that do not require a pure O<sub>2</sub> stream) have also been proposed.<sup>5,6</sup>

Most recent studies on sorbent performance have focused on the determination of the CO<sub>2</sub> carrying capacity of the sorbent<sup>1–3</sup> in a wide range of conditions and for a large variety of materials. This improved knowledge on sorbent

performance has facilitated the development of kinetic reaction models suitable for the conditions of interest for the process.<sup>7–10</sup> High reaction rates between CO<sub>2</sub> in the flue gas and the sorbent particles are certainly necessary to design compact CO<sub>2</sub> absorbers. The development of suitable particle reaction models has helped in the design of reactor models for the carbonation reactor in the CaL system.<sup>11–14</sup> The operation of the carbonator reactor is being experimentally validated at increasing scales, from the preliminary tests carried out at the 10 kW<sub>th</sub> fluidized-bed carbonator by Abanades et al.,<sup>15</sup> which showed the carbonation reaction of CaO as a solution to absorb CO<sub>2</sub> from large stationary sources, to the 75 kW<sub>th</sub> pilot-scale dual fluidized-bed system (with a bubbling fluidized-bed carbonator) by Lu et al.,<sup>16</sup> to study CO<sub>2</sub>-capture efficiency in the carbonator in a fully stable and continuous mode. Charitos et al.<sup>17</sup> also reported on capture efficiencies above 90% obtained in a 10 kW<sub>th</sub> dual fluidized-bed facility (bubbling carbonator connected to a CFB calciner) under different operating conditions. Recently, studies carried out in a 30 kW<sub>th</sub> test facility using two interconnected CFB reactors as the carbonator and calciner were presented by Alonso et al.,<sup>18</sup> reporting capture efficiencies between 70 and 97% under realistic flue gas conditions. Carbonation efficiency of this CFB carbonator has also been analyzed by Rodriguez et al.<sup>19</sup> as a function of the solid circulation rate, the solid inventory, the average carrying capacity of the CaO circulating particles, the temperature, and the gas velocity in the reactor, reporting on high values in conditions close to that expected in commercial

Received: October 7, 2011

Revised: December 22, 2011

Published: January 2, 2012



applications. Results obtained in the latest two experimental pilot plants have been validated and compared in a recent published work by Charitos et al.,<sup>20</sup> using the active space time of both installations, with solid residence times below a few minutes in the carbonator and calciner in most of the experiments conducted in continuous mode in the interconnected CFB reactors.

In contrast to the increasing knowledge on carbonator performance, little attention has been devoted thus far to the detailed analysis of the sorbent regeneration reactor coupled to the carbonator in these CaL systems. An adequate performance of this reactor is obviously essential to demonstrate CaL process viability. However, it is usually assumed that this reactor (in its configuration as an oxy-fired CFB combustor) will always be able to operate (adjusting combustion conditions) at a sufficiently high temperature to guarantee a very high efficiency in the calcination reaction. Recent experiments performed at a 75 kW<sub>th</sub> pilot plant by Lu et al.<sup>16</sup> showed that oxy-combustion of a solid fuel for sorbent regeneration in a CFB reactor allows for a good performance of the CaL process. Oxy-combustion of a fuel implies a high CO<sub>2</sub> concentration in the calciner off-gas around 85 vol % as well as flue gas recycle in the range of 50–60%, and therefore, this will be the environment where the regeneration of the sorbent will have to take place. A larger pilot-plant facility of 200 kW<sub>th</sub> has been built at the University of Stuttgart<sup>21</sup> to investigate the CaL process under more realistic operating conditions than in the previous lab-scale plant, where energy in the calciner is provided by combustion of CH<sub>4</sub> with enhanced air together with electrical heating. In this pilot plant, the regenerator has been designed to operate in oxy-fuel mode by burning different types of solid fuels, mainly coal, that will provide further results to evaluate calciner performance of the CaL system. Larger plants have been proposed and built under different projects to operate the calciner under oxy-fuel combustion mode in a CFB, not yet largely studied in small-scale units. The biggest demonstration CaL plant (1.7 MW<sub>th</sub>) has been built at the La Pereda power plant under the 7th Framework Programme project named “CaOling” (development of post-combustion CO<sub>2</sub> capture with CaO in a large testing facility; www.caoling.eu). It is expected that this pilot plant will begin operation within the next few months and will demonstrate the viability of the whole CaL process.<sup>22</sup>

There are important issues related to the calcination of CaCO<sub>3</sub> that are specific to the CaL post-combustion technology referred above and that have not been addressed thus far in the literature. For typical fuels and experimental conditions, it is likely that the calcination environment in the oxy-fired CFB combustor acting as a calciner reactor will range between 50 and 80 vol % CO<sub>2</sub>.<sup>14</sup> Despite the effective heat recovery in CaL systems,<sup>14,23–25</sup> it will always be a design target to minimize energy consumption in this reactor<sup>26</sup> to minimize O<sub>2</sub> consumption and the associated costs. Coal consumption in the calciner reactor depends upon several operation and design variables of the CO<sub>2</sub>-capture process, such as the desired CO<sub>2</sub>-capture efficiency that is determined by sorbent circulation rates between reactors and fresh sorbent addition. The design temperature in the calciner reactor will always be aimed at a value as low as possible to achieve not only effective calcination of CaCO<sub>3</sub> coming from the carbonator and the make up flow feed with minimum heat requirements but also minimum dangers associated with ash issues and minimum sorbent deactivation that tends to increase drastically beyond 950

°C.<sup>27,28</sup> In general, operation of the calciner at lower temperatures (around or below 900 °C in atmospheres with sufficient H<sub>2</sub>O content) is favored also by its proximity to standard operation of circulating fluidized-bed combustion (CFBC) boilers (850 °C to maximize *in situ* SO<sub>2</sub> capture<sup>29</sup>). However, at these low temperatures, the kinetics of the calcination reaction may not be sufficient to achieve the high calcination efficiencies needed in the calciner. In this context, this work is focused on the determination of the calcination kinetics to describe the evolution of the carbonate conversion of the typical sorbent of a CaL process.

There is a wide database of literature on the thermal decomposition of CaCO<sub>3</sub> in CFBC environments<sup>30–35</sup> that is relevant for this purpose. Calcination kinetics of CaCO<sub>3</sub> particles is one of the most investigated inorganic reactions after combustion and has been the subject of many studies in a wide range of conditions and applications. However, there is no consensus about a general reaction mechanism,<sup>36</sup> and for each particular application, semi-empirical models are still used for practical purposes. For desulfurization applications in flue gas combustion environments, several authors assumed that the decomposition of small limestone particles (1–90 μm) is chemically controlled.<sup>30–32</sup> For larger particle sizes (below 2 mm), Dennis and Hayhurst<sup>34</sup> also concluded that calcination is controlled by a chemical reaction at a sharp interface between CaCO<sub>3</sub> and CaO in a fluidized-bed combustor. However, some other works have shown evidence of the importance gained by the internal mass-transfer resistance with an increasing particle size.<sup>33</sup> This work will revisit these reaction models to interpret the experimental results obtained when measuring calcination rates in multi-cycled particles and a CO<sub>2</sub>-rich gas atmosphere that are characteristic of the calciner reactor in post-combustion CaL CO<sub>2</sub>-capture systems.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

Carbonation and calcination cycles have been carried out in a thermogravimetric analyzer (TGA) suitable to derive reactivity data during carbonation or calcination in long multi-cycle tests. The TGA used in this work has been described in detail elsewhere.<sup>10</sup> The reacting gas mixture (CO<sub>2</sub>/air) set by mass flow controllers was fed into the bottom of a quartz tube placed into a two-zone furnace. External diffusion resistances have been eliminated operating with 2 mg of sorbent and a total gas flow of  $1.11 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ N s}^{-1}$ . Experiments were carried out at atmospheric pressure, while the temperature and sample weight were continuously recorded on a computer. For each test, the sorbent underwent 10 calcination/carbonation cycles (12 min/cycle). To avoid the decomposition of limestone during the heating period between carbonation and calcination conditions, the carbonation reaction was carried out at 100 vol % CO<sub>2</sub> for 8 min and the temperature was close to that set in the calcination period. Blank tests determined possible disturbances in sample weight as a result of switching gas density in the gas flow through the reactor. At the end of each test, samples were weighted in a balance to check the accuracy of the TGA results, and as a result, good agreement was observed between the sorbent conversion calculated from this weight measured and that evaluated from TGA results.

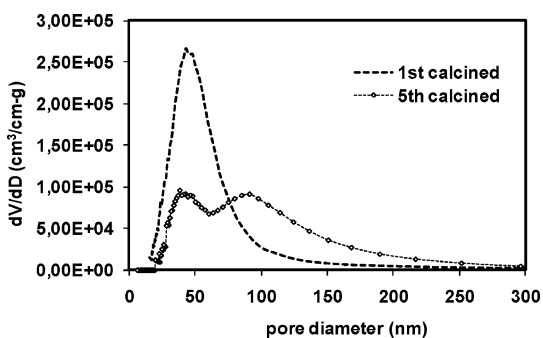
Two different limestones have been used for the experiments (named A and B in the paper). Four particle size cuts have been tested for limestone A: 75–125, 125–300, 300–600, and 600–800 μm, and one particle size cut has been tested for limestone B: 75–125 μm. Both limestones were analyzed through an inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy (ICP-OES) spectrometer to determine their chemical composition. The limestones presented a residue after loss on fusion of 56% by weight, whose main components were CaO, MgO, and SiO<sub>2</sub> (see Table 1). Both limestones were

**Table 1. Composition, Textural Properties, and Kinetic Parameters of the Limestones Tested in This Work**

|  | limestone A | limestone B |
|--|-------------|-------------|
| CaO (wt %)   | 96.1        | 93.8        |
| MgO (wt %)   | 1.2         | 2.2         |
| SiO <sub>2</sub> (wt %)  | 1.1         | 2.2         |
| S <sub>g,CaCO<sub>3</sub></sub> (m <sup>2</sup> /g)                  | 1.1         | 0.7         |
| S <sub>g,CaO</sub> (m <sup>2</sup> /g)                               | 21          | 19          |
| ε <sub>0,CaCO<sub>3</sub></sub>                                      | 0.044       | 0.020       |
| ε <sub>0,CaO</sub>   | 0.478       | 0.468       |
| k <sub>co</sub> (m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | 2056970.3   | 252015.2    |
| E <sub>ac</sub> (kJ/mol)   | 112.4       | 91.7        |

characterized using a Hg Porosimeter Quantachrome Pore Master to estimate the pore volume and the pore-size distribution, and N<sub>2</sub> adsorption (Micromeritics ASAP2020) at 77 K was used to calculate the sorbent surface area by applying the Brunauer–Emmett–Teller equation. Results obtained in these tests together with those obtained for their calcines are shown in Table 1. The effect of three different variables has been analyzed in this work: the effect of the particle size, calcination temperature, and CO<sub>2</sub> partial pressure on a multi-cycle calcination reaction. Preliminary tests were performed to analyze the effect of the particle size on the calcination rate and elucidate the importance of gas diffusion resistances at the pore level. These tests were performed for limestone A at two different CO<sub>2</sub> partial pressures, 0 and 50 kPa. To derive the kinetic parameters for the calcination reaction, including highly cycled particles (10 reaction cycles) and high CO<sub>2</sub> concentrations, a set of experiments was carried out analyzing the effect that the calcination temperature (temperatures tested ranging from 820 to 910 °C) and CO<sub>2</sub> partial pressure (from 0 to 100 kPa) have on reaction rates. These tests were focused on the smallest size cut of both limestones, as explained in further details below.

Several tests were carried out in the TGA with larger quantities of sample, calcining at 900 °C in air, to obtain sufficient mass for measurements of pore size distribution by mercury porosimetry. Figure 1 is an example of a typical plot of dV/dD versus the pore

**Figure 1.** Pore size distribution for limestone B after the first and fifth calcinations of the sorbent.

diameter for two samples of limestone B after the first and fifth calcinations. It can be seen that the original texture of the first calcine with a rather narrow pore size distribution evolves toward a bimodal distribution typical of samples that have experienced several calcination–carbonation cycles.<sup>37</sup> These measurements were intended to aid in the selection of calcination models, as will be discussed below.

To give insight into the possible particle calcination reaction model for the limestones tested, a sample of fresh limestone A (75–125 μm) was half-calcined at 880 °C in air and analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Sample preparation was carried out in an inert atmosphere, and it was mildly crushed, dispersed on a graphite tab, and gold-coated with a ~20 nm thick film for observation under SEM. The micrographs obtained by SEM are shown in panels a and b of

Figure 2 and will be used to further support the model selection in the next section.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Preliminary measurements of calcination rate tests were carried out at different particle sizes to check the relative importance of gas diffusion effects in the different pore networks resulting from different carbonation and calcination cycles. Four particle size intervals were used (75–125, 125–300, 300–600, and 600–800 μm). The calcination temperature in these tests was fixed at around 880 °C. Two series of experiments were carried out. The first tests were conducted in the absence of CO<sub>2</sub> in the gas fed to the TGA, so that diffusion effects of CO<sub>2</sub> in the pore network of the particles should be more pronounced and easier to detect when changing particle sizes. The second tests were conducted at 50 vol % CO<sub>2</sub> also for different particle sizes. Panels a and b of Figure 3 show the calcination curves versus time in the absence of CO<sub>2</sub> for the calcination in the second and eighth cycle, respectively. As seen for the second calcination, the reaction rate is hardly affected by the internal diffusion resistance below 300 μm or, in case internal resistance was present, its effect on kinetics would be the same for both sizes. From that size onward, there is a small effect of the particle size on the calcination rate because of CO<sub>2</sub> internal diffusion resistance that results in a higher calcination time to achieve complete CaCO<sub>3</sub> decomposition. Because limestone undergoes a higher number of calcination/carbonation cycles, the internal resistance of CO<sub>2</sub> released during calcination sharply diminishes and the calcination rate is practically identical even when particles as large as 600 μm in diameter are used (Figure 3b). Figure 4 shows the results from the tests carried out in the presence of 50 vol % CO<sub>2</sub>, which are in qualitative agreement with the results obtained when calcining in air but with enlarged differences between curves. Although higher calcination times are required in all cases because of the effect of CO<sub>2</sub> on kinetics (as described by reaction model equations), it is appreciated that internal mass-transfer resistance continues being negligible below 300 μm of particle size from the first cycle because curves for 75–125 and 125–300 μm match up completely. For larger particle sizes (600–800 μm), calcination rates are slightly lower, which can be considered a sign of both internal resistance to CO<sub>2</sub> diffusion in the presence of CO<sub>2</sub> in the calcination atmosphere and reduced kinetics because of CO<sub>2</sub>, resulting in a longer time to achieve complete calcination.

From the results obtained in TGA, it can be concluded that the calcination reaction of cycled particles in a CFB-based post-combustion CaL system, with a particle size below 300 μm, is chemically controlled since the first cycles. This results in a reaction taking place at the same extent throughout the particles, where no relevant particle size effects can be found. This homogeneous character of the reaction is even more pronounced after several calcination/carbonation cycles, as expected from the opening of the pore network, as noted in Figure 1. These conclusions are supported by the images obtained by SEM (Figure 2), where it is observed that pores resulting from CaCO<sub>3</sub> decomposition are uniformly distributed throughout the particle. In addition, as shown recently by González et al.,<sup>38</sup> the CaL system will most likely operate with average particle sizes of CaO around 90 μm because of attrition phenomena. For all of these reasons, the determination of the kinetic rate parameters for the calcination reaction models to be

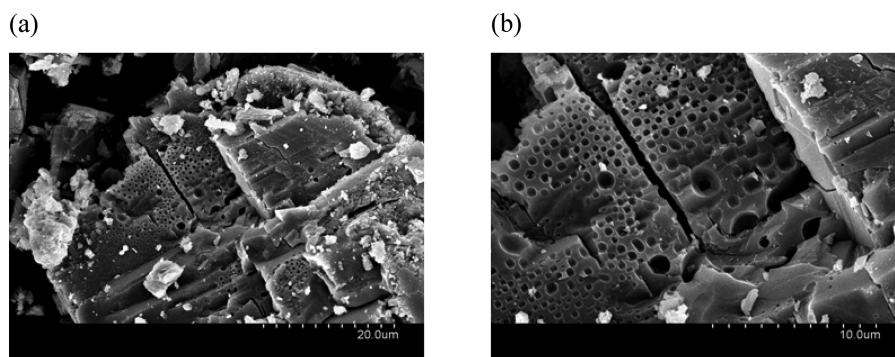


Figure 2. SEM pictures of a half-calcined limestone A (75–125  $\mu\text{m}$ ).

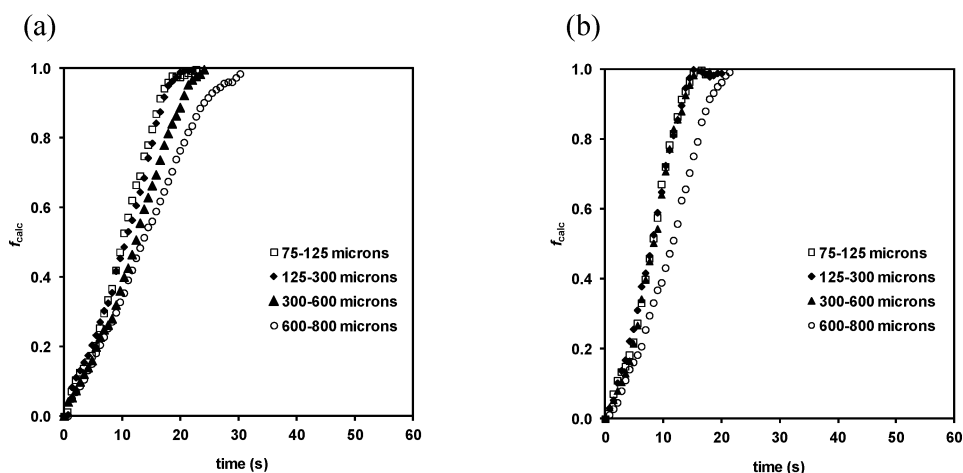


Figure 3. Conversion curves versus time for different particle sizes, with limestone A at  $p_{\text{CO}_2}$  of 0 kPa and 870  $^{\circ}\text{C}$ : (a) second and (b) eighth calcinations.

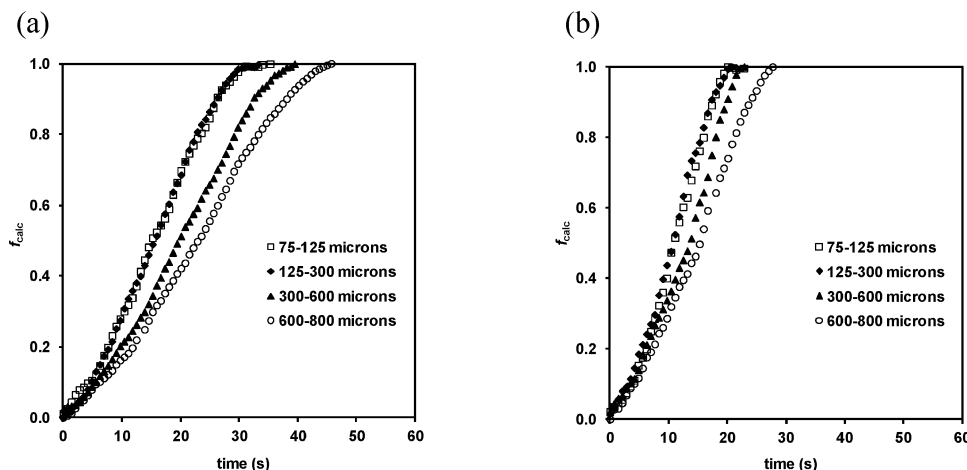
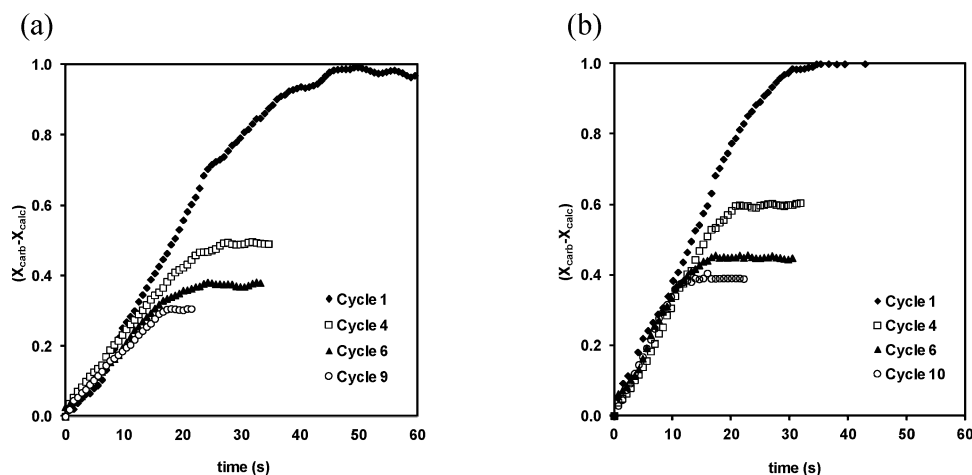


Figure 4. Conversion curves versus time for different particle sizes, with limestone A at  $p_{\text{CO}_2}$  of  $\sim 50$  kPa and 890  $^{\circ}\text{C}$ : (a) second and (b) eighth calcinations.

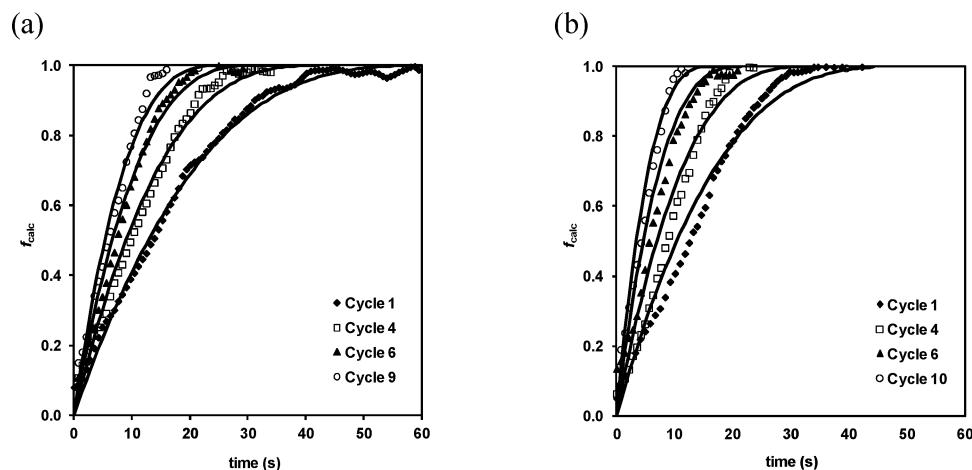
used in this work to interpret the available results is focused from this point on the 75–125  $\mu\text{m}$  size cut.

As indicated in the Introduction, different reaction models have been proposed in the literature to describe the calcination reaction in close conditions to those used in the experiments carried out in this work. A homogeneous reaction model throughout the sorbent was assumed by Borgwardt,<sup>32</sup> with particle sizes under 90  $\mu\text{m}$ . Khinast et al.<sup>39</sup> applied a modified random pore model (RPM) to the calcination reaction that

relates the evolution of the pore structure of the solid during calcination with its conversion. The shrinking core model and the uniform conversion model appeared as suitable reaction models to describe the calcination reaction of fine particles in two extreme conditions. On the one hand, the shrinking core model would be able to describe the calcination of limestones with a very low initial porosity. On the other hand, for solids with a higher initial porosity, the uniform conversion model could be applied. This second scenario is obviously the most



**Figure 5.** Experimental conversion curves for different cycle numbers: (a) limestone A at  $p_{\text{CO}_2}$  of  $\sim 50$  kPa and  $875$  °C and (b) limestone B at  $p_{\text{CO}_2}$  of  $\sim 50$  kPa and  $890$  °C.



**Figure 6.** Normalized conversion curves and those predicted by the model for different cycle numbers: (a) limestone A at  $p_{\text{CO}_2}$  of  $\sim 50$  kPa and  $875$  °C and (b) limestone B at  $p_{\text{CO}_2}$  of  $\sim 50$  kPa and  $890$  °C.

adequate for our results, as discussed in the previous paragraphs around the observations in Figures 1–4.

Typical calcination conversion curves versus time obtained from the multi-cycle experiments are represented in panels a and b of Figure 5. Considering that  $X_{\text{calc}}$  and  $X_{\text{carb}}$  are the  $\text{CaCO}_3$  contents exiting and entering the calciner (both expressed in moles of  $\text{CaCO}_3$  per mole of Ca), respectively,  $X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}}$  is the  $\text{CaCO}_3$  calcined per mole of Ca. For the calcination of pure  $\text{CaCO}_3$  (which implies 100%  $\text{CaCO}_3$  content),  $X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}}$  varies between 0 and 1. For the calcination of a sorbent that has been carbonated up to the maximum carrying capacity in the previous carbonation–calcination cycle,  $X_{N-1}$ , the value of  $X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}}$  changes from 0 to  $X_{N-1}$ .

According to Figure 5, calcination rates [slopes of  $d(X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}})/dt$  for  $(X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}}) < X_{N-1}$ ] are constant with different cycle numbers for a given calcination temperature and  $\text{CO}_2$  concentration in the gas phase. However, to facilitate the interpretation of the experimental results with a definition of conversion independent of the cycle number,  $\text{CaCO}_3$  calcined on every cycle has been normalized with the maximum carbonate content achievable in the previous cycle as follows:

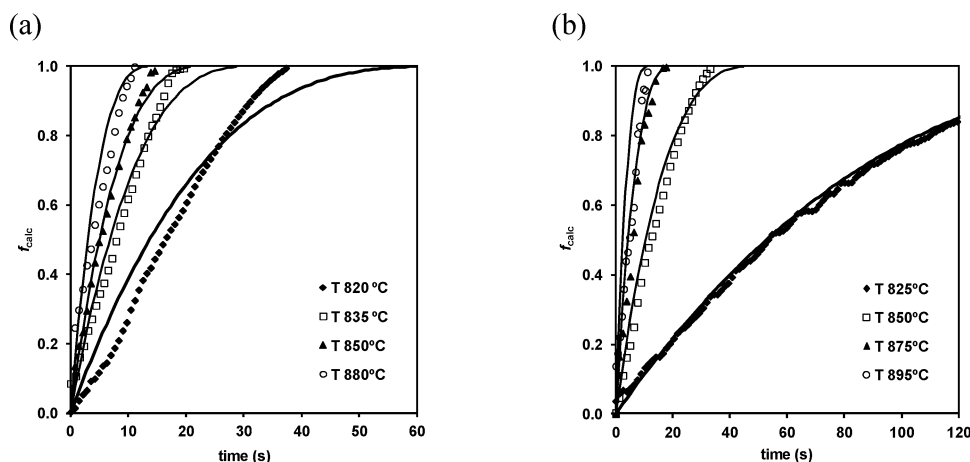
$$f_{\text{calc}} = \frac{\text{moles of CaCO}_3 \text{ calcined}}{\text{moles of CaO} \times X_{N-1}} = \frac{(X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}})}{X_{\text{carb}}} \quad (1)$$

In this way,  $f_{\text{calc}}$  ranges on every cycle from 0 to 1. The evolution of  $X_{N-1}$  (or  $X_N$ ) with  $N$  has been widely studied, and it has been found that it can be described according to eq 2 for a variety of limestones and reaction conditions, with a deactivation constant  $k$  of 0.52 and a sorbent residual molar conversion  $X_r$  of 0.075.<sup>27</sup>

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

$$k = 0.52, X_r = 0.075 \quad (T_{\text{calc}} < 950 \text{ °C}, t_{\text{calc}} < 20 \text{ min}) \quad (2)$$

Figure 6 represents the normalization of the experimental conversion data for the conversion curves included in panels a and b of Figure 5.



**Figure 7.** Effect of the temperature on  $f_{\text{calc}}$  versus time for the fifth calcination of limestone B: (a)  $p_{\text{CO}_2}$  of 0 kPa and (b)  $p_{\text{CO}_2}$  of  $\sim 25$  kPa in reaction atmosphere.

The resulting plots can then be fitted to a kinetic model for calcination, embracing the observations reported in previous paragraphs. As indicated above, the materials tested in this work follow during calcination an apparent homogeneous conversion pattern at the particle level. Fang et al.<sup>40</sup> proposed an equation based on the classic grain model by Szekely and Evans<sup>41</sup> to describe the calcination reaction of CaO-based sorbents in CaL applications, which is, in principle, consistent with an homogeneous model at the particle level.

$$\frac{df_{\text{calc}}}{dt} = k_{c,N}(1 - f_{\text{calc}})^{2/3}(C_{\text{eq}} - C_{\text{CO}_2}) \quad (3)$$

In this model, each carbonated particle is assumed to be formed by uniformly sized nonporous spherical grains of  $\text{CaCO}_3$  and CaO that calcine following a shrinking core model under chemical reaction control (eq 3). A similar expression was also used to fit fast carbonation rates in a previous work,<sup>42</sup> although more elaborate versions of this carbonation model have been published more recently<sup>10</sup> based on RPM (developed by Bathia and Perlmutter<sup>43,44</sup>) to account for slow reaction regimes and transition regimes. We have attempted data fit with eq 3 in this work because of its simplicity and sufficient good quality of the fit for the whole range of calcination curves. Furthermore, it is already known that grain model predictions match those made by the RPM under chemical reaction control and when moderate transport resistances are included for porous particles with typical values of the reaction surface area, total pore length, and porosity.<sup>43,44</sup>

The equilibrium  $\text{CO}_2$  concentration ( $C_{\text{eq}}$ ) has been evaluated from the molar fraction of  $\text{CO}_2$  in the equilibrium,  $f_e$ , using eq 4, where  $T$  is the operation temperature (in kelvin) and  $P$  is the total system pressure (in atmosphere).<sup>45</sup>

$$f_e = \frac{10^{(7.079 - 8308/T)}}{P} \quad (4)$$

To determine the kinetic parameter of the calcination reaction, different experiments, including up to 10 calcination/carbonation cycles each, have been carried out for both limestones, varying the calcination temperature from 820 to 910 °C and reaction atmosphere from 0 to 100 kPa of  $\text{CO}_2$ . The calcination conversion of limestone particles on each cycle  $N$  was calculated from the experimental data on weight changes measured with the TGA analyzer during the reaction according

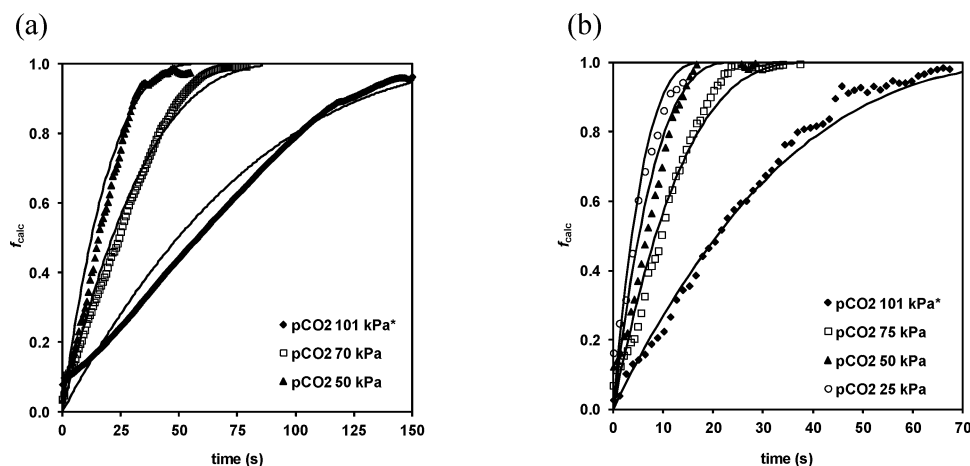
to eq 1, normalized with the maximum carbonate content achievable in the previous cycle. When eqs 1 and 3 are combined, the calcination rate (per mole of Ca) will be given by

$$\begin{aligned} \frac{d(X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}})}{dt} \\ = k_c \left( 1 - \left( \frac{X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}}}{X_{\text{carb}}} \right) \right)^{2/3} (C_{\text{eq}} - C_{\text{CO}_2}) \end{aligned} \quad (5)$$

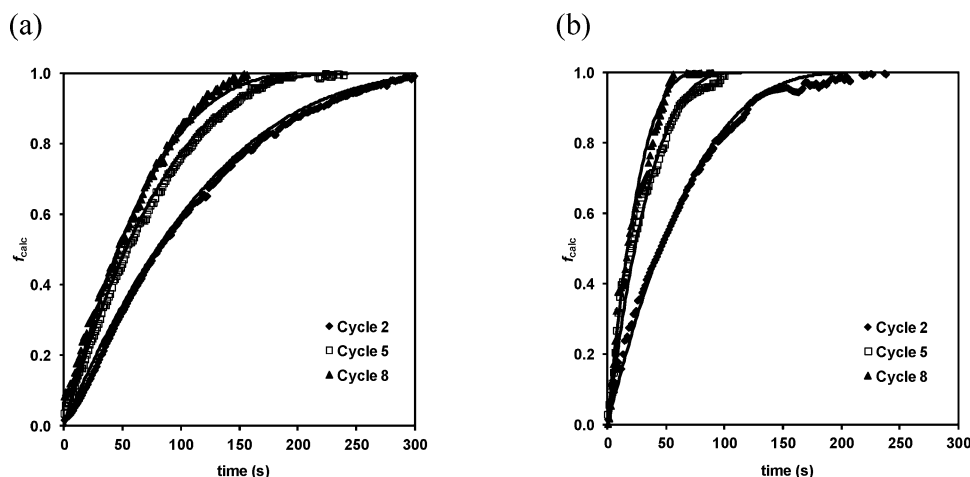
A fitting exercise has been carried out to determine the kinetic constant of the calcination reaction  $k_c$  using experimental results obtained in the TGA setup described in the Experimental Section. The kinetic constant was determined in each cycle from the conversion curves at different calcination temperatures. An Arrhenius representation was plotted for the individual values of  $k_c$  obtained, and a pre-exponential factor,  $k_{c0}$  ( $\text{m}^3 \text{kmol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), and activation energy,  $E_{\text{ac}}$  (kJ/mol), were determined from the ordinate in the origin and the slope, respectively, according to eq 6.

$$k_c = k_{c0} \exp\left(\frac{-E_{\text{ac}}}{RT}\right) \quad (6)$$

The values of  $k_{c0}$  and  $E_{\text{ac}}$  have been included in Table 1 for both limestones. Activation energies obtained over the temperature range of 820–910 °C for limestone A (112.4 kJ/mol) and limestone B (91.7 kJ/mol) are similar as expected because both limestones had a similar internal structure and pore size evolution pattern. These activation energies are somehow in the lower range of those reported in the literature, between 110 and 210 kJ/mol,<sup>32–35,46</sup> obtained for temperatures in the range of 600–900 °C. However, they are in close agreement with values obtained by García-Calvo et al.<sup>47</sup> and Romero-Salvador et al.,<sup>48</sup> who reported activation energies for calcite decomposition of around 109 kJ/mol and stated that this low value was due to the presence of impurities and/or physical processes, such as sintering. The limestones tested in this work present at least 4 wt % impurities, that could act as the catalyst and result in slightly low activation energies. The fact that limestone B presents a higher amount of impurities than limestone A could also explain its lower activation energy with respect to the other limestone. However, it is beyond the



**Figure 8.** Effect of the CO<sub>2</sub> partial pressure on  $f_{\text{calc}}$  versus time at temperature around 890 °C (\* in the series at 101 kPa of CO<sub>2</sub> partial pressure, the temperature had to be increased to 905 °C because of equilibrium restrictions): (a) second calcination for limestone A and (b) fifth calcination for limestone B.



**Figure 9.** Experimental conversion curves and those predicted by the model for limestone B for CO<sub>2</sub> partial pressures close to equilibrium: (a)  $f_e - f_{\text{CO}_2}$  of  $\sim 0.05$  at 825 °C and (b)  $f_e - f_{\text{CO}_2}$  of  $\sim 0.08$  at 885 °C.

scope of this work to explain in more detail the source of these variations in apparent activation energies, because from a practical point of view, it is sufficient to have for each limestone a suitable set of the pre-exponential factor and activation energy for eq 5.

Figure 7 shows the effect of the calcination temperature on the reaction rate for limestone B during the fifth calcination in the absence of CO<sub>2</sub> (Figure 7a) and in the presence of 25 kPa of CO<sub>2</sub> (Figure 7b). As expected, this figure shows how an increasing calcination temperature results in a higher reaction rate and also how the presence of CO<sub>2</sub> reduces the reaction rate for a given temperature. CO<sub>2</sub> partial pressures close to those given by the equilibrium (eq 4) result in a dramatic reduction in the reaction rate. This is the case of the calcination temperature at 825 °C under 25 kPa of CO<sub>2</sub> partial pressure in the reaction atmosphere that lead to a complete calcination time well above 2 min.

With respect to the dependence of the calcination reaction upon the presence of CO<sub>2</sub>, the right-hand side term ( $C_{\text{eq}} - C_{\text{CO}_2}$ ) in eq 3 or 5 has been successfully used in the past by several authors.<sup>31,35,49,50</sup> Figure 8 shows the effect of the CO<sub>2</sub> partial pressure on calcination rates for a given temperature (890 °C, in this case) and for both limestones. Figure 8a

represents the calcination conversion of cycle number 2 for limestone A. Figure 8b represents the calcination conversion of cycle number 5 for limestone B.

The model also presents good agreement between prediction and experimental data under calcination conditions close to equilibrium, as seen in Figure 9. The difference between the molar fraction of CO<sub>2</sub> given by the equilibrium composition ( $f_e$ ) and CO<sub>2</sub> in the reaction atmosphere ( $f_{\text{CO}_2}$ ) has been varied between 0.05 and 0.08 for limestone B for two different temperatures. This is an indirect validation of the accuracy of the equation by Baker<sup>45</sup> (eq 4) for the equilibrium in this temperature range and the accuracy of the experimental setup [sample temperatures in the thermogravimetry (TG) plate and gas composition].

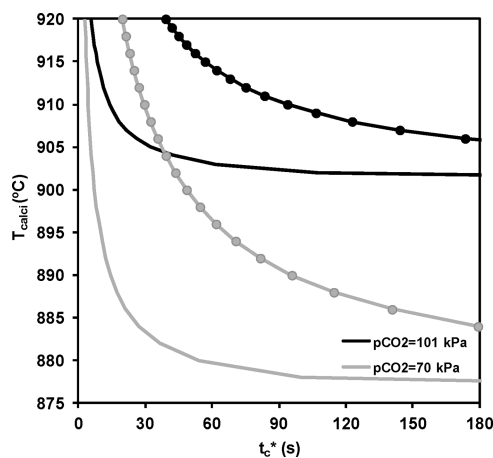
Despite its simplicity, the model predictions represented in Figures 6–9 by solid lines reproduce with reasonable accuracy all of the experimental data presented in this work. The model proposed is able to predict the calcination conversion of the sorbent in a range of conditions of interest for the CaL process and different calcination/carbonation cycles. Furthermore, the integration of eq 5 provides an expression for evaluating the full calcination time ( $t^*$ ) needed to achieve complete calcination of CaCO<sub>3</sub> (or what is the same, to achieve 0% CaCO<sub>3</sub> content)



for particles of any  $\text{CaCO}_3$  content  $X_{\text{carb}}$  that yields

$$t_c^* = \frac{3X_{\text{carb}}}{k_c(C_{\text{eq}} - C_{\text{CO}_2})} \quad (7)$$

Figure 10 represents this full calcination time,  $t_c^*$ , for some illustrative examples using the limestone A kinetic data. As seen



**Figure 10.** Full calcination time ( $t_c^*$ ) for different calcination temperatures for limestone A under two different  $\text{CO}_2$  partial pressures. Continuous lines represent a solid with a  $\text{CaCO}_3$  content of 15%, and lines with symbols represent a 100%  $\text{CaCO}_3$  content.

with the lines with symbols, calcination of pure limestone would require a substantial reaction time and/or higher temperatures of calcination for a given ambient partial pressure of  $\text{CO}_2$  and temperature. However, the calcination of typical solids from the carbonator (with a molar carbonate content of 15% in the example of this figure) requires much lower calcination times. This may have important positive implications for the CaL system. As discussed in the Introduction, the calcination temperature has a great influence on the energy requirements of the CaL system and, therefore, the economics. It is observed from Figure 10 that even temperatures below 900 °C are clearly enough for achieving complete calcination under  $\text{CO}_2$  concentrations typical of the CaL calcination environment at residence times typical in the CFB calciner. Therefore, lower temperatures than expected in previous simulation publications<sup>4,5,12–14,24–26,51</sup> could be considered. Coal and oxygen consumption could be optimized,  $\text{SO}_2$  capture in the calciner becomes closer to the optimum conditions, and a wider variety of fuels (ash softening issues) can be used in the calciner at lower calcination temperatures.

#### 4. CONCLUSION

Calcination kinetics of two different limestones that have experienced repetitive calcination/carbonation cycles have been determined in a TGA. It has been experimentally observed that the calcination reaction is chemically controlled because internal mass-transfer resistance is negligible up to 300  $\mu\text{m}$  particle size, even in the presence of  $\text{CO}_2$  in the reaction atmosphere. In this way, the calcination reaction (expressed per moles of initial CaO) depends upon the calcination temperature and  $\text{CO}_2$  partial pressure, whereas the  $\text{CaCO}_3$  content and/or particle lifetime do not affect the reaction rate. The calcination reaction in multi-calcination/carbonation cycles has been described with a reaction model based on a grain model

that considers a particle formed by grains that follow a shrinking core model under chemical reaction control, and the kinetic constant of the reaction has been determined. The model proposed is able to predict the calcination conversion of the sorbent at calcination conditions of interest for the CaL and should contribute to its scaling up.

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

\*E-mail: imartinez@icb.csic.es.

#### ■ ACKNOWLEDGMENTS

This work is partially supported by the European Commission under the 7th Framework Programme (CaOling Project). Financial support for I. Martínez during her Ph.D. studies is provided by the FPU Programme of the Spanish Ministry of Research and Innovation.

#### ■ NOMENCLATURE

$C_{\text{CO}_2}$  = concentration of  $\text{CO}_2$  in the gas phase ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )

$C_{\text{eq}}$  = equilibrium concentration of  $\text{CO}_2$  in the gas phase ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )

$E_{\text{ac}}$  = activation energy of the kinetic constant of  $\text{CaCO}_3$  calcination ( $\text{kJ}/\text{mol}$ )

$f_{\text{calc}}$  = fraction of  $\text{CaCO}_3$  calcined to CaO and  $\text{CO}_2$  in the calcination reaction with reference to the moles of  $\text{CaCO}_3$  coming from former carbonation (varying from 0 to 1 in every cycle)

$f_{\text{CO}_2}$  = molar fraction of  $\text{CO}_2$  in the gas phase

$f_e$  = molar fraction of  $\text{CO}_2$  in equilibrium (according to Baker<sup>45</sup>)

$k$  = deactivation constant of CaO

$k_c$  = kinetic constant of  $\text{CaCO}_3$  calcination ( $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

$k_{c0}$  = pre-exponential factor of the kinetic constant of  $\text{CaCO}_3$  calcination ( $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

$N$  = number of calcination/carbonation cycles

$P$  = pressure

$p_{\text{CO}_2}$  =  $\text{CO}_2$  partial pressure

$R$  = ideal gas constant ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$T$  = temperature

$t_c^*$  = time needed to achieve full calcination for a particle of any  $\text{CaCO}_3$  content (s)

$X_{\text{calc}}$  =  $\text{CaCO}_3$  content exiting the calciner (mol of  $\text{CaCO}_3$ /mol of Ca)

$X_{\text{carb}}$  =  $\text{CaCO}_3$  content entering the calciner (mol of  $\text{CaCO}_3$ /mol of Ca)

$X_r$  = residual conversion of CaO after many hundreds of cycles

#### ■ REFERENCES

- (1) Harrison, D. P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 6486–6501.
- (2) Anthony, E. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 1747–1754.
- (3) Dean, C. C.; Blamey, J.; Florin, N. H.; Al-Jeboori, M. J.; Fennell, P. S. *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, *89*, 836–855.
- (4) Shimizu, T.; Hiram, T.; Hosoda, H.; Kitani, K.; Inagaki, M.; Tejima, K. *Trans. Inst. Chem. Eng.* **1999**, *77* (Part A), 62–68.
- (5) Martínez, I.; Murillo, R.; Grasa, G.; Rodríguez, N.; Abanades, J. C. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 498–504.
- (6) Grasa, G.; Abanades, J. C. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 619–626.
- (7) Bouquet, E.; Leyssens, G.; Schönnenbeck, C.; Gilot, P. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64*, 2136–2146.
- (8) Sun, P.; Grace, J. R.; Lim, J.; Anthony, E. J. *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 57–70.

- (9) Fang, F.; Li, Z. S.; Cai, N. S. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 207–216.
- (10) Grasa, G.; Murillo, R.; Alonso, M.; Abanades, J. C. *AIChE J.* **2009**, *55* (5), 1246–1255.
- (11) Alonso, M.; Rodríguez, N.; Grasa, G.; Abanades, J. C. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64*, 883–891.
- (12) Lasheras, A.; Ströhle, J.; Galloy, A.; Epple, B. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 686–693.
- (13) Romano, M. *Energy Procedia* **2009**, *1*, 1099–1106.
- (14) Martínez, I.; Murillo, R.; Grasa, G.; Abanades, J. C. *AIChE J.* **2011**, *57* (9), 2599–2607.
- (15) Abanades, J. C.; Anthony, E. J.; Lu, D. Y.; Salvador, C.; Álvarez, D. *AIChE J.* **2004**, *50* (7), 1614–1622.
- (16) Lu, D. Y.; Hughes, R. W.; Anthony, E. J. *Fuel Process. Technol.* **2008**, *89*, 1386–1395.
- (17) Charitos, A.; Hawthorne, C.; Bidwe, A. R.; Sivalingman, S.; Schuster, A.; Spliethiff, H.; Scheffknecht, G. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2010**, *4*, 776–784.
- (18) Alonso, M.; Rodríguez, N.; González, B.; Grasa, G.; Murillo, R.; Abanades, J. C. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2010**, *4*, 167–173.
- (19) Rodríguez, N.; Alonso, M.; Abanades, J. C. *AIChE J.* **2011**, *57* (5), 1356–1366.
- (20) Charitos, A.; Rodríguez, N.; Hawthorne, C.; Alonso, M.; Zieba, M.; Arias, B.; Kopanakis, G.; Scheffknecht, G.; Abanades, J. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 9685–9695.
- (21) Hawthorne, C.; Dieter, H.; Bidwe, A.; Schuster, A.; Scheffknecht, G.; Unterberger, S.; Käß, M. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 441–448.
- (22) Sánchez-Biezma, A.; Ballesteros, J. C.; Díaz, L.; de Zárraga, E.; Álvarez, F. J.; López, J.; Arias, B.; Grasa, G.; Abanades, J. C. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 852–859.
- (23) Romeo, L. M.; Abanades, J. C.; Escosa, J. M.; Paño, J.; Giménez, A.; Sánchez-Biezma, A.; Ballesteros, J. C. *Energy Convers. Manage.* **2008**, *49*, 2809–2814.
- (24) Ströhle, J.; Galloy, A.; Epple, B. *Energy Procedia* **2009**, *1*, 1313–1320.
- (25) Hawthorne, C.; Trossmann, M.; Galindo Cifre, P.; Schuster, A.; Scheffknecht, G. *Energy Procedia* **2009**, *1*, 1387–1394.
- (26) Rodríguez, N.; Alonso, M.; Grasa, G.; Abanades, J. C. *Chem. Eng. J.* **2008**, *138*, 148–154.
- (27) Grasa, G.; Abanades, J. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 8846–8851.
- (28) González, B.; Grasa, G. S.; Alonso, M.; Abanades, J. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 9256–9262.
- (29) Anthony, E. J.; Granatstein, D. L. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2001**, *27*, 215–236.
- (30) Beruto, D.; Searcy, A. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1974**, *70*, 2145–2153.
- (31) Hu, N.; Scaroni, A. W. *Fuel* **1996**, *75* (2), 177–186.
- (32) Borgwardt, R. H. *AIChE J.* **1985**, *31* (1), 103–111.
- (33) García-Labiano, F.; Abad, A.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Adánez, J. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 2381–2393.
- (34) Dennis, J. S.; Hayhurst, A. N. *Chem. Eng. Sci.* **1987**, *42* (10), 2361–2372.
- (35) Rao, T. R.; Gunn, D. J.; Bowen, J. H. *Chem. Eng. Res. Des.* **1989**, *67*, 38–47.
- (36) L'vov, B. V.; Polzik, L. K.; Ugolkov, V. L. *Thermochim. Acta* **2002**, *390*, 5–19.
- (37) Alvarez, D.; Abanades, J. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5608–5615.
- (38) González, B.; Alonso, M.; Abanades, J. C. *Fuel* **2010**, *89*, 2918–2924.
- (39) Khinast, J.; Krammer, G. F.; Brunner, Ch.; Staudinger, G. *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51* (4), 623–634.
- (40) Fang, F.; Li, Z. S.; Cai, N. S. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 207–216.
- (41) Szekely, J.; Evans, J. W. *Chem. Eng. Sci.* **1970**, *25*, 1091–1107.
- (42) Grasa, G.; Abanades, J. C.; Alonso, M.; González, B. *Chem. Eng. J.* **2008**, *137*, 561–567.
- (43) Bathia, S. K.; Perlmutter, D. D. *AIChE J.* **1980**, *26* (3), 379–386.
- (44) Bathia, S. K.; Perlmutter, D. D. *AIChE J.* **1981**, *27* (2), 247–254.
- (45) Baker, R. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **1973**, *23*, 733–742.
- (46) Gallagher, P. K.; Johnson, D. W. *Thermochim. Acta* **1973**, *6*, 67–83.
- (47) García-Calvo, E.; Arranz, M. A.; Letón, P. *Thermochim. Acta* **1990**, *170*, 7–11.
- (48) Romero-Salvador, A.; García-Calvo, E.; Benitez Aparicio, C. *Thermochim. Acta* **1989**, *143*, 339–345.
- (49) Silcox, G. D.; Kramlich, J. C.; Pershing, D. W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 155–160.
- (50) Fuertes, A. B.; Marbán, G.; Rubiera, F. *Chem. Eng. Res. Des.* **1993**, *71* (A), 421–428.
- (51) Yongping, Y.; Rongrong, Z.; Liqiang, D.; Kavosh, M.; Patchigolla, K.; Oakey, J. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2010**, *4*, 603–612.



#### 7.4. Publicación IV



#### Publicación IV.

Modelling the continuous calcination of  
 $\text{CaCO}_3$  in a Ca-looping system.  
Chemical Engineering Journal, 2013,  
215-216, 174-181



Durante el proceso de revisión de las pruebas de imprenta de este artículo hubo una confusión con la figura 1 que aparece en el artículo, que únicamente hace referencia a los balances de CO<sub>2</sub> asociados al proceso de carbonatación/calcinación. La figura 1 que se corresponde con la descripción dada en el artículo es la que se incluye a continuación, y es la que debe de utilizarse para comprender la descripción en función del contenido en carbono del combustible ( $F_{C,fuel}$ ), el CO<sub>2</sub> recirculado en el calcinador ( $F_{CO_2,rec}$ ) y el CO<sub>2</sub> a la salida del calcinador proveniente de la combustión del combustible ( $F_{CO_2,fuel}$ ). No obstante, es importante destacar que la confusión en la figura 1 no afecta al planteamiento de los balances de materia y ecuaciones del artículo ni a los resultados obtenidos, que únicamente contemplan el CO<sub>2</sub> asociado al proceso de carbonatación/calcinación.

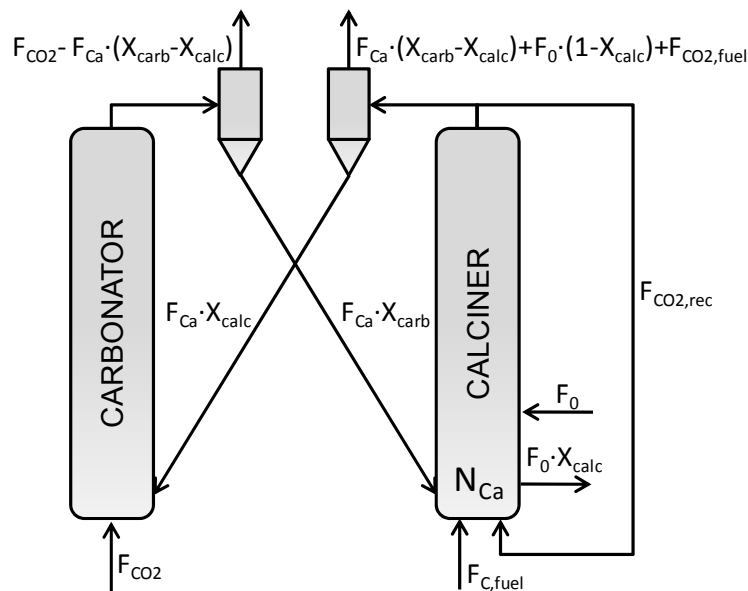


Figure 1. Scheme of the CaL process focused on mass balances





## Modelling the continuous calcination of $\text{CaCO}_3$ in a Ca-looping system

I. Martínez<sup>a,\*</sup>, G. Grasa<sup>a</sup>, R. Murillo<sup>a</sup>, B. Arias<sup>b</sup>, J.C. Abanades<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Carboquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

<sup>b</sup> Instituto Nacional del Carbón, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

### H I G H L I G H T S

- ▶ New model of a calciner reactor to regenerate the  $\text{CO}_2$  sorbent in Calcium Looping system.
- ▶ Particle calcination reaction model included.
- ▶ Effects of main operating parameters on calcination efficiency assessed.
- ▶ Simplified methodology for preliminary fast calculation described.
- ▶ Determination of possible operational window for the calciner unit.

### A R T I C L E I N F O

#### Article history:

Received 3 February 2012

Received in revised form 27 September 2012

Accepted 30 September 2012

Available online 10 November 2012

#### Keywords:

Energy  
Environment  
Reactor design  
Mathematical modelling  
 $\text{CO}_2$  capture  
Calcination

### A B S T R A C T

The Ca-Looping (CaL) process for  $\text{CO}_2$  post-combustion capture is a promising technology that has received lot of attention concerning both experimental and modelling aspects in recent years. In this work, a calciner reactor model based on simple fluid-dynamic assumptions and including calcination kinetics is proposed. The main objective of the reactor model is to evaluate the  $\text{CaCO}_3$  content leaving the calciner or, in other words, the calciner efficiency defined as the fraction of  $\text{CaCO}_3$  calcined in the reactor, as a function of calciner operating conditions such as solid inventory, calciner temperature, solid circulation rate or fresh sorbent make-up flow. Different analysis have been carried out to determine a feasible operating window of the reactor where high calciner efficiencies are achieved at relatively low temperatures and reasonable solid residence times in the calciner. The results obtained show that typical solid inventories in a range of 8000–12,000 mol of  $\text{Ca}/\text{m}^2$  and temperatures of 1173–1183 K, will result into such calciner efficiencies well over 95%. These results reinforce the CaL system application at a large scale for  $\text{CO}_2$  capture and make the model as a valuable tool for interpreting future experimental results obtained from pilot-scale CaL facilities.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

$\text{CO}_2$  capture and storage (CCS) technologies have a great potential to contribute for stabilization of greenhouse gases concentration in the atmosphere in the mid to long term [1]. Their application is likely focused on large point sources of  $\text{CO}_2$  like power plants or, to a lesser extent, large industrial processes such as cement plants or refineries. Considering the recent increases in coal consumption among the power generation sector, and the immediate projections for coal use as primary energy source in the coming years [2], the need of application of CCS technologies will be reinforced.

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [imartinez@icb.csic.es](mailto:imartinez@icb.csic.es) (I. Martínez), [gga@icb.csic.es](mailto:gga@icb.csic.es) (G. Grasa), [ramon.murillo@csic.es](mailto:ramon.murillo@csic.es) (R. Murillo), [borja@incar.csic.es](mailto:borja@incar.csic.es) (B. Arias), [abanades@incar.csic.es](mailto:abanades@incar.csic.es) (J.C. Abanades).

Among the different families of  $\text{CO}_2$  capture technologies, this work is focused on Calcium Looping (CaL) post-combustion process that is rapidly developing from a concept paper to large pilot testing in recent years [3], particularly under the EU funded CaOling project ([www.caoling.eu](http://www.caoling.eu)). The CaL system was first proposed by Shimizu et al. [4] and involves the separation of  $\text{CO}_2$  using the reversible carbonation reaction of  $\text{CaO}$  and the calcination of  $\text{CaCO}_3$  to regenerate the sorbent. Regarding to the large flow of flue gas treated in a CaL system that needs to be put into contact with  $\text{CaO}$ , a typical configuration for this process would consist of two interconnected circulating fluidized beds (CFB), calciner and carbonator, operating under atmospheric pressure (see Fig. 1). Flue gases leaving the boiler of an existing power plant are fed into the carbonation unit, operating at temperatures between 873 K and 973 K, where the  $\text{CO}_2$  reacts with the  $\text{CaO}$  coming from the calciner to form  $\text{CaCO}_3$ . Solids from carbonator are sent back to the calcination unit where  $\text{CaCO}_3$  is calcined to form  $\text{CaO}$ , which is recirculated again to the carbonator, and  $\text{CO}_2$  as a concentrated



**Nomenclature**

|                                |  |                               |  |
|--------------------------------|--|-------------------------------|--|
| $C_{\text{CO}_2}$              | $\text{CO}_2$ concentration in the gas phase ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )   | $F_{\text{CO}_2, \text{rec}}$ | molar flow of $\text{CO}_2$ recirculated in the calciner ( $\text{mol}/\text{s}$ )   |
| $C_{\text{eq}}$                | $\text{CO}_2$ concentration in the gas phase in the equilibrium ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )  | $f_e$                         | molar fraction of $\text{CO}_2$ in the equilibrium between $\text{CaO}$ and $\text{CaCO}_3$ in the calciner operating conditions |
| $E_a$                          | activation energy of kinetic constant for $\text{CaCO}_3$ calcination ( $\text{kJ}/\text{mol}$ )                                   | $k_c$                         | kinetic constant of $\text{CaCO}_3$ calcination ( $\text{m}^3/\text{mol s}$ )  |
| $E_{\text{calc}}$              | calciner efficiency  | $k_{c,0}$                     | pre-exponential factor of kinetic constant of $\text{CaCO}_3$ calcination ( $\text{m}^3/\text{mol s}$ )                          |
| $F_0$                          | molar flow of fresh sorbent added in the calciner to the CaL system ( $\text{mol}/\text{s}$ )                                      | $N_{\text{Ca}}$               | solid inventory of Ca in the calciner ( $\text{mol}/\text{m}^2$ )  |
| $f_a$                          | fraction of particles in the calciner with a residence time lower than $t_c^*$   | $r_{\text{calc}}$             | calcination rate of $\text{CaCO}_3$ particles in the solid bed ( $\text{s}^{-1}$ )   |
| $F_{\text{Ca}}$                | molar flow of Ca flowing between carbonator and calciner in the CaL system ( $\text{mol}/\text{s}$ )                               | $t_c^*$                       | time needed for full calcination of particles in the calciner operating conditions (s)   |
| $F_{\text{C, fuel}}$           | molar flow of C entering in the calciner with the fuel ( $\text{mol}/\text{s}$ )   | $T_{\text{calc}}$             | temperature in the calciner (K)  |
| $f_{\text{CO}_2}$              | average molar fraction of $\text{CO}_2$ in the gas phase in the calciner   | $X_{\text{ave}}$              | maximum average conversion of solids in the carbonator   |
| $F_{\text{CO}_2}$              | molar flow of $\text{CO}_2$ entering into the carbonator with the flue gas from the existing power plant ( $\text{mol}/\text{s}$ ) | $X_{\text{calc}}$             | $\text{CaCO}_3$ content in the solids leaving the calciner ( $\text{mol CaCO}_3/\text{mol Ca}$ )                                 |
| $F_{\text{CO}_2, \text{calc}}$ | molar flow of $\text{CO}_2$ exiting the calciner coming from $\text{CaCO}_3$ calcination ( $\text{mol}/\text{s}$ )                 | $X_{\text{carb}}$             | $\text{CaCO}_3$ content in the solids leaving the carbonator ( $\text{mol CaCO}_3/\text{mol Ca}$ )                               |
| $F_{\text{CO}_2, \text{fuel}}$ | molar flow of $\text{CO}_2$ exiting the calciner coming from the fuel burnt ( $\text{mol}/\text{s}$ )                              |                               |  |
|                                |  | <b>Greek letters</b>          |  |
|                                |  | $\tau$                        | residence time of solids in the calciner (s)   |
|                                |  | $\tau_{\text{active}}$        | active space time in the calciner (s)  |

gas stream suitable for compression and storage. Since a concentrated  $\text{CO}_2$  stream is aimed at the exit of the calciner, the equilibrium of  $\text{CO}_2$  on  $\text{CaO}$  (close to 1173 K for pure  $\text{CO}_2$  at atmospheric pressure) requires operation at high temperature during calcination. Due to the heating up of the solids coming from carbonator to calciner temperature and to the endothermic calcination reaction, there is a great amount of energy required in the calciner that represents between 35% and 50% of the total energy introduced in the CaL system [5]. Oxy-combustion of coal can be used to supply the energy needed in the calciner [4], although higher efficiency configurations (that do not require a pure  $\text{O}_2$  stream) have also been proposed [6,7]. Moreover, some recent patents propose reducing the consumption of  $\text{O}_2$  in the calciner by heating the solids leaving the carbonator thanks to indirect heat exchangers fed

with the heat recovered from the solids and gas streams exiting the calciner [8]. More advanced designs propose eliminating the need of a pure  $\text{O}_2$  stream by integrating the CaL with a new chemical loop in order to use the exothermic reduction of  $\text{CuO}$  with a fuel gas as the heat supply to regenerate the sorbent in the calciner [9,10].

The existence of high quality energy streams leaving the CaL system at high temperature allows for an effective energy recovery and integration into a steam cycle to generate power [4,11–17]. As a result of this energy integration, and despite of the energy consumption from the Air Separation Unit (ASU) and the  $\text{CO}_2$  compressor, energy penalties associated to CaL system are lower than those coming from existing technologies like amine-based systems. This fact, together with the inherent advantages linked to this capture technology such as the possible synergy with cement industry or the inherent  $\text{SO}_2$  capture, is leading to a fast development of the CaL as a potential technology for  $\text{CO}_2$  capture [18].

In recent years, important steps in demonstrating the viability of the CaL technology have been taking place by testing experimentally the viability of using a bed of  $\text{CaO}$  as  $\text{CO}_2$  absorber in a CaL system. Capture efficiencies ranging from 70% to 97% have been achieved in different test facilities at lab-scale from 10 to 30  $\text{kW}_{\text{th}}$  [19–24]. Initial results have been also reported from a 1  $\text{MW}_{\text{th}}$  pilot plant operating in batch mode in Germany [25] and the outcome from detailed experimental programme in a 1.7  $\text{MW}_{\text{th}}$  test facility, particularly devoted for CaL research, is expected in the near future [3].

There have been several approaches to the development of carbonator reactor models integrated into a CaL system. Shimizu et al. [4] and later Abanades et al. [19] used the bubbling bed model proposed by Kunii and Levenspiel [26] to predict the  $\text{CO}_2$  captured in an bubbling bed absorber consisted of  $\text{CaO}$  particles. However, CFB carbonator reactors are the natural choice for large scale systems when attending to the huge flow of gases expected to enter the carbonator if operating at atmospheric pressure. First approaches to the modelling of a CFB reactor acting as carbonator came from Hawthorne et al. [27] and Alonso et al. [28]. Predictions of these models showed that high capture efficiencies above 80%

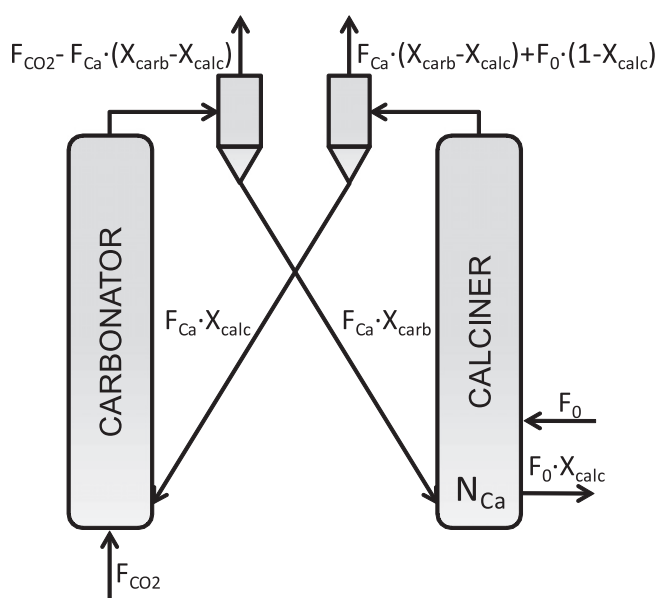


Fig. 1. Scheme of the CaL process focused on  $\text{CO}_2$  mass balances.

are feasible under reasonable operating conditions (solid inventory, solid circulation rate, temperature, sorbent performance). A simpler version of the model proposed by Alonso et al. [28] was used to analyse the experimental results shown in [23] where modest solid inventories and solid circulation rates yielded high capture efficiencies in a 30 kW<sub>th</sub> pilot facility. More sophisticated carbonator models have been recently published by taking into account hydro-dynamics of the fluidized bed [29,30]. Lasheras et al. [29] proposed a 1D carbonator model based on the model for fast fluidized CFB reactors by Kunii and Levenspiel [31], and determined that solid inventory and solid circulation between reactors are the most influencing parameters on capture efficiency. Romano [30] went into further detail of the fluid dynamics and the kinetic model, including the effects of coal ash and sulphur species, and stated this model as a valuable tool for optimisation of operating conditions, especially those parameters associated to the CaO-based sorbent behaviour that strongly influence system performance.

Despite the increasing amount of published papers concerning carbonator performance, there is a lack of attention to the calciner reactor coupled to the carbonator in the CaL system. The oxy-fired CFB combustion technology required for the calciner is considered as an enabling technology for CaL, with its own developing path as a major oxy-fuel combustion capture technology for power generation [32]. However, the performance of this reactor is quite important in the CaL concept of Fig. 1 as it determines not only the fraction of CaCO<sub>3</sub> regenerated, and so the amount of CaO newly formed that will react with further CO<sub>2</sub> in the carbonator, but also the degree of sorbent deactivation that will affect sorbent CO<sub>2</sub> carrying capacity. In large scale CaL systems, there will be a trade-off between achieving the lowest CaCO<sub>3</sub> content in the solids leaving the calciner (that is equivalent to achieve full calcination of the CaCO<sub>3</sub>) and the requirements of high temperatures and/or low CO<sub>2</sub> partial pressures to achieve this aim [24]. In published works on thermal integration of CaL system, the calciner has been usually considered as an oxy-fired combustor operating at sufficiently high temperature to achieve complete calcination of CaCO<sub>3</sub>. However, from a calciner performance point of view, there are great challenges derived from the need of supplying a great amount of energy to the calciner and the demanding conditions required to achieve a high calcination conversion at a concentrated CO<sub>2</sub> atmosphere. In principle, temperature in the calciner should be as high as necessary to assure a low content of CaCO<sub>3</sub> in the solids leaving the calciner. However, it is also known that a substantial contribution to the heat demand in the calciner is associated to the heating of the inert solids flowing from carbonator to calciner [5], and therefore, the energy consumption in the calciner will be higher as temperature in the calciner increases. Also the heating of the recirculation of CO<sub>2</sub> (at lower temperature than the operating temperature in the calciner) to control the temperature in the calciner reactor, will contribute to increase the energy demand of the calciner reactor. Moreover, there are further reasons to seek for low calcination temperatures as sorbent deactivation and ash issues tend to increase drastically beyond 1223 K [33,34]. Design temperature in the calciner will be a trade-off between the previous factors, forcing to operate at low calcination temperatures, and the calcination efficiency that will tend to increase with temperature.

A number of models for CFB combustors have been proposed in the literature including a wide range of assumptions and parameters on hydrodynamic sub-models, and main reacting processes of carbon devolatilisation, volatile and char combustion [35–39]. Several of them include a calcination reaction sub-model to account for the decomposition of limestone particles fed to the combustor to capture SO<sub>2</sub>. Sotudeh-Gharebaagh et al. [40] and Adanez et al. [41] consider that under CFBC conditions calcination of limestone occurs rapidly enough to be considered as instantaneous and complete, whereas the CFBC models proposed by Huilin et al.

[42] and Myöhanen et al. [43] include some basic calcination modelling approaches. Operating conditions of these CFB combustors differ from those required in the calciner of the CaL (related to temperature and CO<sub>2</sub> concentration in the reaction atmosphere), and assumptions made about the instantaneous and complete calcination would be no longer applicable in the calciner unit, which operates at high partial pressures of CO<sub>2</sub>, and requires temperatures as low as possible, close to the equilibrium of CO<sub>2</sub> on CaO (about 1173 K in pure CO<sub>2</sub> at atmospheric pressure). For this reason, the purpose of this work is to fill the gap of knowledge related to calciner performance in CaL systems by developing a first calciner reactor model based on simple fluiddynamic assumptions, and including realistic kinetic description of the calcination reaction. Results from this model, which analyse the performance of this reactor under different operating conditions, will be a helpful tool to define an operational window for this reactor under CaL operation. These results may also be used for facilitating the interpretation of experimental results obtained in future pilot scale test of the CaL technology for post-combustion CO<sub>2</sub> capture.

## 2. Model description

Following the notation and the scheme of Fig. 1, the main objective of the model is to determine the calciner efficiency,  $E_{\text{calc}}$ , which can be understood as the fraction of CaCO<sub>3</sub> calcined in the reactor, defined as:

$$E_{\text{calc}} = \frac{\text{moles of CaCO}_3 \text{ calcined}}{\text{moles of CaCO}_3 \text{ entering the calciner}} = \frac{X_{\text{carb}} - X_{\text{calc}}}{X_{\text{carb}}} \quad (1)$$

where  $X_{\text{carb}}$  and  $X_{\text{calc}}$  represent, respectively, the CaCO<sub>3</sub> content entering and exiting the calciner expressed in mol CaCO<sub>3</sub>/mol Ca according to the definition by Rodríguez et al. [23] and Charitos et al. [24]. In steady-state operation, the CO<sub>2</sub> removed from the flue gas in the carbonator should be released in the calciner to fulfil mass balances. According to Fig. 1, the overall mass balance to the CO<sub>2</sub> in the calciner of the system can be written as:

$$\begin{aligned} (\text{CO}_2 \text{ increased in the gas phase}) \\ &= \text{CO}_2 \text{ released by CaCO}_3 \text{ calcination} \\ &= \text{CaCO}_3 \text{ disappeared from the solid phase} \end{aligned} \quad (2)$$

The first term of Eq. (2) refers to the increment in the CO<sub>2</sub> concentration in the gas phase due to the calcination process only, taking as a reference the characteristic CO<sub>2</sub> concentration of the oxy-CFB combustor without calcination (a typical CO<sub>2</sub> concentration in the reactor will be between 70% and 75%, assuming that coal burnt in the calciner has low ash and moisture content, and a recycle of around 60% of the gas stream exiting the calciner, to have an equivalent O<sub>2</sub> inlet concentration of 25%). This is equivalent to assume that complete fuel combustion occurs instantaneously at the entrance of the calciner. To solve the model, two further assumptions are needed: instantaneous and perfect mixing of the solids in the calciner, and average constant CO<sub>2</sub> concentration in the gas phase along the calciner. The last assumption is reasonable at this level of modelling detail, as the contribution of the CO<sub>2</sub> formed during calcination is relatively minor compared to the CO<sub>2</sub> resulting from the oxy-fired combustion. Complete CaCO<sub>3</sub> calcination represents between 4 and 10 percentage points of the total CO<sub>2</sub> molar fraction of the gas exiting the calciner, and therefore, we assume that the average CO<sub>2</sub> concentration in the gas phase remains almost constant along the riser of the CFB calciner.

Fig. 1 shows the mass balances to the CO<sub>2</sub> in the CaL system. From the notation used, it can be seen that a molar flow of Ca is circulated between reactors ( $F_{\text{Ca}}$  in mol/s) with a CaCO<sub>3</sub> content of  $X_{\text{carb}}$  entering the calciner. To maintain the activity of the sorbent

through the cycles, it is necessary to introduce a fresh sorbent make-up flow ( $F_0$  in mol/s). Both  $F_{Ca}$  and  $F_0$  will determine the maximum average carbonation capacity of the Ca-based sorbent. As a consequence of the fresh sorbent addition into the CaL system, a solid purge needs to be made in the calciner to avoid ash and deactivated CaO being accumulated. The total amount of  $\text{CaCO}_3$  introduced in the calciner to be calcined will come from the solids recirculated from carbonator ( $F_{Ca} \cdot X_{carb}$ ) and the fresh sorbent make-up flow (that in this paper has been considered to be 100% of  $\text{CaCO}_3$ ). Fuel introduced in the calciner to provide energy for calcination generates a molar flow of  $\text{CO}_2$  ( $F_{\text{CO}_2, \text{fuel}}$ ) that comes from the carbon contained in the fuel ( $F_{C, \text{fuel}}$ ). As depicted in Fig. 1, recirculation of  $\text{CO}_2$  is made in the calciner to control the temperature due to fuel oxy-combustion ( $F_{\text{CO}_2, \text{rec}}$ ). Solid residence time of the particles in the calciner ( $\tau$  in seconds) is determined by the inventory of  $N_{Ca}$  moles of Ca in the bed (that is a mixture of CaO and  $\text{CaCO}_3$ ), the solid circulation rate  $F_{Ca}$  and the fresh sorbent make-up flow  $F_0$ . According to the assumptions made in the model, mass balances focus only on the molar flow of  $\text{CO}_2$  generated from  $\text{CaCO}_3$  calcination in the calciner ( $F_{\text{CO}_2, \text{calc}}$ ). In these conditions, the mass balances can be written as follows:

$$(\text{CO}_2 \text{ increased in the gas phase}) = F_{\text{CO}_2, \text{calc}} \quad (3)$$

$$(\text{CO}_2 \text{ released by CaCO}_3 \text{ calcination}) = N_{Ca} \cdot r_{\text{calc}} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} (\text{CaCO}_3 \text{ disappeared from the solid phase}) \\ = (F_{Ca} + F_0) \cdot (\bar{X}_{carb} - X_{calc}) \end{aligned} \quad (5)$$

where  $\bar{X}_{carb}$  is the average  $\text{CaCO}_3$  content of the total molar flow entering the calciner resulting from mixing  $F_{Ca}$  and  $F_0$ . The definition of the calcination rate of the particles in the bed,  $r_{\text{calc}}$ , is based on the results from a previous work [44] that determined the calcination kinetics of partially carbonated particles, after submission to several carbonation–calcination cycles, as a function of temperature and  $\text{CO}_2$  concentration in the gas phase. In that work, it was observed that the calcination rate (expressed as  $d(X_{carb} - X_{calc})/dt$ ) can be described with a grain model according to the following equation:

$$\frac{d(X_{carb} - X_{calc})}{dt} = k_c \cdot \left(1 - \frac{X_{carb} - X_{calc}}{X_{carb}}\right)^{2/3} \cdot (C_{eq} - C_{\text{CO}_2}) \quad (6)$$

Integrating this expression, it is possible to derive the time required to achieve full calcination of  $\text{CaCO}_3$ ,  $t_c^*$ , as:

$$t_c^* = \frac{3 \cdot X_{carb}}{k_c \cdot (C_{eq} - C_{\text{CO}_2})} \quad (7)$$

An important consequence of this experimentally validated calcination model (see Fig. 2 and [44]) is that  $\text{CO}_2$  formation rate by calcination is largely constant, irrespective of the  $\text{CaCO}_3$  content of the particle. Therefore, typical particles leaving the carbonator reactor of the CaL system with modest  $\text{CaCO}_3$  content will tend to calcine in much shorter times than fresh limestone particles entering the calciner from  $F_0$ . As depicted in Fig. 2, the full calcination time,  $t_c^*$ , decreases with decreasing  $\text{CaCO}_3$  content. To avoid the need of a distribution of  $t_c^*$  as function of the  $\text{CaCO}_3$  content of individual particles, and given that the majority of the particles will present a  $\text{CaCO}_3$  content close to  $X_{carb}$  (due to the low ratio  $F_0/F_{Ca}$  typical of operation in CaL systems), the average  $\text{CaCO}_3$  content in the particles of the bed  $\bar{X}_{carb}$ , calculated as described above, will be used to estimate the average calcination rate of particles in the reactor model.

In these conditions, the calcination reaction model at particle level, which can be applied to all particles present in the calciner reactor at any time, could be expressed according to this equation:

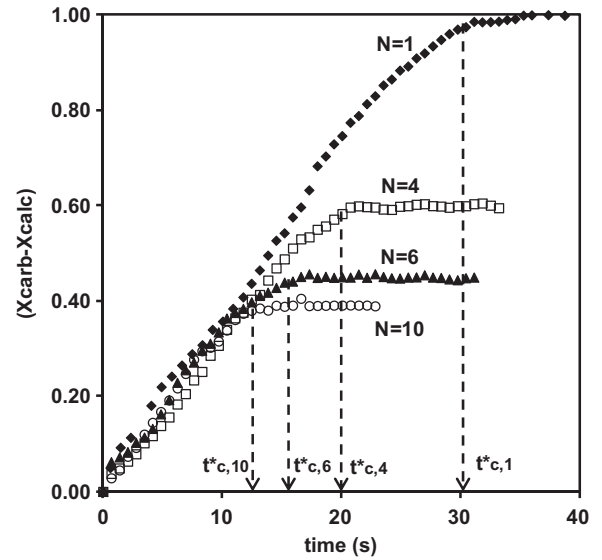


Fig. 2. Experimental  $\text{CO}_2$  formation rate during calcination reaction (expressed as  $d(X_{carb} - X_{calc})/dt$ ) for different number of cycles, at 1163 K and 50 kPa of  $\text{CO}_2$  partial pressure (see also Ref. [44]).

$$r_{\text{calc}} = \begin{cases} \frac{\bar{X}_{carb}}{t_c^*} = \frac{k_c \cdot (C_{eq} - C_{\text{CO}_2})}{3} & \text{for } t < t_c^* \\ 0 & \text{for } t \geq t_c^* \end{cases} \quad (8)$$

where particles with a residence time higher than  $t_c^*$  will be fully calcined, and therefore their reaction rate will be zero ( $r_{\text{calc}} = 0$ ), and particles with a residence time lower than  $t_c^*$  are approaching their maximum calcination conversion at a constant reaction rate that depends only on temperature and  $\text{CO}_2$  partial pressure. Since the fluidized bed calciner is assumed as a perfect mixed model for the solid phase, the fraction of particles with a residence time lower than  $t_c^*$  is defined as:

$$f_a = 1 - \exp(-t_c^*/\tau) \quad (9)$$

where  $\tau$  is the average particle residence time in the calciner that can be evaluated as:

$$\tau = \frac{N_{Ca}}{F_{Ca} + F_0} \quad (10)$$

In this way, the concept of  $f_a$  that is the fraction of particles that are not fully calcined, finds an equivalent to the concept of active fraction of particles reacting in the fast reaction regime in the carbonator reactor [19,28].

The variable  $\bar{X}_{carb}$  represents the  $\text{CaCO}_3$  content in the solids entering the calciner and its value will depend on the  $\text{CO}_2$  capture efficiency in the carbonator reactor and on the operation conditions of the CaL system (in terms of solid circulation rate between reactors and fresh sorbent make-up flow). The upper limit of  $X_{carb}$  will be the maximum average  $\text{CO}_2$  capture capacity of the sorbent,  $X_{ave}$ , defined in [45] when carbonation and calcination conversions of particles are incomplete. However, as it has been mentioned and according to the results from Fig. 2, the calcination reaction rate given as moles of  $\text{CO}_2$  formed per mol of Ca ( $\bar{X}_{carb} - X_{calc}$ ) will be the same for all these particles irrespective of their  $\text{CaCO}_3$  content.

The estimation of  $r_{\text{calc}}$  from Eq. (8) requires the  $\text{CO}_2$  concentration in the equilibrium,  $C_{eq}$ , which is calculated from the molar fraction of  $\text{CO}_2$  in the equilibrium given by Eq. (11) proposed by Barker [46], where  $T$  and  $P$  are temperature (in K) and pressure (in atm), respectively:

$$f_e = \frac{10^{(7.079 - 8308/T)}}{p} \quad (11)$$

Once the terms of the equation that govern the release of CO<sub>2</sub> in the gas phase (Eq. (4)) have been described, attention is paid to the mass balance term represented in Eq. (5), that defines the CaCO<sub>3</sub> that disappears from the solids circulating to the calciner,  $F_{Ca}$  and  $F_0$ . According to the discussion above, this will be the sum of two contributions: the CaCO<sub>3</sub> content of particles that have achieved full calcination (with a residence time higher than  $t_c^*$ ), and CaCO<sub>3</sub> from those particles with a residence time lower than  $t_c^*$  that are still reacting at a rate  $r_{calc}$  given by Eq. (8). Then, the mass balance given by Eq. (5) can be rewritten as:

$$\begin{aligned} & \text{(CaCO}_3 \text{ disappeared from the solid phase)} \\ & = (F_{Ca} + F_0) \left[ f_a (\bar{X}_{carb} - X_{calc})|_{t < t_c^*} + (1 - f_a) \cdot (\bar{X}_{carb} - X_{calc})|_{t > t_c^*} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

For simplicity, we have assumed that all particles entering the calciner present an average CaCO<sub>3</sub> content  $\bar{X}_{carb}$ . Therefore, for particles with a residence time longer than  $t_c^*$ :

$$(\bar{X}_{carb} - X_{calc})|_{t > t_c^*} = \bar{X}_{carb} \quad (13)$$

On the other hand, and due to the fact that CO<sub>2</sub> formation rate is constant until  $t_c^*$  is reached, the average change in CaCO<sub>3</sub> content for those particles of residence time lower than  $t_c^*$  is:

$$\begin{aligned} (\bar{X}_{carb} - X_{calc})|_{t < t_c^*} &= \frac{\int_0^{t_c^*} (r_{calc} \cdot t) \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \exp(-t/\tau) dt}{f_a} \\ &= r_{calc} \cdot \tau \cdot \frac{[1 - \exp(-t_c^*/\tau)] \cdot (\frac{t_c^*}{\tau} + 1)}{1 - \exp(-t_c^*/\tau)} \\ &= r_{calc} \cdot \tau \cdot \frac{[1 - (1 - f_a) \cdot (\ln(\frac{1}{1-f_a}) + 1)]}{f_a} \end{aligned} \quad (14)$$

Expressing Eq. (14) as a function of  $f_a$ , and substituting Eqs. (13) and (14) in Eq. (12), the balance given by Eq. (5) results in:

$$\begin{aligned} & \text{(CaCO}_3 \text{ disappeared from the solid phase)} \\ & = (F_{Ca} + F_0) \cdot \bar{X}_{carb} \cdot \frac{f_a}{\ln(1/(1-f_a))} \end{aligned} \quad (15)$$

Comparing Eqs. (5) and (15), it can be found that  $(\bar{X}_{carb} - X_{calc})$  is given by:

$$(\bar{X}_{carb} - X_{calc}) = \bar{X}_{carb} \cdot \frac{f_a}{\ln(1/(1-f_a))} \quad (16)$$

In these conditions, the calciner efficiency  $E_{calc}$  can be evaluated according to Eq. (17) that results from the combination of Eqs. (1) and (16):

$$E_{calc} = \frac{f_a}{\ln(1/(1-f_a))} \quad (17)$$

Therefore, once that temperature and CO<sub>2</sub> concentration have been fixed and an average  $r_{calc}$  can be estimated with Eq. (8), the CaCO<sub>3</sub> disappearing from the solid stream by calcination can be evaluated with Eq. (16) and therefore,  $F_{CO_2, calc}$  can be determined with Eq. (5). These balances should be equal to that given by Eq. (4) that can be written as a function of  $r_{calc}$  as follows:

$$\begin{aligned} & \text{(CO}_2 \text{ released by CaCO}_3 \text{ calcination)} = N_{Ca} \cdot f_a \cdot r_{calc} \\ & = N_{Ca} \cdot f_a \cdot \frac{k_c \cdot (C_{eq} - C_{CO_2})}{3} \end{aligned} \quad (18)$$

As a result of the equations proposed above, it is possible to evaluate  $E_{calc}$  by using Eqs. (7), (9), (10), and (17). The determination of  $E_{calc}$  requires a set of input conditions in the calciner model

that are: the solid inventory ( $N_{Ca}$ ), solid circulation between reactors ( $F_{Ca}$ ) and its CaCO<sub>3</sub> content ( $X_{carb}$ ), fresh sorbent make-up flow ( $F_0$ ), temperature in the reactor ( $T_{calc}$ ) and molar fraction of CO<sub>2</sub> in the gas phase ( $f_{CO_2}$ ), and two kinetic parameters for the sorbent ( $k_{c0}$ ,  $E_a$ ). The simplicity of this model makes it a valuable tool for evaluating the performance of the calciner reactor as a function of a range of operating conditions expected in the post-combustion CaL process.

### 3. Results and discussion

According to the equations proposed in the previous section,  $E_{calc}$  can be estimated once the operating variables in the calciner have been set, including the net CaCO<sub>3</sub> flow rate arriving in the solid stream circulating from the carbonator. This is the variable that links the operation between both the carbonator and calciner reactors, and can be defined as:  $F_{Ca} \cdot X_{carb}$ . In a typical CaL system, the operation of the calciner will be focused on working with high  $E_{calc}$ , attempting negligible CaCO<sub>3</sub> content in the solid stream leaving the calciner ( $X_{calc}$  close to 0).

From the experimental results and discussion presented by Rodríguez et al. [23] and Charitos et al. [24], 9 mol CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>s can be considered as a reasonable value for the input of CaCO<sub>3</sub> being transferred from the carbonator to the calciner ( $F_{Ca} \cdot X_{carb}$ ). This value can be achieved with different pair of variables  $X_{carb}$  and solid circulation rate. A solid circulation rate of around 3 kg/m<sup>2</sup> s from the carbonator to the calciner, typical for existing CFB combustors having similar fluid-dynamic behaviour that CaL main reactors, has been assumed. These assumptions imply operating with a CaCO<sub>3</sub> content in the solids from the carbonator of  $X_{carb} = 0.2$ . For these values, the molar flow of Ca circulation between reactors,  $F_{Ca}$ , will be 45 mol/m<sup>2</sup> s. Sorbent activity is maintained due to the addition of a fresh sorbent make-up flow,  $F_0$ . A ratio  $F_0/F_{Ca} = 0.05$  has been considered as a reasonable starting point in the model simulations, together with an average value of CO<sub>2</sub> molar fraction in the gas phase of the calciner of  $f_{CO_2} = 0.8$ , according to the conventional values mentioned in the model description section. Kinetic parameters,  $k_{c0}$  and  $E_a$ , characteristic of a common high-purity limestone have been set as  $20.5 \times 10^2$  m<sup>3</sup>/mol s and 112 kJ/mol, respectively, as determined in [44].

Fig. 3 shows the calciner efficiency,  $E_{calc}$ , as a function of solid inventory ( $N_{Ca}$ ) for an operating temperature in the calciner

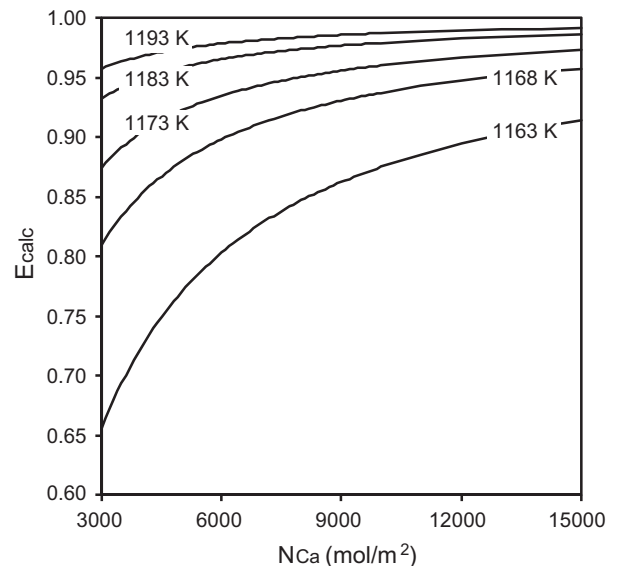


Fig. 3. Calciner efficiency vs. solid inventory at different temperatures in the calciner ( $F_{Ca} X_{carb} = 9$  mol CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> s,  $F_0/F_{Ca} = 0.05$ ,  $f_{CO_2} = 0.8$ ,  $X_{carb} = 0.2$ ).

ranging from 1163 to 1193 K. Solid inventory was evaluated up to 15,000 mol/m<sup>2</sup> of Ca as it corresponds to approximately 1400 kg/m<sup>2</sup> of solid inventory in the reactor (based on a 60%wt. of CaO in the bed, leaving the remaining 40% for other inert materials in the CaL (ash and CaSO<sub>4</sub>)) which results in 14 × 10<sup>3</sup> Pa of pressure drop in the solid bed. The temperature range was chosen as appropriate to achieve nearly complete calcination under typical oxy-fired conditions as mentioned in [44]. As expected, the results plotted in Fig. 3 predict that low bed inventories (resulting in low residence times for a given solid circulation rate and make-up flow) derive into lower values of  $E_{\text{calc}}$ . This effect is even more pronounced when the calciner temperature approaches the equilibrium temperature for the CO<sub>2</sub> fraction of 0.80 set in the simulation case (1158 K). In contrast, temperatures as moderate as 1193 K for oxy-fuel calcination seem to be enough to achieve  $E_{\text{calc}}$  over 95% for considerably low inventories (3000 mol/m<sup>2</sup> of Ca, which corresponds to about 280 kg/m<sup>2</sup> assuming 60%wt. of CaO in the solid bed, and less than 1 min of average solid residence time). On the other hand, typical solid residence times in CFB systems of 2–3 min (which corresponds to  $N_{\text{Ca}}$  of around 10,000 mol/m<sup>2</sup>) would allow working with lower temperatures close to 1173 K to achieve the same  $E_{\text{calc}}$  of 0.95.

Moreover, as evident from Fig. 3,  $E_{\text{calc}}$  follows an asymptotical trend for reasonable high inventories ( $N_{\text{Ca}} > 8000$ ) and, regardless of  $N_{\text{Ca}}$ , it remains almost constant at very large values for calcination temperatures over 1173 K. Despite these good predictions, the perfect mixing assumption of solids in the calciner makes it very difficult to achieve complete calcination ( $E_{\text{calc}} = 1$ ), as extremely high temperatures and solid inventories would be required. Therefore, a feasible objective to operate the oxy-fired calciner could be to achieve at least a  $E_{\text{calc}}$  of 95%. This implies less than 1% of CaCO<sub>3</sub> content in the solid leaving the calciner ( $X_{\text{calc}}$ ).

The simulation case presented in Fig. 3 considers a fixed ratio  $F_0/F_{\text{Ca}} = 0.05$ . However, in a large scale CaL system, the fresh sorbent make-up flow will largely vary as it will be determined by external issues like limestone cost or the possible synergy with a cement plant, or by operational issues such as the type of coal used in the calciner (that will determine the amount of ashes and sulphur in the CaL system and so the amount of solid purge needed to moderate the accumulation of these inert solids in the system). Therefore, two different scenarios with respect to the amount of solids purged have been evaluated: a first case with a lower ratio  $F_0/F_{\text{Ca}}$  of 0.008 that could correspond to the case of a low ash and sulphur coal in the calciner and no required synergy with cement industry. This low sorbent make-up flow results in a sorbent with a rather poor CO<sub>2</sub> capture capacity and therefore, to maintain the amount of 9 mol/m<sup>2</sup> s of CaCO<sub>3</sub> being transferred from the carbonator to the calciner unit (fixed as reference value in the simulation cases proposed in this work), it will be necessary to operate the CaL with a relatively high solid circulation rate between carbonator and calciner. In this example, the CaCO<sub>3</sub> content,  $X_{\text{carb}}$ , in the stream arriving from the carbonator has been set at  $X_{\text{carb}} = 0.1$ , and therefore the molar flow of Ca flowing between reactors,  $F_{\text{Ca}}$ , will be 90 mol/m<sup>2</sup> s. The second scenario corresponds to a CaL system with a high ratio  $F_0/F_{\text{Ca}}$  of 0.12, typical of a system with a high ash and/or sulphur coal in the calciner, or aiming a very active sorbent in the system. In this case, the 9 mol/m<sup>2</sup> s of CaCO<sub>3</sub> transferred to the calciner unit can be maintained with a relatively low solid circulation between reactors. As a result of this high sorbent make-up flow (and low circulation rate), the sorbent will present high CO<sub>2</sub> capture capacity, and therefore  $X_{\text{carb}}$  of 0.3 could be a reasonable value for this case working with a molar flow  $F_{\text{Ca}}$  of 30 mol/m<sup>2</sup> s.

Fig. 4 displays the values of  $E_{\text{calc}}$  obtained when working under these extreme scenarios of the CaL under the same temperature range as in the previous graph. Despite the fact that both scenarios

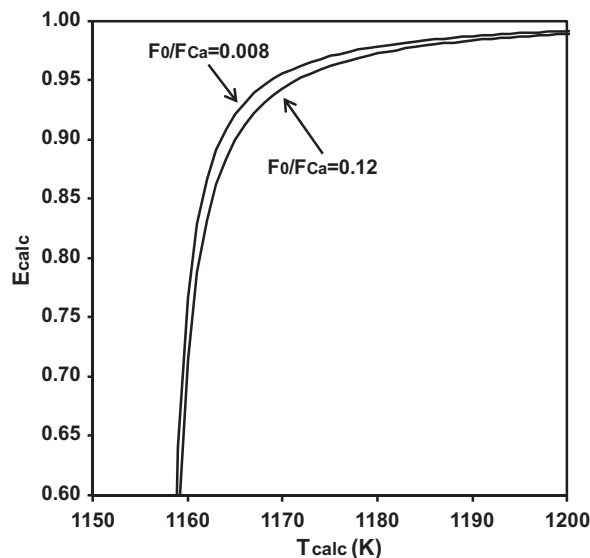


Fig. 4. Calciner efficiency vs. calciner temperature at two different  $F_0/F_{\text{Ca}}$  ratios ( $N_{\text{Ca}} = 10,000$  mol/m<sup>2</sup>,  $F_{\text{Ca}} \cdot X_{\text{carb}} = 9$  mol CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> s,  $f_{\text{CO}_2} = 0.8$ ).

lead to such a different solid residence time in the calciner (around 2 and 4 min for the lower and the higher  $F_0/F_{\text{Ca}}$  ratio, respectively), it is revealed that there is no a great difference between both curves. In order to explain this result, it is appropriate to introduce at this point the concept of the active space time,  $\tau_{\text{active}}$ , which has been satisfactory to interpret experimental results in recent published works on the carbonator reactor [23,24,47]. Focusing on the calciner reactor, it is possible to write the mass balances given by Eqs. (3)–(5) as a function of a  $\tau_{\text{active}}$  in the calciner, defined as:

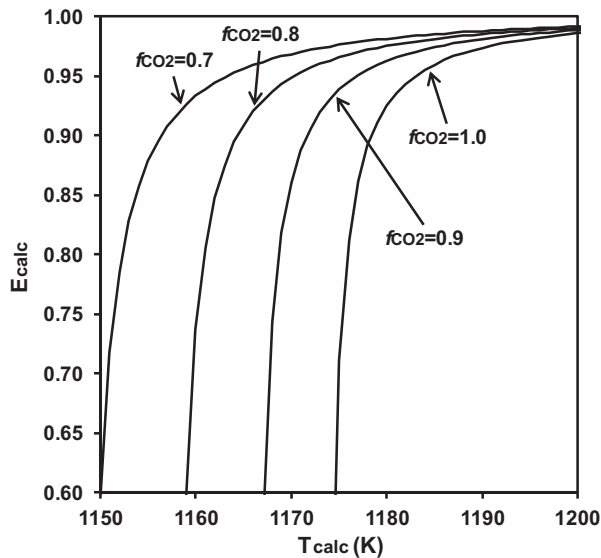
$$\tau_{\text{active}} = \frac{N_{\text{Ca}} \cdot f_a}{F_{\text{Ca}} \cdot X_{\text{carb}} + F_0} \quad (19)$$

$\tau_{\text{active}}$  in the calciner relates the fraction of CaCO<sub>3</sub> in the calciner solid bed reacting with respect to the molar flow of CaCO<sub>3</sub> that is entering into the calciner. Considering  $\tau_{\text{active}}$ ,  $E_{\text{calc}}$  can also be expressed as:

$$E_{\text{calc}} = \tau_{\text{active}} \cdot r_{\text{calc}} \quad (20)$$

In both scenarios of Fig. 4,  $N_{\text{Ca}} = 10,000$  mol/m<sup>2</sup> whereas the total CaCO<sub>3</sub> flow entering the calciner ( $F_{\text{Ca}} \cdot X_{\text{carb}} + F_0$ ) is rather similar. Then,  $f_a$ , the fraction of CaO particles in the bed that is actually going through calcination reaction, is the variable that may represent the difference between both scenarios. According to Eq. (9),  $f_a$  is dependent on  $\tau$  and  $t_c^*$  which change considerably in both scenarios. However, both variables  $\tau$  and  $t_c^*$ , according to Eqs. (10) and (7) respectively, vary in the same direction, and as a result, the ratio  $t_c^*/\tau$  and therefore  $f_a$ , are similar in both cases. The fact that  $E_{\text{calc}}$  is hardly affected by the operating conditions in the CaL (with a reasonable  $N_{\text{Ca}}$  for a given  $T_{\text{calc}}$  and  $f_{\text{CO}_2}$ ) reinforces its application at a larger scale, and makes energy consumption in the calciner be decisive in choosing the best operating conditions.

As CO<sub>2</sub> molar fraction has been maintained constant at 0.8 in the previous analysis, Fig. 5 illustrates the effect of this operating parameter on  $E_{\text{calc}}$ . As the figure evidences,  $f_{\text{CO}_2}$  is a substantially affecting variable in the calciner, especially when working at low and moderate calcination temperatures. For each  $f_{\text{CO}_2}$ , there is a huge increase of  $E_{\text{calc}}$  with temperature due to the largely effect on calcination kinetics (see Eq. (6)) when increasing from low values. As calciner temperatures become higher than 1183 K in this figure, the impact of  $f_{\text{CO}_2}$  on  $E_{\text{calc}}$  virtually becomes imperceptible.

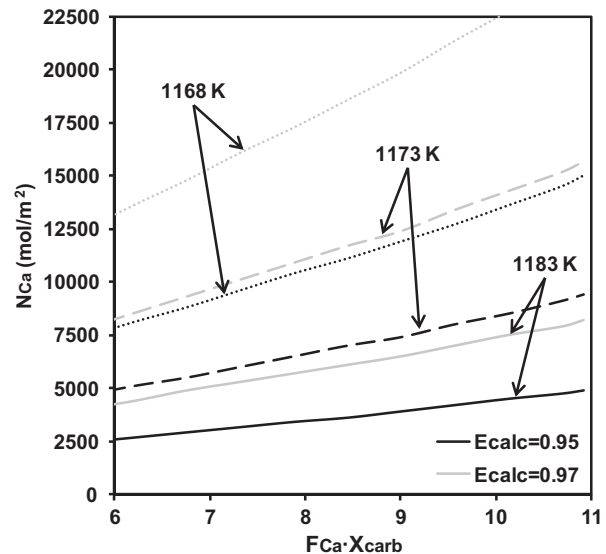


**Fig. 5.** Calciner efficiency vs. calciner temperatures at different average  $\text{CO}_2$  fractions in the calciner ( $N_{\text{Ca}} = 10,000 \text{ mol/m}^2$ ,  $F_{\text{Ca}} \cdot X_{\text{carb}} = 9 \text{ mol CO}_2/\text{m}^2 \text{ s}$ ,  $F_0/F_{\text{Ca}} = 0.05$ ,  $X_{\text{carb}} = 0.2$ ).

As mentioned,  $E_{\text{calc}}$  is strongly linked to the value of  $\tau_{\text{active}}$ . In this analysis where  $N_{\text{Ca}}$ ,  $F_{\text{Ca}}$  and  $F_0$  have been maintain constant,  $\tau_{\text{active}}$  diminish as the active fraction of solids  $f_a$  is reduced and therefore  $E_{\text{calc}}$  increases. The convergence observed at high temperatures is due to having reached a point where every pair of  $T_{\text{calc}}$  and  $f_{\text{CO}_2}$  lead to the same value of  $\tau_{\text{active}}$  (around 15–18 s), and therefore, same  $E_{\text{calc}}$ . From results depicted in Fig. 5 it is also revealed that each  $f_{\text{CO}_2}$  has a minimum calciner temperature below which  $E_{\text{calc}}$  drops sharply when decreasing temperature only few degrees. As expected, this minimum calciner temperature rises when increasing  $f_{\text{CO}_2}$  due to the fact that operating conditions and equilibrium come together. Considering that the average  $\text{CO}_2$  molar fraction in the calciner of a CaL system in post-combustion application is likely to not exceed 90%, it can be observed in Fig. 5 that approximately around 1173 K,  $E_{\text{calc}}$  remains almost constant with temperature regardless of  $f_{\text{CO}_2}$ . In this way, working with temperatures of at least 1173 K in the calciner, negative effects on  $E_{\text{calc}}$  would be diminished if there is any change in average  $\text{CO}_2$  molar fraction in the calciner of the CaL system.

The flow of  $\text{CaCO}_3$  entering in the calciner from the carbonator,  $F_{\text{Ca}} \cdot X_{\text{carb}}$ , which is directly linked to the  $\text{CO}_2$  captured in the carbonator unit (or carbonator efficiency), is also a very important variable in the calciner performance. To study this effect,  $F_{\text{Ca}} \cdot X_{\text{carb}}$  has been examined in a wide range of 6–11  $\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \text{ s}$ , centred in the aforementioned value of 9  $\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \text{ s}$ . This range will be equivalent to consider carbonator efficiencies between 60% and 97%, for a reference power plant. As a result, the ratio  $F_0/F_{\text{Ca}}$  has to be changed to achieve this  $\text{CaCO}_3$  content according to mass balances solved in [17].

Fig. 6 shows the solid inventory  $N_{\text{Ca}}$  needed in each case to get a fixed  $E_{\text{calc}}$  at three different temperatures in the calciner: 1183, 1173 and 1168 K. These temperatures result from previous conclusions that point to calciner temperatures around 1173 K as the minimum needed for an appropriate calciner performance. As expected, an increase in  $F_{\text{Ca}} \cdot X_{\text{carb}}$  brings about a rise in the amount of  $\text{CaCO}_3$  entering the calciner and therefore, there is a need of rising  $N_{\text{Ca}}$  to maintain a constant value of  $\tau_{\text{active}}$  or, what it is the same, to maintain  $E_{\text{calc}}$ . For typical  $\text{CO}_2$  capture efficiencies in a range of 8–10  $\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \text{ s}$ , reasonably high  $E_{\text{calc}}$  of around 95% or 97% can be achieved in a broad range of conditions going from  $N_{\text{Ca}}$  of around



**Fig. 6.** Calciner efficiency as a function of solid inventory ( $N_{\text{Ca}}$ ) and  $\text{CO}_2$  captured in the carbonator ( $F_{\text{Ca}} \cdot X_{\text{carb}}$ ) at different temperatures ( $X_{\text{carb}} = 0.2$ ,  $f_{\text{CO}_2} = 0.8$ ).

2500  $\text{mol Ca/m}^2$  at the highest temperature of 1183 K, to an inventory of 22,000  $\text{mol Ca/m}^2$  at 1168 K. Obviously, both limits of  $N_{\text{Ca}}$  are hypothetical as they represent non-realistic solid residence times in the calciner (more than 7 min for the highest and 1 min for the lowest  $N_{\text{Ca}}$ ). For typical solid inventories of 8000–12,000  $\text{mol/m}^2$  ( $\tau$  ranging from 2 to 3 min) and temperatures in the range of 1173–1183 K, high  $E_{\text{calc}}$  values (over 95%) can be achieved.

#### 4. Conclusions

The oxy-fired CFB combustor acting as calciner in CaL systems is aimed at achieving high calciner efficiencies at the minimum calcination temperatures, in order to minimise the energy requirements in the calciner, avoid ash related issues and maintain reasonable activity of the sorbent for further  $\text{CO}_2$  capture. A simple calciner reactor model has been formulated to evaluate calciner efficiency as a function of operating variables such as solid inventory, calciner temperature,  $\text{CO}_2$  partial pressure, or the  $\text{CaCO}_3$  content in the solids coming from carbonator unit. The model predictions, show that for typical average  $\text{CO}_2$  partial pressures in the calciner of around 0.8, solid inventory and calciner temperature strongly determine the calciner efficiency obtained especially when working with low temperatures (below 1173 K) and too low inventories. The variable defined as active space time,  $\tau_{\text{active}}$ , which is the ratio between the solids reacting in the bed and the  $\text{CaCO}_3$  entering the reactor, gives an insight to the calcination efficiency of the reactor. Similar calciner efficiencies (for a given  $\text{CO}_2$  partial pressure, a reasonable solid inventory, and a given amount of  $\text{CaCO}_3$  arriving from the carbonator) have been obtained from two extreme scenarios working with low solid circulation between reactors with high sorbent make-up flow and vice versa, due to the fact that practically the same  $\tau_{\text{active}}$  were obtained in both cases. These simulation results have helped to establish an operational window for the calciner, when working with typical values of  $\text{CO}_2$  captured in the carbonator from 8 to 10  $\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \text{ s}$ , of solid inventories in the range of 8000–12,000  $\text{mol/m}^2$  ( $\tau$  ranging from 2 to 3 min) with calciner temperatures between 1173 and 1183 K. These conditions lead to calciner efficiencies higher than 95% and consequently, as low as 0.005  $\text{mol of CaCO}_3/\text{mol of Ca}$  in the solids leaving the calciner will be expected. The model presented is a

valuable tool for predicting and optimising the calciner efficiency obtained in the CaL system, although further modifications of this model will be done in order to take into account the effect of the fuel burnt in the calciner or the coupling with a carbonator model.

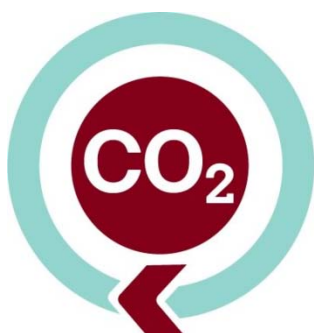
### Acknowledgements

This work is partially supported by the European Commission under the 7th Framework Programme (CaOling project). Financial support for I. Martínez during her PhD studies is provided by the FPU programme of the Spanish Ministry of Research and Innovation (AP2009-3575).

### References

- [1] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by working Group III of the intergovernmental panel on climate change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2005. pp. 442.
- [2] IEA, World energy outlook 2011, Executive Summary, 2011. <<http://www.iea.org/Textbase/npsum/weo2011sum.pdf>>.
- [3] A. Sánchez-Biezma, J. Paniagua, L. Díaz, E. de Zarraga, J. López, J. Álvarez, B. Arias, M. Alonso, J.C. Abanades, A 1.7 MWt pilot to test postcombustion CO<sub>2</sub> capture with CaO, in: International Conference on Coal Science and Technology, IEA, Oviedo, Spain, 2011.
- [4] T. Shimizu, T. Hiram, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, K. Tejima, A twin fluid-bed reactor for removal of CO<sub>2</sub> from combustion processes, Chem. Eng. Res. Des. 77 (1999) 62–68.
- [5] N. Rodríguez, M. Alonso, G. Grasa, J.C. Abanades, Heat requirements in a calciner of CaCO<sub>3</sub> integrated in a CO<sub>2</sub> capture system using CaO, Chem. Eng. J. 138 (2008) 148–154.
- [6] G.S. Grasa, J.C. Abanades, Narrow fluidised beds arranged to exchange heat between a combustion chamber and a sorbent regenerator, Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 619–626.
- [7] I. Martínez, R. Murillo, G. Grasa, N. Rodríguez, J.C. Abanades, Conceptual design of a three fluidised beds combustion system capturing CO<sub>2</sub> with CaO, Int. J. Greenhouse Gas Control 5 (2011) 498–504.
- [8] B. Epple, Method and Arrangement for Separation of CO<sub>2</sub> from Combustion Flue Gas, US 20100086456A1, 2008.
- [9] J.C. Abanades, R. Murillo, Method for Recovering CO<sub>2</sub> by Means of CaO and the Exothermic Reduction of a Solid, 2009.
- [10] J.R. Fernández, J.C. Abanades, R. Murillo, G. Grasa, Conceptual design of a hydrogen production process from natural gas with CO<sub>2</sub> capture using a Ca–Cu chemical loop, Int. J. Greenhouse Gas Control 6 (2012) 126–141.
- [11] J.C. Abanades, E.J. Anthony, J. Wang, J.E. Oakey, Fluidized Bed Combustion Systems Integrating CO<sub>2</sub> Capture with CaO, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 2861–2866.
- [12] L.M. Romeo, J.C. Abanades, J.M. Escosa, J. Paño, A. Giménez, A. Sánchez-Biezma, J.C. Ballesteros, Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO<sub>2</sub> capture in existing power plants, Energy Convers. Manage. 49 (2008) 2809–2814.
- [13] J. Ströhle, A. Galloy, B. Epple, Feasibility study on the carbonate looping process for post-combustion CO<sub>2</sub> capture from coal-fired power plants, Energy Procedia 1 (2009) 1313–1320.
- [14] C. Hawthorne, M. Trossmann, P. Galindo Cifre, A. Schuster, G. Scheffknecht, Simulation of the carbonate looping power cycle, Energy Procedia 1 (2009) 1387–1394.
- [15] M. Romano, Coal-fired power plant with calcium oxide carbonation for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, Energy Procedia 1 (2009) 1099–1106.
- [16] Y. Yongping, Z. Rongrong, D. Liqiang, M. Kavosh, K. Patchigolla, J. Oakey, Integration and evaluation of a power plant with a CaO-based CO<sub>2</sub> capture system, Int. J. Greenhouse Gas Control 4 (2010) 603–612.
- [17] I. Martínez, R. Murillo, G. Grasa, J. Carlos Abanades, Integration of a Ca looping system for CO<sub>2</sub> capture in existing power plants, AIChE J. 57 (2011) 2599–2607.
- [18] M. Haines, First meeting of the IEA GHG High Temperature Solid Looping Cycles Network, Greenhouse, Issues, number 94, 2009.
- [19] J.C. Abanades, E.J. Anthony, D.Y. Lu, C. Salvador, D. Alvarez, Capture of CO<sub>2</sub> from combustion gases in a fluidized bed of CaO, AIChE J. 50 (2004) 1614–1622.
- [20] D.Y. Lu, R.W. Hughes, E.J. Anthony, Ca-based sorbent looping combustion for CO<sub>2</sub> capture in pilot-scale dual fluidized beds, Fuel Process. Technol. 89 (2008) 1386–1395.
- [21] A. Charitos, C. Hawthorne, A.R. Bidwe, S. Sivalingam, A. Schuster, H. Spliethoff, G. Scheffknecht, Parametric investigation of the calcium looping process for CO<sub>2</sub> capture in a 10 kW<sub>th</sub> dual fluidized bed, Int. J. Greenhouse Gas Control 4 (2010) 776–784.
- [22] M. Alonso, N. Rodríguez, B. González, G. Grasa, R. Murillo, J.C. Abanades, Carbon dioxide capture from combustion flue gases with a calcium oxide chemical loop. Experimental results and process development, Int. J. Greenhouse Gas Control 4 (2010) 167–173.
- [23] N. Rodríguez, M. Alonso, J.C. Abanades, Experimental investigation of a circulating fluidized-bed reactor to capture CO<sub>2</sub> with CaO, AIChE J. 57 (2011) 1356–1366.
- [24] A. Charitos, N. Rodríguez, C. Hawthorne, M. Alonso, M. Zieba, B. Arias, G. Kopanakis, G. Scheffknecht, J.C. Abanades, Experimental validation of the calcium looping CO<sub>2</sub> capture process with two circulating fluidized bed carbonator reactors, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 9685–9695.
- [25] A. Galloy, A. Bayrak, J. Kremer, M. Orth, S. Plötz, M. Wiczorek, I. Zorbach, J. Ströhle, B. Epple, CO<sub>2</sub> capture in a 1 MW<sub>th</sub> fluidized bed reactor in batch mode operation, in: Fifth International Conference on Clean Coal Technologies, IEA, Zaragoza, Spain, 2011.
- [26] D. Kunii, O. Levenspiel, Fluidized reactor models. 1. For bubbling beds of fine, intermediate, and large particles. 2. For the lean phase: freeboard and fast fluidization, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 1226–1234.
- [27] C. Hawthorne, A. Charitos, C.A. Perez-Pulido, Z. Bing, G. Scheffknecht, Design of a dual fluidised bed system for the post-combustion removal of CO<sub>2</sub> using CaO. Part I: Carbonator reactor model, in: J. Werther, W. Nowak, K.E. Wirth, E.U. Hartge (Eds.), 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds, TuTech Innovation GmbH, Hamburg, Germany, 2008, pp. 759–764.
- [28] M. Alonso, N. Rodríguez, G. Grasa, J.C. Abanades, Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO<sub>2</sub> from a combustion flue gas, Chem. Eng. Sci. 64 (2009) 883–891.
- [29] A. Lasheras, J. Ströhle, A. Galloy, B. Epple, Carbonate looping process simulation using a 1D fluidized bed model for the carbonator, Int. J. Greenhouse Gas Control 5 (2011) 686–693.
- [30] M.C. Romano, Modeling the carbonator of a Ca-looping process for CO<sub>2</sub> capture from power plant flue gas, Chem. Eng. Sci. 69 (2012) 257–269.
- [31] D. Kunii, O. Levenspiel, Circulating fluidized-bed reactors, Chem. Eng. Sci. 52 (1997) 2471–2482.
- [32] G. Scheffknecht, L. Al-Makhadmeh, U. Schnell, J. Maier, Oxy-fuel coal combustion – a review of the current state-of-the-art, Int. J. Greenhouse Gas Control 5 (Supplement 1) (2011) S16–S35.
- [33] G.S. Grasa, J.C. Abanades, CO<sub>2</sub> capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 8846–8851.
- [34] B. González, G. Grasa, M. Alonso, J.C. Abanades, Modeling of the deactivation of cao in a carbonate loop at high temperatures of calcination, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 9256–9262.
- [35] Y.Y. Lee, T. Hyppänen, A coal combustion model for circulating fluidized bed boilers, in: International Conference on Fluidized Bed Combustion, 1989. pp. 753–764.
- [36] V. Weiß, F.N. Fett, H. Helmrich, K. Janssen, Mathematical modelling of circulating fluidized bed reactors by reference to a solids decomposition reaction and coal combustion, Chem. Eng. Process. 22 (1987) 79–90.
- [37] J. Adánez, J.C. Abanades, F.G. Labiano, L.F. de Diego, Carbon efficiency in atmospheric fluidized bed combustion of lignites, Fuel 71 (1992) 417–424.
- [38] X.S. Wang, B.M. Gibbs, M.J. Rhodes, Modelling of circulating fluidized bed combustion of coal, Fuel 73 (1994) 1120–1127.
- [39] J. Adánez, L.F. de Diego, P. Gayán, L. Armesto, A. Cabanillas, A model for prediction of carbon combustion efficiency in circulating fluidized bed combustors, Fuel 74 (1995) 1049–1056.
- [40] R. Sotudeh-Gharebaagh, R. Legros, J. Chauki, J. Paris, Simulation of circulating fluidized bed reactors using ASPEN PLUS, Fuel 77 (1998) 327–337.
- [41] J. Adánez, P. Gayán, G. Grasa, L.F. de Diego, L. Armesto, A. Cabanillas, Circulating fluidized bed combustion in the turbulent regime: modelling of carbon combustion efficiency and sulphur retention, Fuel 80 (2001) 1405–1414.
- [42] L. Huilin, Z. Guangbo, B. Rushan, C. Yongjin, D. Gidaspow, A coal combustion model for circulating fluidized bed boilers, Fuel 79 (2000) 165–172.
- [43] K. Myohanen, T. Hyppänen, J. Miettinen, R. Parkkonen, Three-dimensional modeling and model validation of circulating fluidized bed combustion, ASME Conf. Proc. 2003 (2003) 293–304.
- [44] I. Martínez, G. Grasa, R. Murillo, B. Arias, J.C. Abanades, Kinetics of Calcination of Partially Carbonated Particles in a Ca-Looping System for CO<sub>2</sub> Capture, Energy Fuels 26 (2012) 1432–1440.
- [45] N. Rodríguez, M. Alonso, J.C. Abanades, Average activity of CaO particles in a calcium looping system, Chem. Eng. J. 156 (2010) 388–394.
- [46] R. Barker, The reversibility of the reaction CaCO<sub>3</sub> ⇌ CaO + CO<sub>2</sub>, J. Appl. Chem. Biotech. 23 (1973) 733–742.
- [47] C. Hawthorne, H. Dieter, A. Bidwe, A. Schuster, G. Scheffknecht, S. Unterberger, M. KäB, CO<sub>2</sub> capture with CaO in a 200 kW<sub>th</sub> dual fluidized bed pilot plant, Energy Procedia 4 (2011) 441–448.

## 7.5. Publicación V



### Publicación V.

Hydrogen production through Sorption  
Enhanced Steam Reforming of Natural  
Gas: Thermodynamic plant assessment.  
International Journal of Hydrogen  
Energy. 2013, 38 (35): 15180-15199





Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ije](http://www.elsevier.com/locate/ije)

# Hydrogen production through sorption enhanced steam reforming of natural gas: Thermodynamic plant assessment

I. Martínez<sup>a,\*</sup>, M.C. Romano<sup>b</sup>, P. Chiesa<sup>b</sup>, G. Grasa<sup>a</sup>, R. Murillo<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Carboquímica (Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

<sup>b</sup>Politecnico di Milano, Dipartimento di Energia, Via Lambruschini 4, 20156 Milano, Italy

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 10 July 2013

Received in revised form

8 September 2013

Accepted 13 September 2013

Available online 11 October 2013

### Keywords:

Hydrogen

CO<sub>2</sub> pre-combustion capture

Sorption enhanced reforming

Thermal integration

## ABSTRACT

A detailed and comprehensive simulation model of a H<sub>2</sub> production plant based on the Sorption Enhanced Reforming (SER) process of natural gas has been developed in this work. Besides thermodynamic advantages related to the shift of reforming equilibrium, SER technology features an intrinsic CO<sub>2</sub> capture that can be of interest in environmentally constrained economies. The model comprises natural gas treatment, H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> compression, as well as H<sub>2</sub> purification with an adsorption unit that has been integrated within the SER process by using the off-gas for sorbent regeneration. A complete thermal integration has been also performed between the available hot gas streams in the plant, so that high pressure steam is generated and used to generate power in a steam cycle.

A comprehensive comparison with conventional H<sub>2</sub> production technologies based on fired tubular reforming (FTR) has been made by defining a proper set of performance indexes. The investigation allowed to set the optimal design parameters and operating conditions of the SER plant and conclude that a better hydrogen production efficiency can be attained when reactors are designed for atmospheric pressure operations rather than pressurized (3 bar) conditions. The SER plant with optimized design parameters (reformer operating temperature at 923 K and a steam-to-carbon ratio in the initial charge around 2) shows considerable improvements on the carbon capture ratio (around 99% for the SER case vs. 85% for the FTR case) and on the natural gas to hydrogen conversion efficiency (by around 15 percentage points) in comparison to the FTR based process featuring CO<sub>2</sub> capture. On the whole, a higher natural gas to hydrogen conversion efficiency by 9–15 percentage points, or by 3–6 percentage points when considering credits for steam and electricity import/export, have resulted for the SER plant operating at atmospheric pressure in comparison to the conventional hydrogen production process.

Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

\* Corresponding author. Tel.: +34 976 733977.

E-mail addresses: [imartinez@icb.csic.es](mailto:imartinez@icb.csic.es) (I. Martínez), [matteo.romano@polimi.it](mailto:matteo.romano@polimi.it) (M.C. Romano), [paolo.chiesa@polimi.it](mailto:paolo.chiesa@polimi.it) (P. Chiesa), [gga@icb.csic.es](mailto:gga@icb.csic.es) (G. Grasa), [ramon.murillo@csic.es](mailto:ramon.murillo@csic.es) (R. Murillo).

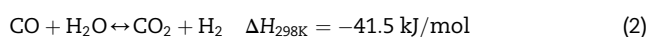
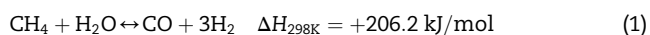
0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.062>

## 1. Introduction

Hydrogen main applications comprise ammonia and methanol synthesis, hydrocracking and hydroprocessing in refineries, hydrogenation of ethylene, metallurgical processes or glass production. Other recent applications of hydrogen as low emission fuel for gas turbines, fuel cells and combustion engines have also been proposed, which could result in large hydrogen demands in a medium-to-long term [1]. There is also global concern about reducing anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions to the atmosphere to mitigate the problem of global warming. Among the different options to fulfil this objective in the energy sector at a large scale, carbon capture and storage arises as the only technology available to achieve this deep emission reduction from fossil fuels usage [2]. In this context, large scale hydrogen production processes including CO<sub>2</sub> capture at a reduced cost and more efficient than existing processes, constitute a great opportunity in the climate change mitigation route [3,4].

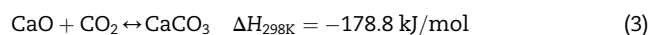
Steam Methane Reforming (SMR) is the most widely used technology to produce H<sub>2</sub> at commercial scale, responsible for around 50% of the H<sub>2</sub> produced worldwide [2,5]. First step entails the catalytic reforming of natural gas, NG, (reaction 1) at high temperatures and high pressure (typically 1073–1173 K and 15–30 bar). In the Fired Tubular Reforming (FTR) arrangement, reaction takes place within catalyst-filled alloy reactor tubes directly radiated by the flames of external burners. Additional NG is usually burnt with air in the furnace burners to supply the high temperature heat required to sustain the endothermic reaction. FTR is followed by a shift reaction stage (reaction 2) in the 623–673 K temperature range to improve CO conversion to CO<sub>2</sub> and enhance hydrogen yield [6,7]. In case CO<sub>2</sub> absorption is performed on the synthesis gas before the hydrogen purification unit, a second water gas shift reactor operating at a lower temperature (around 473 K) is usually introduced to increase CO<sub>2</sub> concentration in the gas and favour hydrogen yield. The final H<sub>2</sub> separation in a Pressure Swing Adsorption (PSA) unit allows removing other species in the product gas leading to hydrogen purity greater than 99.9%. SMR represents the most valuable, commercially proven technology for H<sub>2</sub> production on a mid to large scale compared to the alternative technologies which are the current choice for distributed (catalytic partial oxidation) or massive production (coal gasification or autothermal reforming).



Despite its attractiveness, SMR presents important disadvantages [6] associated to expensive high alloy steels required in the tubes, complexity of the process (high number of stages with different catalysts) and thermodynamic constraints that force to operate SMR at high temperatures and relatively low pressure to enhance hydrogen yield [7–9].

To overcome the thermodynamic limitations of the SMR, the Sorption Enhanced Reforming (SER) process proposes the addition of a Ca-based CO<sub>2</sub> acceptor to the commercial

SMR catalyst so that the reforming, shift and CO<sub>2</sub> removal processes (reactions 1, 2 and 3) take place simultaneously in the reactor [10–12]. Although this work is focused on employing a CaO-based material as CO<sub>2</sub> sorbent to perform the SER process, other natural and synthetic sorbents like dolomite or hydrotalcite have been proposed and experimentally tested in fixed bed and fluidised bed reactors to prove their suitability as CO<sub>2</sub> sorbents for carbon capture in SER applications [11–16]. The combination of chemical and separation reactions simplifies the process, improves efficiency and enhances conversion and hydrogen yield [9,11,12]. According to SER equilibrium, product gas with a hydrogen content around 96% vol. (dry basis) is possible in a wide range of temperatures from 923 K to 1023 K when using CaO-based sorbents, and no shift catalysts would be required at reaction conditions thanks to the CO<sub>2</sub> removal reaction [8,11]. Because of the reactions occurring in the same reactor vessel, energy released by exothermic shift and carbonation reactions balances that required in the endothermic reforming reaction, and no supplementary energy would be needed to drive the reforming process like in the SMR [8].



One of the main issues to consider in the SER process is the sorbent regeneration stage, needed to continuously regenerate the sorbent and allow cyclic operations. Commonly, energy for sorbent regeneration is supplied by direct combustion of a fuel, usually with pure O<sub>2</sub> to avoid dilution of the CO<sub>2</sub> generated during sorbent calcination [17,18]. In this configuration, temperatures around 1223 K are required in the regenerator-combustor to favour calcination reaction equilibrium, prevent Ca-sorbent from sintering and avoid large sorbent replenishment [19,20]. Higher calcination temperatures might be used if low sorbent capacity were accepted in the process, by using larger amounts of sorbent, or in case that high sinter-resistant synthetic sorbents were developed. Other alternatives have been proposed to avoid the large-electricity demanding O<sub>2</sub> production process that is required in the direct combustion option described above. In these solutions calciner is warmed up by sensible heat from hot gas/solid streams introduced in the calciner [21–23], by indirect heating from an external heat source [24,25] or by coupling an exothermic reduction reaction in the calciner using CH<sub>4</sub>, CO or H<sub>2</sub> as reducing agent [26–29].

There is a large number of published works on Ca-based sorbent synthesis and performance, appropriate for SER operation because of their low inert content and high cycle stability [30–34], on experimental tests in fixed-bed reactors for SER operation using Ca-based sorbents [8,13,14] and on modelling fixed-bed or fluidized bed SER reactors that elucidate the best operating conditions from an equilibrium point of view [25,35–40]. Concerning process configuration, multiple fixed bed reactors switching from H<sub>2</sub> production and sorbent regeneration is the predominant reactor configuration both for experimental and modelling research on SER [13,25,39,40]. Ochoa-Fernandez et al. (2007) [17] and

Soliman et al. (2009) [41] assessed a complete plant for H<sub>2</sub> production based on a packed bed system with high pressure reforming and low pressure calcination for H<sub>2</sub> production and for electricity production in a combined cycle power plant, respectively. From an industrial scale production, this configuration of fixed bed reactors offers some restrictions from continuous regeneration of the sorbent, limited heat transfer and sorbent/catalyst separation, and this is why it is commonly relegated to small production scale [42]. Low pressure interconnected fluidized bed reactors have become a common option for SER operation since it allows sorbent circulation between reactors and easy adding/replenishment of solids in the system, and it enjoys good heat transfer characteristics and uniform temperature in each reactor [25,42]. Chen et al. (2011) [24] assessed only the reactor system and considered low pressure (2 bar) interconnected fluidized beds, with sorbent regeneration at 1173 K by oxy-fuel combustion. Romano et al. (2011) [18] considered the integration of an SER process into a combined cycle based power plant, by using two pressurized interconnected fluidized beds with high temperature (1473 K) calcination by oxy-fuel combustion, requiring improved sorbent and catalyst properties with respect to the current technology. Although this reactor configuration has already been demonstrated for other processes in pilot scale plants, its main disadvantage when used for reforming applications is that H<sub>2</sub> is delivered at low pressure. Considering that low pressure applications are rather uncommon, H<sub>2</sub> stream from this process requires cooling and compression to be taken to the proper pressure for its final utilization.

Although there is a wide database of published works about SER referred to sorbent characteristics, experimental tests and reactor modeling, there is still a gap of information about complete hydrogen production plants based on SER to analyze how the different operating conditions or assumptions considered influence plant performance. The main objective of this work is to fill this gap of knowledge by developing a complete simulation model of a hydrogen production plant based on the SER process that delivers H<sub>2</sub> at an adequate pressure to be compared with an SMR-based plant. The model developed in this work comprises NG treatment, H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> compression, as well as H<sub>2</sub> purification with a PSA unit that has been integrated within the SER process by using the off-gas to be burnt with oxygen for sorbent regeneration. A complete thermal integration has been arranged between the available hot gas streams in the plant so that high pressure steam is raised and used to generate power in a steam cycle. Different performance indexes have been defined to assess the thermodynamic “quality” of the SER conversion process, set the main design parameters of the plant and make a comparative analysis with an FTR based plant.

## 2. Process simulation description

The hydrogen production plant simulation model based on the SER process has been built up in Aspen Hysys. Performance of the different case studies analyzed have been

compared with a reference plant based on a commercial FTR arrangement, for a better assessment of the performance in terms of energy consumption and carbon capture rate.

### 2.1. Reference plant: steam reforming of natural gas with CO<sub>2</sub> capture

The reference plant considered is based on conventional natural gas steam reforming in an FTR arrangement, as commonly installed in refineries [43–45]. A typical H<sub>2</sub> output of 30,000 Nm<sup>3</sup>/h has been assumed as reference for all the plants considered in this work. A detailed layout of this reference plant featuring CO<sub>2</sub> capture by MDEA absorption is shown in Fig. 1.

After the desulphurization step, NG is mixed with steam and sent to an adiabatic pre-reformer operating at 32 bar. A steam-to-carbon (S/C) molar ratio of 4 has been assumed to ensure a satisfactory overall methane conversion in SMR and CO conversion in WGS, so as to make possible a high CO<sub>2</sub> capture ratio.<sup>1</sup> The pre-reformed charge is sent to the FTR, designed to achieve an outlet reformed gas temperature of 1163 K. At the FTR exit, the reformed syngas is cooled down by producing saturated high pressure steam (at 100 bar). This configuration avoids problems related to metal dusting, since the evaporating water keeps tubes below the critical temperature for its initiation. Syngas, once cooled to 603 K, is sent to a high temperature WGS reactor, where most of the CO is converted to CO<sub>2</sub>, enhancing H<sub>2</sub> content in the syngas. After cooling to 473 K, CO is further converted to CO<sub>2</sub> in a low temperature WGS reactor, so that at the exit about 90% of the carbon in the natural gas input is present in the syngas as CO<sub>2</sub>.

Syngas from WGS section is then cooled to nearly ambient temperature and sent to a chemical absorption section for CO<sub>2</sub> separation. CO<sub>2</sub> capture is performed by means of an MDEA chemical absorption process [46] that selectively removes about 95% of the CO<sub>2</sub> releasing a H<sub>2</sub>-rich stream. The high-purity CO<sub>2</sub> released in the stripper (whose reboiler requires 0.88 MJth per kg of CO<sub>2</sub> captured from condensation of 2.7 bar steam) is then cooled, dried and compressed to the final pressure of 110 bar. The CO<sub>2</sub>-lean H<sub>2</sub>-rich stream from the MDEA process is then partly sent to the PSA unit for further purification. PSA separates 90% of the inlet hydrogen as high pressure, extremely pure stream. The PSA off-gas is mixed with the syngas fraction by-passing the PSA and used as carbon lean fuel in the burners of the FTR furnace leading to 85% of carbon capture ratio from the overall H<sub>2</sub> production process.

The reference FTR plant without CO<sub>2</sub> capture differentiates from the configuration shown in Fig. 1 because it lacks of the low temperature WGS reactor and the CO<sub>2</sub> absorption section, and NG is used as fuel in the FTR burners instead of

<sup>1</sup> Avoiding carbon deposition and ensuring enough steam-to-dry gas ratio at high temperature WGS inlet are additional constraints calling for an adequate S/C ratio in the reforming charge. An S/C of at least 2.7 has been selected to comply with all those limits. This value has been adopted for the reference plant without CO<sub>2</sub> capture later introduced.

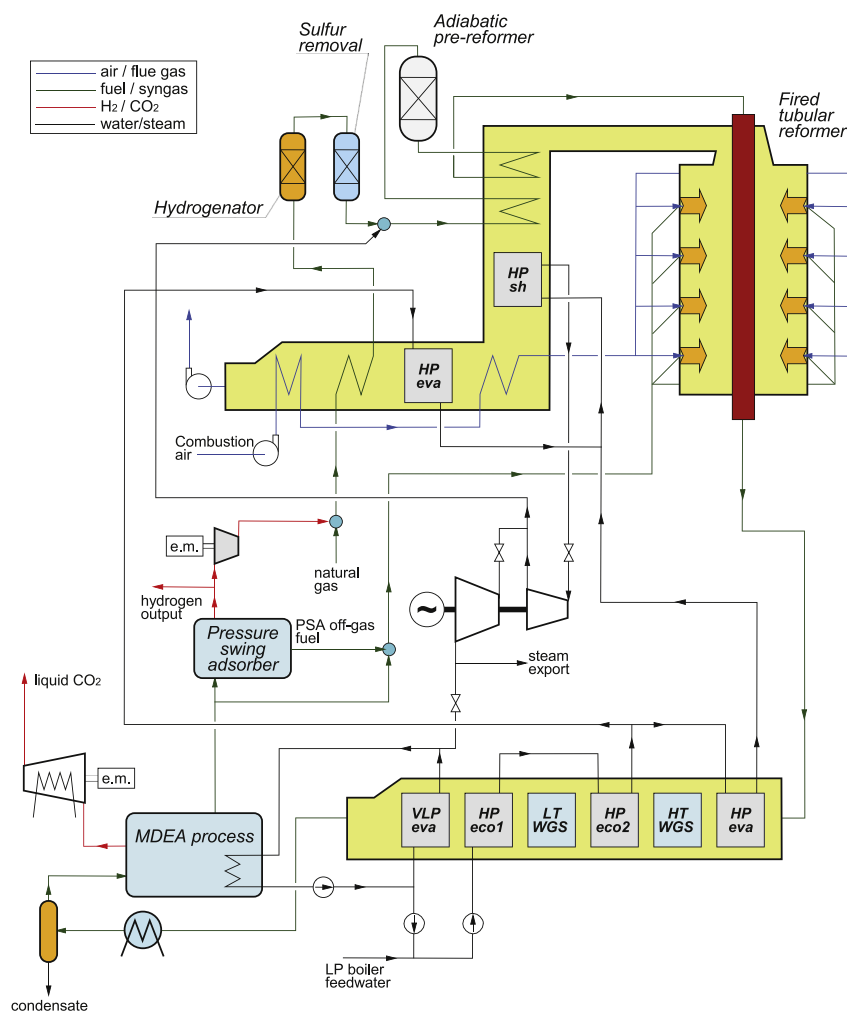


Fig. 1 – Layout of the H<sub>2</sub> production plant based on a Fired Tubular Reformer (FTR) used as a comparison.

low purity hydrogen. Syngas at the exit of the high temperature WGS is hence cooled to nearly ambient temperature and sent to the PSA purification unit, where high pressure pure hydrogen is separated. The resulting low pressure off-gas stream from the PSA is rich in CO<sub>2</sub> but still contains significant fractions of combustible species (CH<sub>4</sub> and CO, along with H<sub>2</sub>). It is therefore mixed with additional untreated NG and burned in the FTR furnace. Since high carbon to CO<sub>2</sub> conversion is not essential in plants without CO<sub>2</sub> capture, S/C ratio in the initial charge has been reduced to 2.7 just to comply with the requirements summarized in footnote 1. These changes allow a plant simplification and an improvement of the overall NG to H<sub>2</sub> conversion efficiency provided that unconverted methane and CO included in the syngas stream are effectively exploited afterwards as fuel in the FTR furnace.

In both plants, excess heat is available from syngas and furnace flue gas cooling, with respect to the amount required to guarantee the selected S/C ratio in the reformer. Thus, heat is mainly recovered by producing high pressure steam (100 bar) and a backpressure steam turbine is propelled by expanding steam, in order to improve efficiency of

the overall process. Steam is first expanded to an intermediate pressure of 40 bar, where part of the steam is extracted to form the reforming charge. The extra steam available is further expanded to 6 bar and is partly used for CO<sub>2</sub> stripping (when the CO<sub>2</sub> absorption unit is used) and partly exported from the SMR plant. It should be noted that the high pressure evaporation level of 100 bar is higher than typically adopted in current hydrogen plants. However, this was considered a better assumption for benchmark plants, for a fair comparison with mid-long term plants, adopting advanced technologies and aiming at low emissions and high efficiencies.

## 2.2. Sorption enhanced reforming of natural gas

Fig. 2 shows the layout of the hydrogen production plant based on the SER process assessed in this work. Reformer and calciner are circulating fluidized bed reactors operating at the same low pressure and at different temperatures, so that the CaO–CaCO<sub>3</sub> system is conveniently favoured in each reactor. Temperature in the reformer has been varied in the range between 873 K and 948 K, which lead to the



In addition, a typical commercial reforming catalyst of 18% wt. of Ni supported over  $\text{Al}_2\text{O}_3$  has been considered in the simulations, using a reasonable catalyst-to-sorbent mass ratio of 0.3 in the solid stream from the calciner to the reformer (calculated as mass of active catalyst, including the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support, with respect to the total amount of CaO in the Ca-based sorbent) [36]. Steam-to-carbon ratio, S/C, in the gas stream fed to the reformer-carbonator is usually in the 3–5 range to ensure high hydrogen yield [42] and therefore high overall  $\text{CO}_2$  capture rate. In this work, the S/C molar ratio in the reformer charge has been varied within all the range that complies with feasible plant operations.

Contrary to post-combustion Ca-looping processes, where ash and  $\text{CaSO}_4$  can accumulate in the circulating solids, in principle no purge is required in this application since an ash and sulphur-free fuel is burned in the calciner. Sorbent and catalyst make-up is hence needed to compensate the material loss due to attrition and entrainment from the fluidized beds, which should be limited as much as possible. Therefore it seems reasonable to assume low make-up values leading to negligible effects on plant mass and energy balances. On the other hand, the impact of even small sorbent and catalyst losses might be important on the operating costs, and therefore, experimental tests focused on sorbent and catalyst mechanical resistances would be needed to have reliable estimations on solids losses to be introduced in the simulation model. In this work, a minimum sorbent make-up flow of 0.001 mol of Ca per mol of C fed into the reformer has been considered in the SER plant to compensate for these losses [52,53] (not depicted in the plant layout in Fig. 2 for the sake of simplicity).

After cooling and heat recovery, gas from the reformer is conditioned for compression by removing water in a condenser at 304 K. After condensation, a  $\text{H}_2$ -rich gas stream is obtained (purity close to 97% for the highest S/C molar ratio) and it is compressed up to 20 bar to be purified in a PSA unit.  $\text{H}_2$  compressor has been simulated as a 5-stage intercooled compressor, with intermediate condensate removal. PSA technique for hydrogen purification is based on adsorbing selectively gas species different from hydrogen on a solid surface of a microporous adsorbent such as zeolites or activated carbons. It operates close to ambient temperature and produces a nearly pure  $\text{H}_2$  gas stream (>99.9% of purity) at a pressure slightly lower than feed pressure and an off-gas at low pressure, containing the hydrogen not separated and the rest of impurities ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ).  $\text{H}_2$  recovery factor (HRF) usually ranges from 75 to 90%, greatly influenced by the off-gas to feed pressure ratio. The lower the off-gas pressure, which can range between atmospheric and about 10 bar, the higher the HRF and, therefore, the lower the investment and the operating costs [54]. For a PSA feed gas pressure of 20 bar, a 90% of HRF is possible if PSA off-gas pressure is near atmospheric, but this recovery factor is reduced to 85% if off-gas pressure goes up to 2 bar [54]. Since comparison with the conventional steam reforming plant sets hydrogen output pressure at 29 bar, additional hydrogen compression obtained from the PSA working at 20 bar is needed, as depicted in the plant layout in Fig. 2.

Solids leaving the reformer are sent to the calciner reactor that operates at a temperature high enough to ensure complete calcination. This temperature is set by complying with a number of conflicting requirements that can be summarized as follows:

- the lower limit of the calciner operating temperature is the equilibrium temperature of reaction (3) calculated (according to Baker [55]) for the given  $\text{CO}_2$  partial pressure in the gas exiting the calciner (synthetic Ca-based sorbents can show discrepancies with natural sorbents in the equilibrium data for reaction (3). However, this effect has been neglected since no information about equilibrium data of the synthetic sorbent used is available and, in the absence of better information, information for natural sorbent from Baker [55] has been used);
- a suitable temperature margin over the previous limit has to be kept in order to provide enough driving force for reaction completion;
- on the other hand, as reported in the literature, temperature difference between carbonator and calciner influences to a large extent fuel consumption in the calciner [56]. Thus, the higher the temperature margin, the lower the process conversion efficiency. A 15 K temperature margin between calciner temperature and equilibrium temperature of reaction (3) has been assumed as an acceptable value to meet these needs [57];
- although commercial steam reforming catalyst can face temperatures up to 1273 K, Ca-based sorbent capacity is dramatically affected when going above 1223 K [19,20]. By keeping the calcination temperature at this value and taking into account the assumptions of previous bullets, the maximum operating pressure of the two reactor system is limited to about 3 bar.

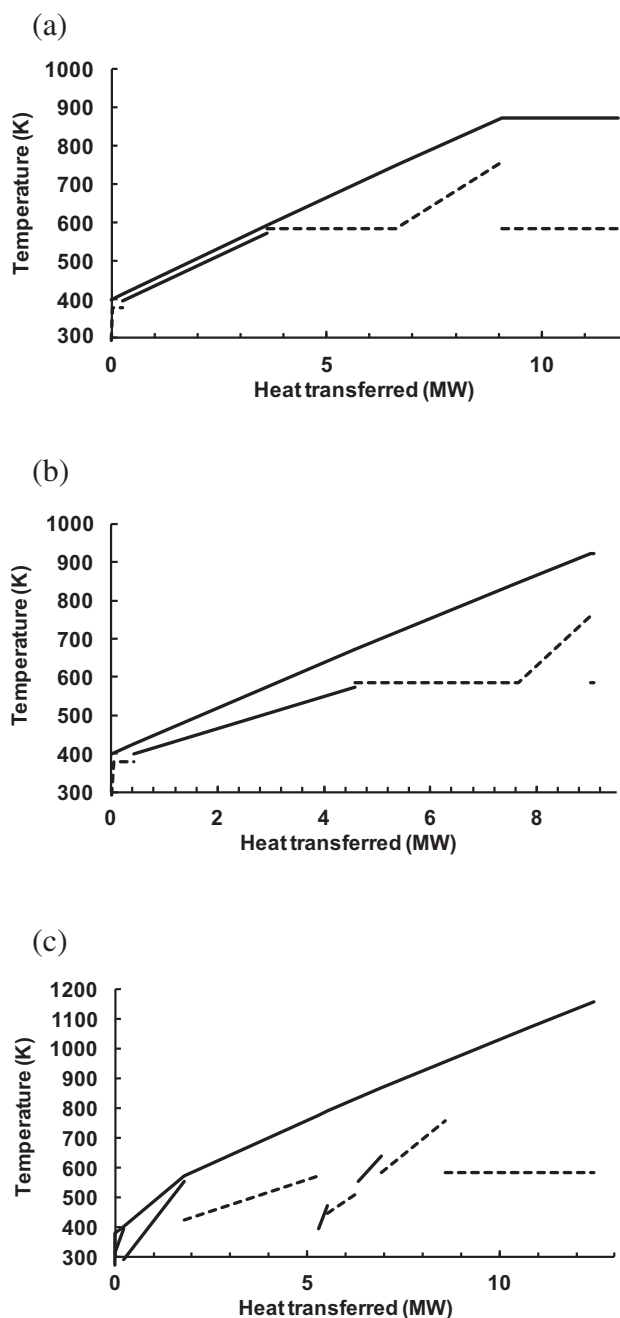
Energy for sorbent calcination is supplied by burning additional NG and the PSA off-gas under oxy-combustion conditions. 95% purity oxygen (with 2% of  $\text{N}_2$  and 3% of Ar in mixture) comes from an Air Separation Unit (ASU), whose energy consumption has been assumed equal to 250 kWh/ton of  $\text{O}_2$  produced [58]. To mitigate hot spots in the calciner, the oxygen stream is diluted to 35% vol.  $\text{O}_2$  content by recycling part of the outlet gas stream from the reactor (stream 22 in Fig. 2). An oxygen excess of about 7% has been taken into account to ensure complete fuel combustion that results in 1.5% vol. oxygen content in the calciner outlet stream (wet basis, equivalent to ~2.6% dry basis). Moreover, due to the oxidant reaction atmosphere and the high temperatures in the calciner, full oxidation of the catalyst has been assumed in this reactor. The catalyst is then reduced in the reformer, where reducing conditions exist, by oxidizing a fraction of the reformer feed as in a chemical looping combustion mechanism.

Gas from calciner is cooled down to 573 K before being split into the stream recycled to the calciner and the one going to purification and compression. A blower is needed in the recycled gas line to compensate for the pressure losses in the calciner and in the heat recovery system. After further cooling and heat recovery, the stream, having a  $\text{CO}_2$  content of 93–94% vol. (dry basis), is purified from the non-

condensable gases by means of a single stage auto-refrigerated cryogenic process. The impure CO<sub>2</sub>-rich stream is initially compressed by a three-stage intercooled compression. The CO<sub>2</sub> knock out drum pressure was set to obtain the required purity specification of 96% mol., resulting to be about 20 bar. CO<sub>2</sub> stream at the intermediate pressure is then dried, cooled down to 219 K and sent to a knockout drum, where the liquid stream is separated from the non-condensable gas-rich stream. CO<sub>2</sub> rich stream is further dehydrated with a circulating triethylene glycol desiccant and/or molecular sieve to prevent plugging due to ice formation in the cold section. The purified liquid CO<sub>2</sub> is then throttled in a valve in order to reduce its temperature and ensure a minimum internal  $\Delta T$  of 2 K in the cryogenic heat exchanger. The gaseous flow exiting the knockout drum is also expanded to nearly atmospheric pressure in a three-stage inter-heated cryogenic expander, recovering part of the compression energy and contributing to the total chilling power by further cooling the impure CO<sub>2</sub> stream before entering the knockout drum. The CO<sub>2</sub>-rich gas stream obtained goes through a second two-stage compression section with intermediate cooling/condensation at 89 bar, and it is finally pumped to 110 bar.

Heat recovered from cooling gas streams is used to pre-heat calciner and reformer feed streams, and to generate superheated steam at 100 bar and 758 K that is expanded in a steam turbine and supplies the steam required in the reformer. To properly arrange the layout of the different heat exchangers, composite curves (Temperature vs. Heat transferred) of gas stream from reformer (Fig. 3(a, b)) and from calciner (Fig. 3(c)) have been drawn. High pressure economiser (HP ECO) delivers water at 573 K close to saturation to the evaporator that produces steam at 585 K. High pressure steam can be generated thanks to the heat released from the reactions inside the reformer (horizontal line in Fig. 3(a)) and to the heat recovered from the outlet gas. Steam generated in this way may reach half of the total amount of steam produced in the process when the reformer operates at 873 K, the lowest reformer temperature analyzed in this study. When the reformer operates at a higher temperature, more energy is required to warm the inlet charge up to the reaction temperature. Therefore, the energy available for steam production in the reformer-carbonator diminishes or even reduces to zero when temperature exceeds 923 K, as explained in Section 3.2.1. In Fig. 3(b) that refers to a case with a reformer operating temperature of 923 K, the horizontal stroke of the heat transfer composite curve is virtually negligible. Additional low pressure steam is produced with the remaining low temperature heat before the PSA purification unit.

Fig. 3(c) depicts the heat recovery system associated to the calciner outlet stream at a higher temperature than the reformer. To reduce the maximum metal temperatures and allow using cheaper materials, high pressure superheater (HP Sh) has been placed after the evaporator at a lower temperature without affecting plant performance. It should be highlighted that no CO-rich syngas stream with high carbon activity is generated in the system, allowing rising superheated steam with no risk of incurring in metal dusting corrosion. The total amount of steam produced from



**Fig. 3 – Composite curves (temperature vs. heat transferred) of: (a) Gas from the reformer at 873 K and at maximum feasible S/C (3.2), (b) Gas from the reformer at 923 K at maximum feasible S/C (2.2), (c) Gas from the calciner at 1158 K (referring to reformer in (b) case) (dashed lines refer to water/steam, and continuous lines to gas).**



heat recovery is expanded to 6 bar to fit the steam export conditions as in the reference case. Steam required in the reformer is drawn at 6 bar and expanded in an additional turbine section to the required 1.27 bar reformer pressure. Eventually, at high S/C ratio, the reformer reactor needs the total amount of steam generated in the process and no steam is therefore left for export. It has been also assumed that boiler feed water is available at 6 bar and 423 K, partly as returning condensate from heat utilities and from low temperature waste heat recovery from the process and from other units which can be available for example in a refinery. The main assumptions made for the system evaluation are summarized in Table 1.

### 3. Simulation results

#### 3.1. Plant performance indexes

Different performance indexes have been defined to analyze global performance of the assessed plant based on the SER process, and to compare it with that of the plant based on conventional steam methane reforming taken as a reference. Fig. 4 shows a simplified diagram of the inputs and products of the H<sub>2</sub> production plant assessed to help in the definition of these performance indexes.

Hydrogen production efficiency,  $\eta_{H_2}$ , defined according to Eq. (8), is the ratio between the energy of the hydrogen output and the energy of the NG fuelled into the plant (both based on LHV).

$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}}{\dot{m}_{NG} \cdot LHV_{NG}} \quad (8)$$

Reference FTR based plant produces 30,000 Nm<sup>3</sup>/h of hydrogen at 29 bar, common size for hydrogen plants installed in refineries. Thus, H<sub>2</sub> production in the simulated plant based on the SER process has been adjusted to this value as in the reference case, and the energy of the H<sub>2</sub> output would be about 90 MW in all the cases.

As mentioned before, SER plant layout has been designed to have a 6 bar slightly superheated steam export as in the reference plant design. The heat associated to this steam export has been calculated assuming that steam at 6 bar is condensed to saturated liquid ( $Q_{th}$ ). Electric consumption in the reference FTR plant with CO<sub>2</sub> capture comes mainly from the CO<sub>2</sub> compression and purification unit (CPU), which represents more than half of the total power output of the steam cycle. Heat is required for stripping the solvent in the MDEA process. In the SER plant, significant additional electric power is required to run the H<sub>2</sub> compressor and the ASU. As a result, electricity from the grid is required in the SER plant, which exhibit a net electricity import in every case analyzed ( $W_{el} < 0$ ).

To consider the contribution of the electricity and heat flows exchanged with the exterior, an equivalent NG thermal input has been defined according to Eq. (9). It represents the NG actually dedicated to H<sub>2</sub> production and is calculated by subtracting from the actual NG input the NG flow rate associated to  $Q_{th}$  and  $W_{el}$ :

$$\dot{m}_{NG,eq} = \dot{m}_{NG} - \frac{Q_{th}}{\eta_{th} \cdot LHV_{NG}} - \frac{W_{el}}{\eta_{el} \cdot LHV_{NG}} \quad (9)$$

$\eta_{th}$  is the reference thermal efficiency considered to produce steam in a conventional industrial boiler (assumed as 90%), and  $\eta_{el}$  is the electric efficiency of an NG fired power plant (assumed as 58.3% [59]). Based on this equivalent NG input, an equivalent hydrogen production efficiency ( $\eta_{eq,H_2}$ ) has been defined according to Eq. (10):

$$\eta_{eq,H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}}{\dot{m}_{NG,eq} \cdot LHV_{NG}} \quad (10)$$

$\eta_{eq,H_2}$  allows comparing homogeneously the thermal performance of plants that produce different amounts of the three final products, properly accounting for the additional production or consumption of utilities. This approach is justified by considering, for example, that the hydrogen plant can be located in a refinery, where steam production is considered a valuable benefit. However, there could be some situations where steam export is useless, and therefore, an alternative performance index would be preferable to evaluate the hydrogen production efficiency. So as to account for these cases, an equivalent hydrogen production efficiency ( $\eta'_{eq,H_2}$ ) has been defined according to Eq. (11).

$$\eta'_{eq,H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}}{\dot{m}_{NG} \cdot LHV_{NG} - \frac{W'_{el}}{\eta_{el}}} \quad (11)$$

It includes an equivalent power generation  $W'_{el}$  defined as sum of the electricity output in the plant,  $W_{el}$ , and the electricity that could be produced by expanding to 0.05 bar the steam available for export at 6 bar. A  $Q_{th}$  to  $W_{el}$  conversion factor of 0.25 MJ<sub>e</sub>/MJ<sub>th</sub> was assumed.

Considering the simplified diagram of the assessed plant in Fig. 4, the carbon capture ratio (CCR) can be calculated with Eq. (12) as the ratio between the mass flow rate of CO<sub>2</sub> sent to storage arising from the CPU, and the mass flow rate of CO<sub>2</sub> associated to the NG fed into the plant:

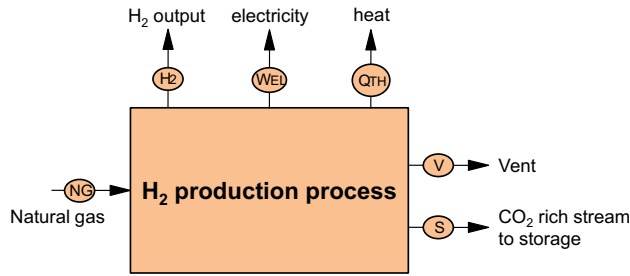
$$CCR = \frac{\dot{m}_S \cdot y_{CO_2,S}}{\dot{m}_{NG} \cdot LHV_{NG} \cdot E_{NG}} \quad (12)$$

where  $y_{CO_2,S}$  is the mass fraction of CO<sub>2</sub> in the liquid stream sent to storage (stream 25 in Fig. 2), and  $E_{NG}$  is the specific CO<sub>2</sub> emission per unit of energy input of NG (57.0 g of CO<sub>2</sub> per MJ<sub>LHV</sub>, according to the assumed NG composition in Table 1). Since the non-converted carbon in the NG fed into the reformer is used as fuel in the calciner, where it is transformed into CO<sub>2</sub> for its storage, CO<sub>2</sub> emissions from the plant come exclusively from the gas vented to the atmosphere in the CPU (stream 26 in Fig. 2), and CCR values around 98% can be attained. For the FTR reference plant, a larger quantity of CO<sub>2</sub> is emitted to the atmosphere with the combustion flue gas from the furnace and lower values of CCR are therefore expected.

Specific CO<sub>2</sub> emissions (expressed as gCO<sub>2</sub> per MJ of H<sub>2</sub> output) in the hydrogen plant are given by Eq. (13):

**Table 1 – Base assumptions made to construct the simulation model of the hydrogen production plant based on the SER process.**

|  |   |
|--|---|
| Natural gas properties   |   |
| Composition (% volume)   | 89% CH <sub>4</sub> ; 7% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ; 1% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ; 0.11% C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ;<br>2% CO <sub>2</sub> ; 0.89% N <sub>2</sub> |
| LHV (MJ/kg)  | 46.482 MJ/kg  |
| S-removal unit   |   |
| Operating temperature  | 638 K   |
| NG pressure loss before S-removal  | 3 bar   |
| SER loop   |   |
| Ca-to-C molar ratio at the reformer inlet  | 3   |
| Catalyst-to-sorbent mass ratio into the reformer                                     | 0.3   |
| Ca-to-C molar sorbent make-up flow   | 0.001   |
| Reformer inlet temperature   | 573–648 K   |
| Reformer temperature   | 873–948 K   |
| Calciner temperature   | 1158–1223 K   |
| O <sub>2</sub> content in the oxidant stream fed into the calciner                   | 35% vol.  |
| O <sub>2</sub> content in the calciner flue gas                                      | 1.5% vol.   |
| Pressure loss in reformer/calciner   | 0.1 bar   |
| Heat recovery system   |   |
| Minimum temperature difference in gas–gas exchangers                                 | 20 K  |
| Minimum temperature difference in gas–liquid exchangers                              | 10 K  |
| Minimum temperature difference in gas–boiling liquid exchangers                      | 10 K  |
| Total pressure loss in a gas cooling line  | 9% of the initial pressure  |
| Heat losses in each heat exchanger   | 0.7% of the heat transferred  |
| Calciner recycle blower  |   |
| Polytropic efficiency  | 80%   |
| Mechanical–electric efficiency   | 94%   |
| Steam cycle parameters   |   |
| Live steam conditions  | 100 bar/758 K   |
| Steam export pressure  | 6 bar   |
| Steam turbine polytropic efficiency  | 80%   |
| Steam turbine mechanical-electric efficiency   | 94%   |
| H <sub>2</sub> compressor  |   |
| Intermediate pressure for PSA separation   | 20 bar  |
| Number of intercooled compression stages   | 5   |
| Final H <sub>2</sub> pressure for plant export                                       | 29 bar  |
| Additional compression stages  | 1   |
| Inter-cooling temperature  | 304 K   |
| Inter-cooling pressure loss  | 1%  |
| Polytropic efficiency for compression stages   | 80%   |
| Mechanical–electric efficiency   | 94%   |
| CO <sub>2</sub> compression and purification   |   |
| Number of intercooled compression stages (before/after CO <sub>2</sub> purification) | 3 + 2   |
| Inter-cooling temperature  | 301 K   |
| Inter-cooling pressure loss  | 1%  |
| Pressure at knockout drum  | 20 bar  |
| Temperature at knockout drum   | 219 K   |
| Minimum $\Delta T$ in cryogenic heat exchanger                                       | 2 K   |
| Final CO <sub>2</sub> purity   | 96 %mol   |
| Isentropic efficiency for cryogenic expander stages                                  | 82%   |
| Mechanical-electric efficiency of cryogenic expander                                 | 90%   |
| Outlet pressure after compression stages   | 89 bar  |
| Final CO <sub>2</sub> pressure   | 110 bar   |
| Isentropic efficiency of compression stages  | 84%   |
| Pump hydraulic efficiency  | 80%   |
| Mechanical–electric efficiency of compressors and pump                               | 94%   |
| NG expander  |   |
| Polytropic efficiency  | 80%   |
| Mechanical–electric efficiency   | 94%   |



**Fig. 4 – Simplified diagram of the main inputs and products of the H<sub>2</sub> production plant in Fig. 2.**

$$E = \frac{\dot{m}_V \cdot y_{CO_2,V}}{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}} \quad (13)$$

Accordingly to Eqs. (9) and (12), an equivalent CCR has been also defined by Eq. (14) to account for the specific emissions associated to the equivalent NG thermal input:

$$CCR_{eq} = \frac{\dot{m}_S \cdot y_{CO_2,S}}{\dot{m}_{NG} \cdot LHV_{NG} \cdot E_{NG} - Q_{th} \cdot E_{th} - W_{el} \cdot E_{el}} \quad (14)$$

where  $E_{th}$  and  $E_{el}$  represent the equivalent specific CO<sub>2</sub> emissions per unit of heat and electricity, respectively. They can be defined according to NG composition and their

respective conversion efficiency resulting in  $E_{th} = 63.3 \text{ gCO}_2/\text{MJ}_{th}$  and  $E_{el} = 97.7 \text{ gCO}_2/\text{MW}_{el}$ . Based on this definition,  $CCR_{eq}$  higher than 100% will be obtained if the net emission credits associated to steam and electricity export compensate the CO<sub>2</sub> released to atmosphere. In the SER plant described in this work, where  $W_{el} < 0$  and almost all the CO<sub>2</sub> produced in the reformer-carbonator is eventually captured in the calciner, this can occur when CO<sub>2</sub> emissions (from a conventional boiler) associated to steam export exceed those CO<sub>2</sub> emissions (from a combined cycle) associated to the electricity import.

The equivalent specific CO<sub>2</sub> emissions (gCO<sub>2</sub> per MJ of H<sub>2</sub> output) can be estimated according to Eq. (15), including the specific CO<sub>2</sub> emissions associated to the heat and electricity produced ( $Q_{th}$  and  $W_{el}$ ):

$$E_{eq} = \frac{\dot{m}_V \cdot y_{CO_2,V} - W_{el} \cdot E_{el} - Q_{th} \cdot E_{th}}{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}} \quad (15)$$

From this definition, negative equivalent specific CO<sub>2</sub> emissions ( $E_{eq} < 0$ ) are attained in case  $CCR_{eq}$  is higher than 100%.

Equivalent  $CCR'_{eq}$  and  $E'_{eq}$  can be also defined, based on Eqs. (14) and (15) respectively, by considering no steam export and an equivalent power generated  $W'_{el}$ , accounting for the additional power producible by expanding the 6 bar steam in analogy to  $\eta'_{eq}$  defined by Eq. (11).

Finally, an estimation of the thermal energy required to avoid the emission of one kg of CO<sub>2</sub>, compared with the reference plant without CO<sub>2</sub> capture, has been done through the equivalent specific primary energy consumption for CO<sub>2</sub> avoided (SPECCA<sub>eq</sub>) index, according to Eq. (16):

**Table 2 – Performance parameters associated to the reference plant with and without CO<sub>2</sub> capture.**

|  | Reference FTR based plant | Reference FTR based plant with CO <sub>2</sub> capture |
|--|---------------------------|--|
| S/C at reformer inlet  | 2.70                      | 4.00   |
| NG thermal input (MW)  | 121.94                    | 130.79   |
| Steam turbine electric output (MW)   | 3.34                      | 3.84   |
| CO <sub>2</sub> compressor electric consumption (MW)   | –                         | 2.15   |
| Other plant auxiliaries (MW)   | 0.96                      | 1.35   |
| Net electric plant output (MW)   | 2.39                      | 0.34   |
| Heat Output (MW)   | 8.62                      | 4.06   |
| Equivalent NG thermal input (MW)   | 108.27                    | 125.69   |
| H <sub>2</sub> yield in the reformer (moles of H <sub>2</sub> obtained in the reformer/equivalent CH <sub>4</sub> fed to the reformer <sup>a</sup> ) | 3.08                      | 3.60   |
| Overall H <sub>2</sub> yield (moles of H <sub>2</sub> output/moles of equivalent CH <sub>4</sub> <sup>a</sup> )                                      | 2.46                      | 2.29   |
| $\eta_{H_2}$ (%)   | 73.98                     | 68.78  |
| $\eta_{eq,H_2}$ (%)  | 83.33                     | 71.57  |
| $\eta'_{eq,H_2}$ (%)   | 79.03                     | 70.03  |
| CCR (%)  | –                         | 84.92  |
| CCR <sub>eq</sub> (%)  | –                         | 88.37  |
| CCR' <sub>eq</sub> (%)   | –                         | 86.47  |
| $E$ (gCO <sub>2</sub> /MJ of H <sub>2</sub> )  | 77.02                     | 12.49  |
| $E_{eq}$ (gCO <sub>2</sub> /MJ of H <sub>2</sub> )   | 68.39                     | 9.26   |
| $E'_{eq}$ (gCO <sub>2</sub> /MJ of H <sub>2</sub> )  | 72.10                     | 11.01  |
| SPECCA <sub>eq</sub> (MJ/kg CO <sub>2</sub> )  | –                         | 3.33   |
| SPECCA' <sub>eq</sub> (MJ/kg CO <sub>2</sub> )   | –                         | 2.66   |

<sup>a</sup> Equivalent CH<sub>4</sub> of a mixture of hydrocarbons is the amount of CH<sub>4</sub> that has the same capacity of generating H<sub>2</sub> by SMR and WGS reactions. Therefore, the molar flow rate of equivalent CH<sub>4</sub> is defined as:  $\dot{M}_{CH_4,eq} = \dot{M}_{CH_4} + 7/4 \cdot \dot{M}_{C_2H_6} + 5/2 \cdot \dot{M}_{C_3H_8} + 13/4 \cdot \dot{M}_{C_4H_{10}}$ .

$$\text{SPECCA}_{\text{eq}} = \frac{1}{E_{\text{eq,ref}}} - \frac{1}{E_{\text{eq}}} \cdot 1000 \quad (16)$$

where  $\eta_{\text{eq,H}_2|_{\text{ref}}}$  is the equivalent hydrogen efficiency of the reference plant without CO<sub>2</sub> capture, and  $E_{\text{eq}}$  and  $E_{\text{ref,eq}}$  are the equivalent specific CO<sub>2</sub> emission, in gCO<sub>2</sub> per MJ of H<sub>2</sub> output, in the assessed plant and in the reference one without CO<sub>2</sub> capture, respectively. For those cases where no steam utilisation is present, an  $\text{SPECCA}'_{\text{eq}}$  could be estimated by substituting in Eq. (16)  $\eta'_{\text{eq,H}_2}$  and  $E'_{\text{eq}}$  instead of  $\eta_{\text{eq,H}_2}$  and  $E_{\text{eq}}$  for both the reference and the assessed plants.

Operating parameters associated to the reference FTR plant with and without CO<sub>2</sub> capture are reported in Table 2. As seen from these results, CCR for the reference plant is near 85% with a modest  $\eta_{\text{H}_2}$  of 68.78%, well below  $\eta_{\text{H}_2}$  for the reference plant without CO<sub>2</sub> capture (73.98%) mainly due to the inefficiencies resulting from using H<sub>2</sub> as fuel in the FTR-furnace.

### 3.2. Sensitivity analysis

A sensitivity analysis has been carried out to appreciate the effect of the main operating parameters on the SER plant performance. Basis for calculation has been kept at 30,000 Nm<sup>3</sup>/h of pure H<sub>2</sub> output at 29 bar so that results can be directly compared to those given for the reference cases in Table 2.

#### 3.2.1. Reforming temperature and S/C molar ratio

This section analyzes the effect of a variation of the reformer-carbonator temperature and the S/C molar ratio on the performance of the SER plant operating at around atmospheric pressure. When the reformer-carbonator reactor of Fig. 2 operates at 873 K, the sensible heat provided by cooling solids from the calciner and by the equilibrium of the SER reactions is higher than heat required to heat up gaseous reactants. This excess heat is therefore balanced by supposing to raise HP steam at 100 bar in the reactor water-walls or immersed tubes. As long as the reactor working temperature increases, the excess heat reduces due to the simultaneous reduction of the heat available from cooling the solids and the increase of heat required to heat up gaseous reactants. At 923 K operating temperature, the excess heat virtually diminishes to zero so that higher operating temperature could be achieved either by providing additional heat from an external source or by supplying hotter gaseous reactants. None of these alternatives have been considered in the present analysis and, as a result, the operating temperature of the reformer-carbonator is limited in the range 873–923 K.

Since the PSA off-gas is used as fuel in the calciner, the PSA regeneration pressure is actually constrained by the calciner pressure so as to avoid an intermediate compressor. In case the calciner is operated at atmospheric pressure, a PSA feed pressure of 20 bar is suitable to reach an HRF of 90% [54]. Burning the PSA off-gas and additional NG in oxygen brings about CO<sub>2</sub> contents in the range of 55–59% at the calciner outlet (stream 18 of Fig. 2). For a bed operated at atmospheric pressure, 1158 K is the temperature required to

achieve complete calcination under the assumptions listed in Section 2.2.

A variation range for the S/C ratio has been identified for each temperature of the reformer-carbonator considered in the analysis. The upper limit of this range corresponds to that configuration where the total amount of steam generated by heat recovery is used in the reformer-carbonator and, consequently, there is no steam export at 6 bar. Under this condition, NG-to-hydrogen conversion increases provided that steam excess favours reforming and WGS reactions. Therefore, this configuration requires the lowest NG input to the reformer to produce the assigned hydrogen output. On the other hand, the high conversion results in a low heating value of the PSA off-gas and, therefore, a larger NG flow rate is sent directly to the calciner as shown in Table 3. Results in this table also show that the higher the reformer temperature, the lower the upper bound of the S/C ratio variation range. As mentioned before, as reforming temperature increases, temperature difference between reactors decreases so that less heat is available from cooling the solids. As a consequence, steam generated in the plant reduces and lower S/C ratios are achievable in the reformer.

Since a reduction of the S/C ratio enhances the off-gas heating value, the lower bound of the S/C variation range is set by the case where the calcination is sustained by exclusively burning the PSA off-gas (i.e. no additional NG input in the calciner is required). This solution leads to maximize the 6 bar steam export.

The results of the complete sensitivity analysis are plotted in Fig. 5, where hydrogen production efficiencies and specific CO<sub>2</sub> emissions are reported according to the different definitions presented previously. Fig. 5(a) presents the curves of the performance indexes,  $\eta_{\text{H}_2}$  and  $E$ , obtained by varying the S/C ratio within the allowed range for different temperatures in the reformer-carbonator. Both reformer temperature and S/C ratio significantly affect parameters analyzed, with better performances at higher S/C ratios and higher SER temperatures on both H<sub>2</sub> efficiency and specific emission. Higher value of S/C ratio implies larger CH<sub>4</sub> conversion in the reformer-carbonator and, therefore, lower NG flow rate needed to accomplish the H<sub>2</sub> production established for comparison. Moreover, increasing reformer temperature translates into a reduced temperature difference between reactors and, as a result, lower heat input in the calciner for solid preheating. Both tendencies cause NG thermal input to the plant to decrease, making  $\eta_{\text{H}_2}$  increase as observed in Fig. 5(a). When credits associated to steam export and power input are accounted for the overall picture changes, as shown in Fig. 5(b). According to this scenario, operating at low reforming temperature and low S/C ratio is preferable from a specific emissions point of view, mainly thanks to the credits associated to steam export. Under these conditions, a larger heat input is required in the calciner due to the higher  $\Delta T$  of the solids to be heated up to the calciner temperature and the higher circulation rate between the reactors. In these cases, despite the higher electric consumption for O<sub>2</sub> production and H<sub>2</sub> compression (containing a larger amount of impurities in cases with lower S/C), the effect of the higher heat

**Table 3 – Sensitivity analysis results for the maximum and minimum values of S/C in the reformer at atmospheric pressure for different temperatures (for these cases, calciner operates at 1158 K).**

| Reformer temperature   | 873 K |       | 893 K |       | 923 K |       |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| S/C at reformer inlet  | 3.23  | 1.82  | 2.93  | 1.86  | 2.16  | 1.98  |
| NG thermal input to the plant (MW)   | 112.6 | 115.8 | 111.0 | 113.1 | 107.6 | 107.7 |
| % of NG sent to reformer   | 81.04 | 100.0 | 83.77 | 100.0 | 96.37 | 100.0 |
| CaO to CaCO <sub>3</sub> conversion in the reformer, %   | 30.92 | 24.60 | 29.68 | 24.37 | 24.58 | 23.35 |
| Total thermal input to the calciner, $H_{calc}$ (MW)   | 35.90 | 38.17 | 34.41 | 35.79 | 31.22 | 31.28 |
| PSA off-gas thermal input to calciner (MW)   | 14.42 | 38.17 | 16.28 | 35.79 | 26.78 | 31.28 |
| Heat extracted from reformer-carbonator (MW)   | 2.69  | 5.87  | 1.42  | 3.48  | 0.05  | 0.18  |
| Steam turbine electric output (MW)   | 5.09  | 5.30  | 4.69  | 4.78  | 3.78  | 3.76  |
| NG expansion (MW)  | 1.40  | 1.44  | 1.38  | 1.40  | 1.34  | 1.34  |
| ASU electric consumption (MW)  | 2.98  | 3.23  | 2.86  | 3.02  | 2.59  | 2.60  |
| H <sub>2</sub> compressor electric consumption (MW)  | 5.45  | 5.80  | 5.50  | 5.80  | 5.75  | 5.83  |
| CO <sub>2</sub> compression and purification (MW)  | 2.54  | 2.62  | 2.51  | 2.55  | 2.43  | 2.43  |
| Other plant auxiliaries (MW)   | 0.51  | 0.52  | 0.48  | 0.48  | 0.39  | 0.40  |
| Net electric plant output (MW)   | −4.99 | −5.43 | −5.28 | −5.67 | −6.04 | −6.16 |
| Heat output (MW)   | 0.00  | 6.93  | 0.00  | 4.86  | 0.00  | 0.62  |
| Equivalent NG thermal input (MW)   | 121.2 | 117.5 | 120.1 | 117.4 | 117.9 | 117.5 |
| H <sub>2</sub> yield in the reformer (moles of H <sub>2</sub> obtained in the reformer/equivalent CH <sub>4</sub> fed to the reformer) | 3.64  | 2.87  | 3.58  | 2.94  | 3.21  | 3.09  |
| Overall H <sub>2</sub> yield (moles of H <sub>2</sub> output/moles of equivalent CH <sub>4</sub> fed to the plant)                     | 2.66  | 2.58  | 2.70  | 2.65  | 2.78  | 2.78  |
| $\eta_{H_2}$ (%)   | 79.90 | 77.67 | 81.03 | 79.56 | 83.67 | 83.56 |
| $\eta_{eq,H_2}$ (%)  | 74.25 | 76.60 | 74.92 | 76.63 | 76.31 | 76.55 |
| $\eta'_{eq,H_2}$ (%)   | 74.25 | 73.64 | 74.92 | 74.53 | 76.31 | 76.27 |
| CCR (%)  | 98.51 | 98.37 | 98.56 | 98.51 | 98.72 | 98.72 |
| CCR <sub>eq</sub> (%)  | 91.54 | 97.01 | 91.14 | 94.90 | 90.04 | 90.44 |
| CCR' <sub>eq</sub> (%)   | 91.54 | 93.26 | 91.14 | 92.29 | 90.04 | 90.12 |
| $E$ (gCO <sub>2</sub> /MJ of H <sub>2</sub> )  | 1.06  | 1.17  | 1.01  | 1.07  | 0.87  | 0.87  |
| $E_{eq}$ (gCO <sub>2</sub> /MJ of H <sub>2</sub> )   | 6.49  | 2.22  | 6.74  | 3.80  | 7.43  | 7.12  |
| $E'_{eq}$ (gCO <sub>2</sub> /MJ of H <sub>2</sub> )  | 6.49  | 5.22  | 6.74  | 5.89  | 7.43  | 7.38  |
| SPECCA <sub>eq</sub> (MJ/kg CO <sub>2</sub> )  | 2.37  | 1.59  | 2.18  | 1.62  | 1.81  | 1.73  |
| SPECCA' <sub>eq</sub> (MJ/kg CO <sub>2</sub> )   | 1.24  | 1.39  | 1.06  | 1.15  | 0.70  | 0.71  |

recovered and delivered as low pressure steam prevails. In case steam is useless for export (Fig. 5(c)), configurations with higher S/C and higher SER temperatures show better H<sub>2</sub> production efficiencies (a smooth optimum S/C value can actually exist), while differences in specific emissions become smaller.

The maximum  $\eta_{H_2}$  obtained in the analysis is 83.7%, attained by the configuration featuring the highest reformer-carbonator operating temperature (923 K) and highest possible S/C ratio (2.16). Moreover, under these conditions,  $\eta_{eq,H_2}$  and  $\eta'_{eq,H_2}$  obtained are also among the highest values from the cases analysed (76.3% both of them). Temperature, pressure, flow rate and composition of the main gas streams (referred to Fig. 2) of this case are reported in Table 4.

When compared to the reference FTR technology, despite the high energy demand in the calciner reactor, it is noticed that between 10 and 20% less additional fuel is required in the SER plant in comparison with the FTR plant including CO<sub>2</sub> capture, as already assessed in the literature [8,10,17]. As a consequence of this fact, and due to the higher CH<sub>4</sub> conversion in the reformer, further favoured by operating at atmospheric pressure, the SER plant achieves higher  $\eta_{H_2}$  than the FTR case with CO<sub>2</sub> capture. As seen from Fig. 5(a), the lowest  $\eta_{H_2}$  obtained for the SER plant is about 77.7% (operating at 873 K in the reformer and with minimum S/C ratio in the

reformer-carbonator), which is about 9 percentage points above the  $\eta_{H_2}$  assessed for the FTR plant featuring CO<sub>2</sub> capture. When equivalent H<sub>2</sub> production efficiencies are considered, differences reduce but are still significant, with improvements of about 3–6 percentage points for the SER cases.

Also about specific emissions, SER cases show significantly better results than FTR plants, thanks to the high carbon capture rates. CCR and CCR<sub>eq</sub> higher than 98 and 90% respectively can be obtained, due to the fact that almost all the carbon fed to the plant with NG is recovered as CO<sub>2</sub> for storage in the calciner. In comparison, CCR and CCR<sub>eq</sub> evaluated for the FTR case just limit to 84.9 and 88.4% respectively. Correspondingly, specific emissions of the SER plants are significantly reduced with respect to FTR. A 53% reduction in equivalent emission  $E'_{eq}$  (from 11.01 to 5.22 gCO<sub>2</sub>/MJ<sub>H2</sub>) is achieved by SER plant with 873 K reforming temperature and minimum S/C ratio. Even higher reductions ensue for  $E$  and  $E_{eq}$  indexes.

By combining energy consumption and emissions, it is observed that SPECCA<sub>eq</sub> and SPECCA'<sub>eq</sub> values of 1.59–2.37 MJ/kgCO<sub>2</sub> (vs. 3.33 MJ/kgCO<sub>2</sub> of the FTR case) and 0.70–1.39 MJ/kgCO<sub>2</sub> (vs. 2.66 MJ/kgCO<sub>2</sub>) are obtained respectively, induced by both the high H<sub>2</sub> production efficiencies and the nearly complete carbon capture achieved in the SER plant. As commonly obtained in hydrogen production plants

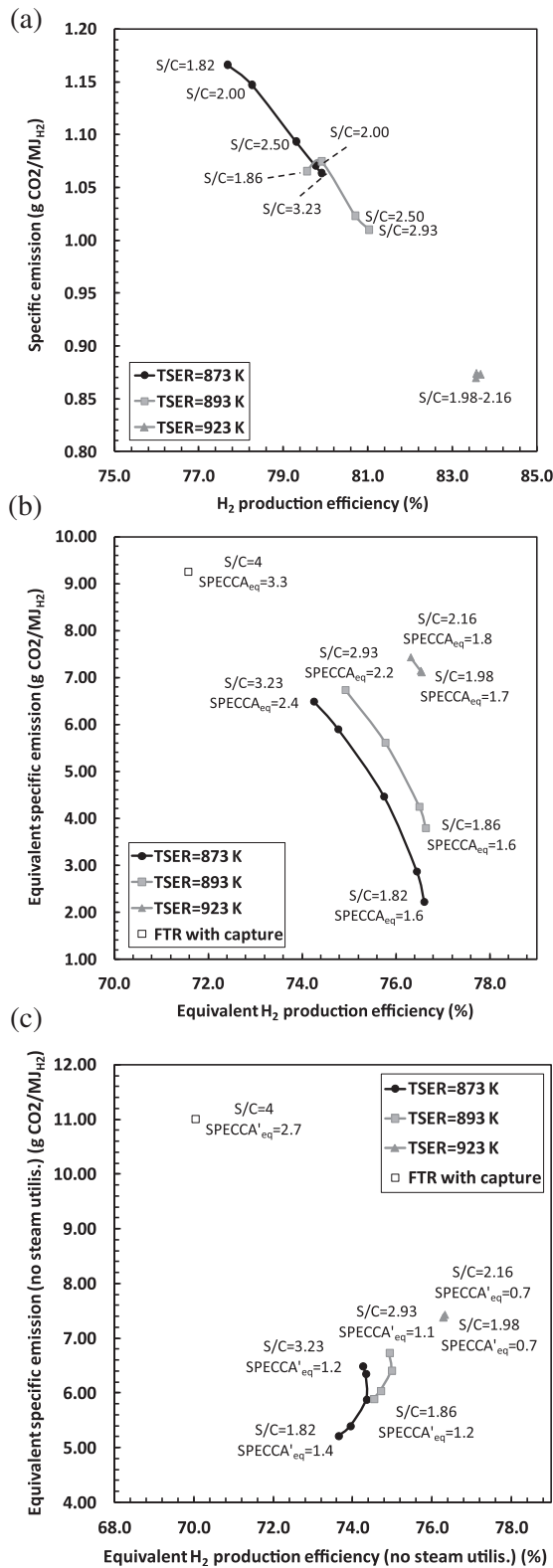


Fig. 5 – (a)  $\eta_{H_2}$  vs. E, (b)  $\eta_{eq,H_2}$  vs.  $E_{eq}$  and (c)  $\eta'_{eq,H_2}$  vs.  $E'_{eq}$  for different reformer-carbonator temperatures and S/C ratios at atmospheric pressure.

with CO<sub>2</sub> capture, it is confirmed that SPECCA<sub>eq</sub> values obtained in this work for the SER plant are well below those reported for power generation plants that, in the case of an SER plant coupled with a gas turbine combined cycle, have been estimated at 3.4 MJ/kg CO<sub>2</sub> avoided [18]. Certainly, this is also a consequence of the intrinsic lower invasiveness of including pre-combustion CO<sub>2</sub> capture in a plant producing H<sub>2</sub> than in a power plant.

### 3.2.2. Operating pressure and PSA H<sub>2</sub> recovery factor

An elevated pressure for calciner and reformer reduces the energy consumption to run the H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> compressors necessary to take the streams to the desired final values of 29 bar and 110 bar, respectively. However, lower CH<sub>4</sub> conversions in the reformer than those at atmospheric pressure are achieved due to the negative effect of pressure on the thermodynamic equilibrium of the SER reactions. Given the maximum calciner temperature of 1223 K stated in Section 2.2 and according to the CO<sub>2</sub> partial pressure that results from burning NG and PSA off-gas in the calciner, 3 bar is the highest pressure limit for operating the calciner ensuring a difference between equilibrium pressure of reaction (3) and CO<sub>2</sub> partial pressure high enough to drive the reaction. Such a difference is about 0.4 bar (around 0.1 in terms of CO<sub>2</sub> molar fraction) and corresponds to a temperature difference of around 20 K between equilibrium temperature and calciner temperature.

In order to evaluate the effects of operating at 3 bar in the reformer and in the calciner, a sensitivity analysis, similar to that performed at atmospheric pressure, has been carried out by modifying the temperature of the reformer-carbonator and testing the range of feasible S/C ratios in the reformer. Since the HRF in the PSA unit is dramatically affected by the operating pressure ratio, feed gas pressure in the PSA unit has been raised to 30 bar in this analysis to avoid excessively reducing HRF. Doing so, the HRF remains at a proper value of 85% for an off-gas pressure of around 3 bar [54]. Consequently, additional H<sub>2</sub> compression after the PSA unit is not needed in these cases to reach the pressure of 29 bar set for hydrogen output and PSA off-gas can be directly used as fuel in the calciner with no need of compression. In addition to these cases, a set of simulations has also been performed considering the release of PSA off-gas at lower pressure (1.27 bar) in order to re-establish an HRF in the PSA unit of 90% (maintaining feed gas pressure in the PSA unit at 20 bar as in the cases in Section 3.2.1). In these cases, a compressor has been added to pressurize the PSA off-gas up to the calciner pressure, and additional compression would be needed to reach the pressure of 29 bar set for hydrogen output.

Table 5 reports plant performance obtained for maximum and minimum S/C ratios at the different reformer temperatures analysed. Compared with the results at atmospheric pressure in Fig. 6(a) for a reformer temperature of 873 and 923 K, noticeably lower  $\eta_{H_2}$  values and higher specific CO<sub>2</sub> emissions result when operating at 3 bar. This is mainly due to the higher temperature difference between two reactors, which translates into a higher heat input in the calciner and higher total NG thermal input to get the established hydrogen output. Another reason of the lower  $\eta_{H_2}$  is the negative effect

**Table 4 – Temperature, pressure, mass flow rate and composition of the main gas streams in Fig. 2, for reformer at 923 K and atmospheric pressure, with the maximum S/C ratio of 2.16.**

| Stream | T (K)  | P (bar) | G (kg/s) | M (kmol/s) | Molar composition (%) |       |                 |                 |                |                  |                |                |       |
|--------|--------|---------|----------|------------|-----------------------|-------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|-------|
|        |        |         |          |            | CH <sub>4</sub>       | CO    | CO <sub>2</sub> | C <sub>2+</sub> | H <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | Ar    |
| 1      | 288.0  | 30.40   | 2.31     | 0.128      | 89.00                 | –     | 2.00            | 8.11            | –              | –                | 0.89           | –              | –     |
| 2      | 553.0  | 28.88   | 2.32     | 0.131      | 87.12                 | –     | 1.96            | 7.94            | 2.11           | –                | 0.87           | –              | –     |
| 3      | 638.0  | 27.36   | 2.32     | 0.131      | 87.12                 | –     | 1.96            | 7.94            | 2.11           | –                | 0.87           | –              | –     |
| 4      | 421.7  | 1.27    | 2.32     | 0.131      | 87.12                 | –     | 1.96            | 7.94            | 2.11           | –                | 0.87           | –              | –     |
| 5      | 648.0  | 1.27    | 7.43     | 0.415      | 26.44                 | –     | 0.59            | 2.41            | 0.64           | 69.65            | 0.26           | –              | –     |
| 6      | 923.0  | 1.17    | 3.42     | 0.546      | 2.99                  | 2.40  | 1.04            | –               | 76.35          | 17.02            | 0.20           | –              | –     |
| 7      | 673.0  | 1.09    | 3.42     | 0.546      | 2.99                  | 2.40  | 1.04            | –               | 76.35          | 17.02            | 0.20           | –              | –     |
| 8      | 399.0  | 1.01    | 3.42     | 0.546      | 2.99                  | 2.40  | 1.04            | –               | 76.35          | 17.02            | 0.20           | –              | –     |
| 9      | 304.0  | 1.01    | 2.12     | 0.473      | 3.44                  | 2.76  | 1.20            | –               | 87.97          | 4.39             | 0.23           | –              | –     |
| 10     | 311.0  | 20.0    | 1.78     | 0.455      | 3.59                  | 2.88  | 1.25            | –               | 91.62          | 0.42             | 0.24           | –              | –     |
| 11     | 311.0  | 29.0    | 0.75     | 0.372      | –                     | –     | –               | –               | 100.0          | –                | –              | –              | –     |
| 13     | 421.7  | 1.27    | 0.10     | 0.005      | 87.12                 | –     | 1.96            | 7.94            | 2.11           | –                | 0.87           | –              | –     |
| 15     | 473.0  | 1.27    | 1.12     | 0.085      | 24.67                 | 15.36 | 6.81            | 0.50            | 49.05          | 2.27             | 1.34           | –              | –     |
| 16     | 298.0  | 1.27    | 2.87     | 0.089      | –                     | –     | –               | –               | –              | –                | 1.91           | 95.00          | 3.09  |
| 17     | 517.0  | 1.27    | 8.30     | 0.249      | –                     | –     | 37.92           | –               | –              | 23.70            | 1.46           | 35.06          | 1.86  |
| 18     | 1158.0 | 1.17    | 13.42    | 0.395      | –                     | –     | 59.14           | –               | –              | 36.97            | 1.21           | 1.50           | 1.17  |
| 19     | 825.4  | 1.11    | 13.42    | 0.395      | –                     | –     | 59.14           | –               | –              | 36.97            | 1.21           | 1.50           | 1.17  |
| 20     | 790.9  | 1.09    | 13.42    | 0.395      | –                     | –     | 59.14           | –               | –              | 36.97            | 1.21           | 1.50           | 1.17  |
| 21     | 745.0  | 1.06    | 13.42    | 0.395      | –                     | –     | 59.14           | –               | –              | 36.97            | 1.21           | 1.50           | 1.17  |
| 22     | 573.0  | 1.01    | 5.42     | 0.160      | –                     | –     | 59.14           | –               | –              | 36.97            | 1.21           | 1.50           | 1.17  |
| 24     | 304.0  | 1.01    | 6.55     | 0.155      | –                     | –     | 89.68           | –               | –              | 4.43             | 1.84           | 2.28           | 1.78  |
| 25     | 302.7  | 110.0   | 6.24     | 0.143      | –                     | –     | 96.00           | –               | –              | 0.00             | 0.97           | 1.72           | 1.31  |
| 26     | 293.0  | 1.01    | 0.19     | 0.005      | –                     | –     | 33.85           | –               | –              | –                | 28.27          | 20.80          | 17.07 |
| 27     | 423.0  | 6.00    | 5.03     | 0.279      | –                     | –     | –               | –               | –              | 100.0            | –              | –              | –     |
| 28     | 573.0  | 100.0   | 0.03     | 0.002      | –                     | –     | –               | –               | –              | 100.0            | –              | –              | –     |
| 29     | 573.0  | 100.0   | 2.05     | 0.114      | –                     | –     | –               | –               | –              | 100.0            | –              | –              | –     |
| 31     | 758.0  | 100.0   | 5.03     | 0.279      | –                     | –     | –               | –               | –              | 100.0            | –              | –              | –     |
| 32     | 444.8  | 6.0     | –        | –          | –                     | –     | –               | –               | –              | 100.0            | –              | –              | –     |

of pressure on steam reforming equilibrium, leading to reduced CH<sub>4</sub> conversions at a given temperature and S/C ratio. As a result, the  $\eta_{H_2}$  obtained when operating at 3 bar at the same SER temperature is around 6–8 percentage points lower than the corresponding case at atmospheric pressure. However,  $\eta_{H_2}$  obtained at 3 bar is still above that obtained for the FTR reference plant featuring CO<sub>2</sub> capture, and an advantage of at least 3 percentage points has been obtained for every case in Fig. 6(a) with respect to the FTR case. From results in Table 5, it can be appreciated that the maximum S/C ratio achievable at the different temperatures analysed at 3 bar is higher than the maximum S/C ratio feasible at atmospheric pressure, mainly because the higher temperature in the calciner allows for a larger heat recovery, and therefore a larger steam production. From an  $\eta_{eq,H_2}$  point of view, results are pretty similar for both pressures analysed when S/C ratio in the reformer is minimized as depicted in Fig. 6(b). When the operating pressure increases, there is a trade-off between the benefit reported by a reduced electric consumption of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> compressors together with the increased steam production, and the disadvantage associated to a higher NG thermal input and a higher ASU electric consumption. As a consequence of these effects, in the best cases  $\eta_{eq,H_2}$  results in almost the same values when operating at 3 bar, while specific emissions averagely reduce and turn even negative in some cases, due to the emission credits

associated to steam export. However, if there is no steam utilisation,  $\eta'_{eq,H_2}$  values at 3 bar are below those at atmospheric pressure and differences of around 2–3 percentage points can be observed for a given S/C molar ratio and SER temperature, according to Fig. 6(c). With respect to the FTR reference plant, pressurized SER plants show better  $\eta'_{eq,H_2}$  efficiency with a minimum advantage of around one percentage point. On the other hand, advantages of the high pressure cases in terms of specific emissions are maintained when no steam utilization is considered.

From the same figures, it can be observed that when HRF of 90% is re-established by reducing the pressure of the PSA off-gas, an improvement of about 1 percentage point of  $\eta_{H_2}$  and  $\eta'_{eq,H_2}$  is obtained with respect to the corresponding cases with reforming reactor at 873 K, as well as for the maximum  $\eta_{eq,H_2}$  that raises up to around 77.5% if reformer is operated at the minimum S/C ratio. Conversely, equivalent emissions slightly reduce mainly due to the larger steam export. On the whole, a moderate effect can be obtained by improving the HRF in the PSA unit.

According to the results obtained for the performance indexes at different pressures, operating at atmospheric pressure is preferable from a hydrogen efficiency point of view (either when there is external steam utilisation or not), while pressurized cases shows lower specific emissions. From an operation and economic point of view, pressurized reactors

**Table 5 – Sensitivity analysis results for the maximum and minimum values of S/C in the reformer at 3 bar for different temperatures and two different HRF in the PSA unit (for these cases, calciner operates at 1223 K).**

| Reformer temperature   | 873 K |        | 923 K |       | 948 K |       | 873 K |        |
|--|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| S/C at reformer inlet  | 4.30  | 2.02   | 3.67  | 2.12  | 3.24  | 2.21  | 4.34  | 1.86   |
| PSA off-gas pressure (bar)   | 3.14  | 3.14   | 3.14  | 3.14  | 3.14  | 3.14  | 1.27  | 1.27   |
| HRF in PSA (%)   | 85    | 85     | 85    | 85    | 85    | 85    | 90    | 90     |
| NG thermal input (MW)  | 119.6 | 125.2  | 116.0 | 119.2 | 113.7 | 115.3 | 118.2 | 124.7  |
| % of NG sent to reformer   | 79.8  | 100.0  | 83.8  | 100.0 | 87.7  | 100.0 | 76.2  | 100.0  |
| CaO to CaCO <sub>3</sub> conversion in the reformer, %   | 31.84 | 24.82  | 30.39 | 25.01 | 28.62 | 24.68 | 31.87 | 23.65  |
| Total thermal input to the calciner, $H_{\text{calc}}$ (MW)  | 43.60 | 47.89  | 40.11 | 42.45 | 37.94 | 39.06 | 41.48 | 46.42  |
| PSA off-gas thermal input to calciner (MW)   | 19.35 | 47.89  | 21.26 | 42.45 | 23.90 | 39.06 | 13.14 | 46.42  |
| Heat extracted from reformer-carbonator (MW)   | 4.17  | 9.98   | 1.12  | 4.72  | 0.45  | 1.38  | 3.87  | 10.28  |
| Steam turbine electric output (MW)   | 5.78  | 6.53   | 5.01  | 5.41  | 4.53  | 4.68  | 5.51  | 6.41   |
| NG expansion (MW)  | 1.10  | 1.15   | 1.07  | 1.10  | 1.05  | 1.06  | 1.09  | 1.15   |
| ASU electric consumption (MW)  | 3.53  | 3.97   | 3.25  | 3.50  | 3.07  | 3.19  | 3.42  | 3.92   |
| H <sub>2</sub> compressor electric consumption (MW)  | 4.16  | 4.48   | 4.21  | 4.46  | 4.27  | 4.46  | 3.75  | 4.07   |
| CO <sub>2</sub> compression and purification (MW)  | 2.06  | 2.15   | 2.00  | 2.05  | 1.96  | 1.99  | 2.03  | 2.14   |
| Other plant auxiliaries (MW)   | 0.64  | 0.64   | 0.57  | 0.56  | 0.52  | 0.50  | 0.80  | 0.96   |
| Net electric plant output (MW)   | −3.51 | −3.56  | −3.95 | −4.06 | −4.24 | −4.40 | −3.40 | −3.53  |
| Heat output (MW)   | 0.00  | 12.35  | 0.00  | 7.82  | 0.00  | 4.73  | 0.00  | 13.15  |
| Equivalent NG thermal input (MW)   | 125.6 | 117.6  | 122.8 | 117.5 | 121.0 | 117.6 | 124.1 | 116.1  |
| H <sub>2</sub> yield in the reformer (moles of H <sub>2</sub> obtained in the reformer/equivalent CH <sub>4</sub> fed to the reformer) | 3.69  | 2.81   | 3.62  | 2.95  | 3.53  | 3.05  | 3.69  | 2.67   |
| Overall H <sub>2</sub> yield (moles of H <sub>2</sub> output/moles of equivalent CH <sub>4</sub> fed to the plant)                     | 2.50  | 2.39   | 2.58  | 2.51  | 2.63  | 2.60  | 2.53  | 2.40   |
| $\eta_{\text{H}_2}$ (%)  | 75.23 | 71.85  | 77.54 | 75.47 | 79.12 | 78.03 | 76.10 | 72.14  |
| $\eta_{\text{eq,H}_2}$ (%)   | 71.63 | 76.51  | 73.28 | 76.59 | 74.36 | 76.51 | 72.51 | 77.46  |
| $\eta'_{\text{eq,H}_2}$ (%)  | 71.63 | 71.39  | 73.28 | 73.26 | 74.36 | 74.46 | 72.51 | 71.90  |
| CCR (%)  | 98.13 | 97.95  | 98.26 | 98.16 | 98.36 | 98.31 | 98.23 | 98.06  |
| CCR <sub>eq</sub> (%)  | 93.44 | 104.31 | 92.86 | 99.62 | 92.44 | 96.40 | 93.61 | 105.29 |
| CCR' <sub>eq</sub> (%)   | 93.44 | 97.33  | 92.86 | 95.28 | 92.44 | 93.82 | 93.61 | 97.73  |
| $E$ (gCO <sub>2</sub> /MJ of H <sub>2</sub> )  | 1.42  | 1.63   | 1.28  | 1.39  | 1.18  | 1.23  | 1.32  | 1.54   |
| $E_{\text{eq}}$ (gCO <sub>2</sub> /MJ of H <sub>2</sub> )  | 5.22  | −3.21  | 5.55  | 0.29  | 5.79  | 2.68  | 5.02  | −3.89  |
| $E'_{\text{eq}}$ (gCO <sub>2</sub> /MJ of H <sub>2</sub> )   | 5.22  | 2.13   | 5.55  | 3.67  | 5.79  | 4.73  | 5.02  | 1.80   |
| SPECCA <sub>eq</sub> (MJ/kg CO <sub>2</sub> )  | 3.10  | 1.49   | 2.62  | 1.55  | 2.31  | 1.63  | 2.82  | 1.26   |
| SPECCA' <sub>eq</sub> (MJ/kg CO <sub>2</sub> )   | 1.95  | 1.94   | 1.49  | 1.46  | 1.20  | 1.15  | 1.69  | 1.78   |

would lead to compact vessels and less compression requirements, which would turn into lower investment costs expected, with possible lower cost of hydrogen produced and CO<sub>2</sub> avoided.

### 3.2.3. Effect of Ca-to-C molar ratio in the reformer

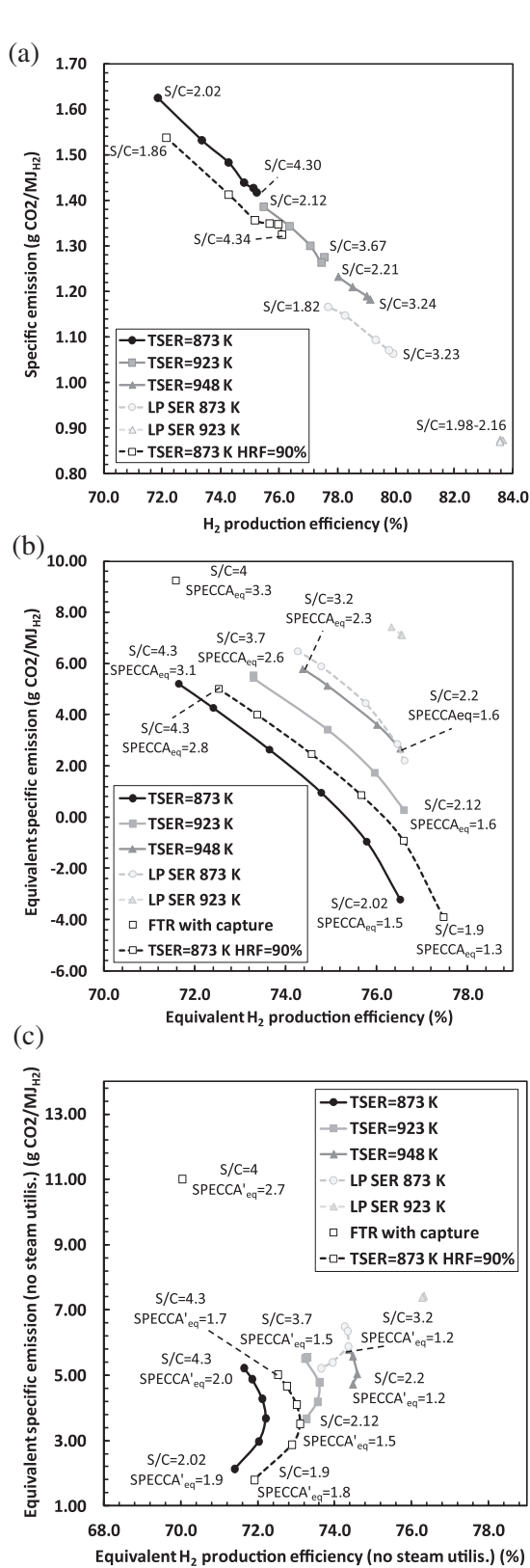
The Ca-to-C molar ratio chosen at the reformer inlet determines the solid circulation between reactors and, therefore, the energy balance in the system. So far, the Ca-to-C molar ratio in the reformer has been set to 3, leading to CaO to CaCO<sub>3</sub> conversions between 23 and 32% in the cases assessed (meaning 58–80% conversion of the active CaO). For a given operating temperature of reformer-carbonator and calciner, the higher the Ca-to-C molar ratio, the higher the fuel thermal power required in the calciner ( $H_{\text{calc}}$ ) to heat the incoming solids up to the calcination temperature. Correspondingly higher sensible heat of the solids is released in the reformer leading to a larger steam production. The increase of fuel input to the calciner and the amount of steam exported for a given S/C ratio, have opposite effects on  $\eta_{\text{eq,H}_2}$  and  $\eta'_{\text{eq,H}_2}$ . In the equilibrium reactor model assumed for the reformer-carbonator reactor, any other effect associated to changes in the Ca-to-C molar ratio (e.g. gas–solid contact time, reaction kinetics) cannot

be observed. More detailed reactor models (including reaction kinetics, gas–solid mixing model or reactor dimensioning) would be needed to evaluate these effects. Therefore, considerations shown in this work are consistent with the equilibrium calculations assumed for the reformer-carbonator reactor.

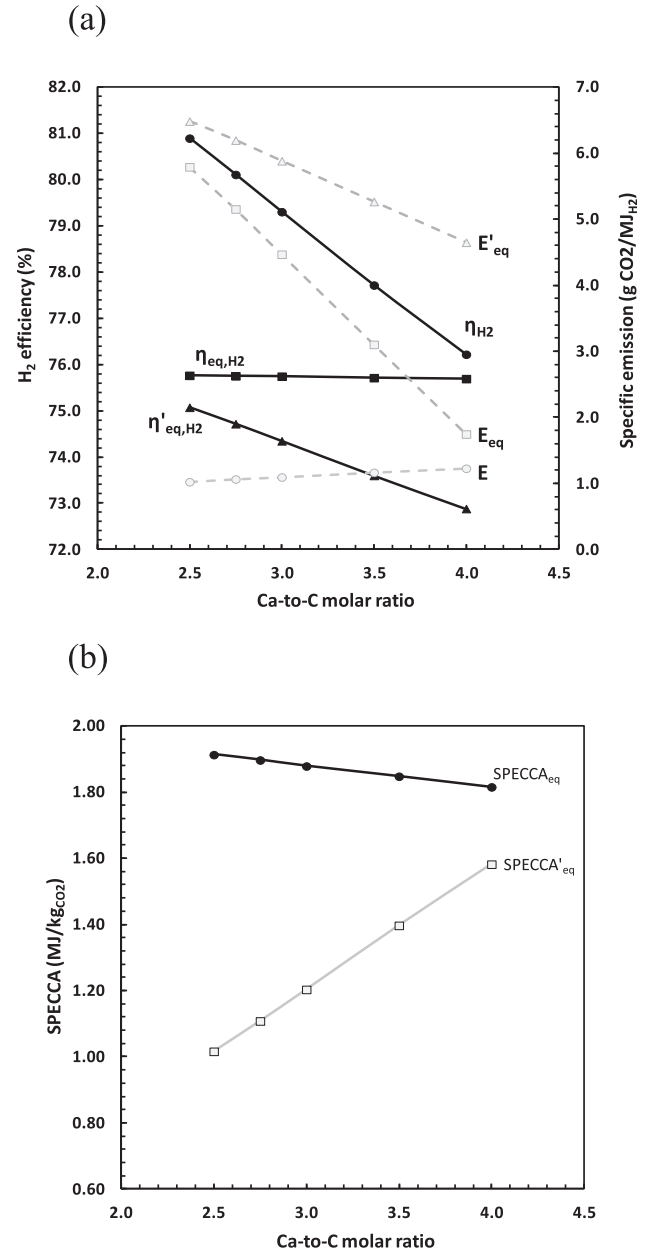
To analyze the overall effect of the Ca-to-C molar ratio in the plant performance a sensitivity analysis has been carried out with reference to the case with atmospheric reformer operating at 873 K and 2.5 S/C ratio. The temperature chosen allows wide variability of the S/C ratio to the reformer while the S/C ratio optimises  $\eta'_{\text{eq,H}_2}$ , whereas  $\eta_{\text{H}_2}$  and  $\eta_{\text{eq,H}_2}$  show small improvements for higher S/C ratio. Under these reference conditions, setting the Ca-to-C ratio equal to 3 brings about a 28.8% conversion of CaO to CaCO<sub>3</sub> in the reformer (corresponding to a conversion of around 72% of the active CaO) and heat fuel input required in the calciner  $H_{\text{calc}}$  is equal to 36.5 MW<sub>LHV</sub> (of which 21.0 MW<sub>LHV</sub> supplied by the PSA off-gas).

Different values have been assigned to the Ca-to-C ratio (2.5, 2.75, 3, 3.5 and 4) as depicted in Fig. 7. By modifying this ratio, the amount of catalyst circulating between the reactors is accordingly changed to maintain the given catalyst-to-sorbent mass ratio of 0.3. Despite the H<sub>2</sub>





**Fig. 6 – (a)  $\eta_{H_2}$  vs.  $E$ , (b)  $\eta_{eq,H_2}$  vs.  $E_{eq}$  and (c)  $\eta'_{eq,H_2}$  vs.  $E'_{eq}$  for different reformer-carbonator temperatures and S/C ratios at 3 bar, compared with the atmospheric pressure cases at 873 and 923 K in the reformer-carbonator (already depicted in Fig. 5).**



**Fig. 7 – (a) H<sub>2</sub> production efficiencies, specific emissions and (b) SPECCA<sub>eq</sub>, SPECCA'<sub>eq</sub> vs. Ca-to-C molar ratio for reformer-carbonator at 873 K and atmospheric pressure.**

consumed in the reformer-carbonator by catalyst activation (according to Eq. (7)), H<sub>2</sub> yield in the reformer (mol of H<sub>2</sub>/mol equivalent CH<sub>4</sub> as defined in Table 2) is almost constant between 3.37 and 3.40 when modifying the Ca-to-C ratio since the S/C ratio remains invariable at 2.5. However, it can be noticed in Fig. 7(a) that  $\eta_{H_2}$  decreases substantially from around 81% to almost 76% when increasing Ca-to-C ratio from 2.5 to 4, due to an increase in  $H_{calc}$  (from 34.9 MW<sub>LHV</sub> to 39.7 MW<sub>LHV</sub>). On the contrary, negligible effect of the Ca-to-C ratio is observed on  $\eta_{eq,H_2}$  (constant at around 75.7%) because of the credits associated to the higher steam export

(up to around 7 MW at Ca-to-C of 4), which compensate the larger NG thermal input into the process. If steam export is not possible and steam produced can only be used for electricity production,  $\eta'_{\text{eq,H}_2}$  decreases from 75.1% to 72.9% with the Ca-to-C molar ratio. This reduction is not as pronounced as for  $\eta_{\text{H}_2}$ , since the additional electricity produced reduces the net electricity import and moderates the effect on  $\eta'_{\text{eq,H}_2}$ .

As far as specific emissions are concerned, it is observed that higher Ca-to-C ratios have practically no effect on  $E$ , since CCR in the plant is nearly independent on  $H_{\text{calc}}$ , while  $E_{\text{eq}}$  and  $E'_{\text{eq}}$  reduce due to the benefits on the avoided emissions associated to heat and power export.

As a result of the combined effects of  $\text{H}_2$  production efficiency and emissions, a slight reduction of around 0.10 MJ/kg  $\text{CO}_2$  and a more pronounced increase of around 0.60 MJ/kg  $\text{CO}_2$  avoided are observed for the  $\text{SPEC}CA_{\text{eq}}$  and  $\text{SPEC}CA'_{\text{eq}}$  indexes, respectively, when increasing the Ca-to-C from of 2.5–4.0 (Fig. 7(b)).

#### 4. Conclusions

A detailed and complete simulation model of a  $\text{H}_2$  production plant based on the Sorption Enhanced Reforming (SER) process has been developed to analyse how the different operating conditions or assumptions considered influence plant performance. A complete thermal integration has been also performed between the available hot gas streams in the plant so that high pressure steam is generated and used to generate power in a steam cycle.

The sensitivity analysis showed that operating parameters of the SER plant (reformer temperature, S/C ratio and operating pressure) fairly affect the mix of products (hydrogen, electricity, heat) and proper performance indexes were introduced to compare the different conditions considered. Comparison is further influenced by the specific installation site, since credits for steam/electricity export/import depend on the respective generation technologies in the specific site considered.

When credits for steam export are considered, low S/C ratios are preferable for both equivalent  $\text{H}_2$  efficiency and  $\text{CO}_2$  emissions, since the positive effect of steam export becomes important. However, in case steam export is useless, an optimal S/C ratio exists for each temperature and pressure analyzed that maximises the equivalent  $\text{H}_2$  efficiency, although the higher the reformer temperature, the higher the equivalent hydrogen efficiency obtained in every case. The analysis also showed that a slight pressurization of the plant (from atmospheric to 3 bar), negatively affects plant efficiency although it can provide an advantage in terms of investment costs because of more compact reactor vessels and smaller requirements concerning  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$  compression. Moreover, it has been observed that higher pressure cases have lower specific emissions than operation at atmospheric pressure. Thus, an economic analysis would be decisive to determine the optimum set of operating conditions, especially, with respect to operating pressure.

From a hydrogen efficiency point of view, operating at atmospheric pressure and at the highest reformer temperature of 923 K is preferable (either when there is outer steam utilisation or not), and  $\eta_{\text{H}_2}$ ,  $\eta_{\text{eq,H}_2}$  and  $\eta'_{\text{eq,H}_2}$  as high as 83.7%, 76.3% and 76.3%, respectively, can be obtained for the maximum S/C ratio of 2.16.

Comparing the results obtained with a conventional SMR based plant using commercially available amine absorption for  $\text{CO}_2$  capture, it was observed that hydrogen efficiencies for SER plant at atmospheric pressure were well above those for the SMR plant. Looking at the lowest  $\eta_{\text{H}_2}$  of 77.7% obtained for the SER plant, when operating at 873 K in the reformer with minimum S/C ratio of 1.82, it is around 9 percentage points higher than the  $\eta_{\text{H}_2}$  assessed for the FTR plant featuring  $\text{CO}_2$  capture. When equivalent  $\text{H}_2$  production efficiencies are considered, differences reduce but are still significant, with improvements of about 3–6 percentage points for the SER cases. However, differences in hydrogen efficiencies between SER and SMR plants become smaller when high pressure operation is considered for the SER plant. The thermodynamic benefit highlighted could even be a minor advantage offered by the SER plant compared to the significantly lower reformer operating temperature and the intrinsic plant simplicity characteristic of SER process (with respect to conventional FTR technology).

Finally, it was analysed the effect of the solid circulation rate between reformer and calciner into plant performance indexes, and it was observed that, generally, the lower the solid circulation assumed (low Ca-to-C molar ratio), the higher the hydrogen efficiencies reported for the SER plant, for a given operating temperature and pressure. Thus, the development of highly active sorbents would allow reducing the solid circulation rate and therefore, increase the efficiency of the process. The effect on the equivalent specific emissions is opposite to that observed for the efficiency, and the higher the circulation rate between reactors, the lower the specific emissions. This is due to the positive effects of exporting steam and electricity, produced with much lower emission than the reference plants without  $\text{CO}_2$  capture. Of course, this result is strictly linked to the performance of the reference technologies and it would partly change in case a carbon constrained world scenario is assumed, with lower efficiency and low emission reference power plants and boilers. In this case, credits for steam and electricity export/import would be different and, for example, much smoother effects on specific emission would be expected.

#### Acknowledgements

This work is supported by the R + D Spanish National Program from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness under project ENE2012-37936-C02-01. Financial support for I. Martínez during her PhD studies is provided by the FPU programme of the Spanish Ministry of Education (AP2009-3575), and funding to carry out this work come from the Europe programme of CAI.

## Nomenclature

|                   |   |
|-------------------|---|
| $E$               | specific CO <sub>2</sub> emissions in the hydrogen plant, gCO <sub>2</sub> /MJ of H <sub>2</sub> output   |
| $E_{el}$          | equivalent specific CO <sub>2</sub> emissions per unit of electricity, 97.7 gCO <sub>2</sub> /MW <sub>el</sub>                                      |
| $E_{eq}$          | equivalent specific CO <sub>2</sub> emissions in the assessed SER plant, gCO <sub>2</sub> /MJ of H <sub>2</sub> output                              |
| $E_{NG}$          | specific CO <sub>2</sub> emissions per unit of energy input of NG, 57.0 gCO <sub>2</sub> /MJ of NG  |
| $E_{eq,ref}$      | equivalent specific CO <sub>2</sub> emissions in the reference plant without CO <sub>2</sub> capture, gCO <sub>2</sub> /MJ of H <sub>2</sub> output |
| $E_{th}$          | equivalent specific CO <sub>2</sub> emissions per unit of heat, 63.3 gCO <sub>2</sub> /MW <sub>th</sub>   |
| $H_{calc}$        | fuel thermal input to the calciner, MW <sub>LHV</sub>   |
| $\dot{m}_{H_2}$   | mass flow rate of the H <sub>2</sub> output, kg/s   |
| $\dot{M}_i$       | molar flow rate of component $i$ , kmol/s   |
| $\dot{m}_{NG}$    | mass flow rate of the natural gas input to the plant, kg/s  |
| $\dot{m}_{NG,eq}$ | mass flow rate of the equivalent natural gas input, kg/s  |
| $\dot{m}_S$       | Mass flow of the liquid stream sent to storage, kg/s  |
| $\dot{m}_V$       | mass flow of the gas vented to the atmosphere, kg/s   |
| $Q_{th}$          | thermal power output of the steam export, MW  |
| $W_{el}$          | electricity power output of the plant, MW   |
| $W'_{el}$         | equivalent power generation including electricity from expanding the available steam export, MW   |
| $y_{CO_2,S}$      | mass fraction of CO <sub>2</sub> in the liquid stream sent to storage   |
| $y_{CO_2,V}$      | mass fraction of CO <sub>2</sub> in the gas vented to the atmosphere  |

### Acronyms

|                       |  |
|-----------------------|--|
| ASU                   | Air Separation Unit  |
| CCR                   | carbon capture ratio   |
| CCR <sub>eq</sub>     | equivalent carbon capture ratio  |
| ECO                   | economiser   |
| EVA                   | evaporator   |
| FTR                   | fired tubular reformer   |
| HP                    | high pressure  |
| HRF                   | hydrogen recovery factor in PSA  |
| LHV                   | lower heating value  |
| NG                    | natural gas  |
| PSA                   | pressure swing adsorption  |
| SER                   | sorption enhanced reforming  |
| SH                    | superheater  |
| SMR                   | steam methane reforming  |
| SPECCA <sub>eq</sub>  | equivalent specific primary energy consumption for CO <sub>2</sub> avoided   |
| SPECCA' <sub>eq</sub> | equivalent specific primary energy consumption for CO <sub>2</sub> Avoided (for those cases with no steam utilisation) |
| VLP                   | very low pressure  |
| WGS                   | water gas shift  |

### Greek letters

|                 |  |
|-----------------|--|
| $\eta_{el}$     | electric efficiency of a conventional natural gas combined cycle |
| $\eta_{eq,H_2}$ | equivalent H <sub>2</sub> production efficiency                  |

|                        |  |
|------------------------|--|
| $\eta'_{eq,H_2}$       | equivalent H <sub>2</sub> production efficiency (when there is no steam utilisation)   |
| $\eta_{eq,H_2} _{ref}$ | equivalent H <sub>2</sub> production efficiency of the reference plant without capture |
| $\eta_{H_2}$           | hydrogen production efficiency   |
| $\eta_{th}$            | reference thermal efficiency of a conventional industrial boiler                       |

## REFERENCES

- [1] Rostrup-Nielsen T. Manufacture of hydrogen. *Catal Today* 2005;106:293–6.
- [2] IEA. Energy technology analysis. CO<sub>2</sub> capture and storage – a key carbon abatement option; 2008.
- [3] Metz B, Davidson O, de Coninck H, Loos M, Meyer L. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press; 2005. p. 442.
- [4] IEA. Hydrogen production and storage – R&D priorities and gaps; 2006.
- [5] Meerman JC, Hamborg ES, van Keulen T, Ramírez A, Turkenburg WC, Faaij APC. Techno-economic assessment of CO<sub>2</sub> capture at steam methane reforming facilities using commercially available technology. *Int J Greenhouse Gas Control* 2012;9:160–71.
- [6] Rostrup-Nielsen JR. Production of synthesis gas. *Catal Today* 1993;18:305–24.
- [7] Rostrup-Nielsen JR, Sehested J, Nørskov JK. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming. *Adv Catal* 2002;65–139. Academic Press.
- [8] Balasubramanian B, Lopez Ortiz A, Kaytakoglu S, Harrison DP. Hydrogen from methane in a single-step process. *Chem Eng Sci* 1999;54:3543–52.
- [9] Lopez Ortiz A, Harrison DP. Hydrogen production using sorption-enhanced reaction. *Ind Eng Chem Res* 2001;40:5102–9.
- [10] Brun-Tsekhovoi AR, Zadorin AN, Katsobashvili YR, Kourdyumov SS. The process of catalytic steam reforming of hydrocarbons in the presence of carbon dioxide acceptor. In: Press P, editor. *Hydrocarbon energy progress VII*. Moscow 1988. p. 885.
- [11] Han C, Harrison DP. Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen. *Chem Eng Sci* 1994;49:5875–83.
- [12] Hufton JR, Mayorga S, Sircar S. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production. *AIChE J* 1999;45:248–56.
- [13] Yi KB, Harrison DP. Low-pressure sorption-enhanced hydrogen production. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:1665–9.
- [14] Johnsen K, Ryu HJ, Grace JR, Lim CJ. Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as-acceptor. *Chem Eng Sci* 2006;61:1195–202.
- [15] Reijers HTJ, Valster-Schiermeier SEA, Cobden PD, van den Brink RW. Hydrotalcite as CO<sub>2</sub> sorbent for sorption-enhanced steam reforming of methane. *Ind Eng Chem Res* 2005;45:2522–30.
- [16] Cobden PD, van Beurden P, Reijers HTJ, Elzinga GD, Kluiters SCA, Dijkstra JW, et al. Sorption-enhanced hydrogen production for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture: thermodynamic analysis and experimental results. *Int J Greenhouse Gas Control* 2007;1:170–9.
- [17] Ochoa-Fernandez E, Haugen G, Zhao T, Ronning M, Aartun I, Borresen B, et al. Process design simulation of H<sub>2</sub> production by sorption enhanced steam methane

- reforming: evaluation of potential CO<sub>2</sub> acceptors. *Green Chem* 2007;9:654–62.
- [18] Romano MC, Cassotti EN, Chiesa P, Meyer J, Mastin J. Application of the sorption enhanced-steam reforming process in combined cycle-based power plants. *Energy Procedia* 2011;4:1125–32.
- [19] Grasa GS, Abanades JC. CO<sub>2</sub> capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:8846–51.
- [20] González B, Grasa G, Alonso M, Abanades JC. Modeling of the deactivation of CaO in a carbonate loop at high temperatures of calcination. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:9256–62.
- [21] Meyer J, Mastin J, Bjørnebole T-K, Ryberg T, Eldrup N. Techno-economical study of the zero emission gas power concept. *Energy Procedia* 2011;4:1949–56.
- [22] Martínez I, Murillo R, Grasa G, Rodríguez N, Abanades JC. Conceptual design of a three fluidised beds combustion system capturing CO<sub>2</sub> with CaO. *Int J Greenhouse Gas Control* 2011;5:498–504.
- [23] Rydén M, Ramos P. H<sub>2</sub> production with CO<sub>2</sub> capture by sorption enhanced chemical-looping reforming using NiO as oxygen carrier and CaO as CO<sub>2</sub> sorbent. *Fuel Process Technol* 2012;96:27–36.
- [24] Chen Z, Grace JR, Lim CJ. CO<sub>2</sub> capture and hydrogen production in an integrated fluidized bed reformer-regenerator system. *Ind Eng Chem Res* 2011;50:4716–21.
- [25] Johnsen K, Grace JR, Elnashaie SSEH, Kolbeinsen L, Eriksen D. Modeling of sorption-enhanced steam reforming in a dual fluidized bubbling bed reactor. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:4133–44.
- [26] Kumar RV, Cole JA, Lyon RK. Unmixed reforming: an advanced steam reforming process. In: 218th ACS National meeting. New Orleans, LA: American Chemical Society, division of fuel chemistry 1999. p. 894–8.
- [27] Kumar RV, Lyon RK, Cole JA. Unmixed Reforming: a novel autothermal cyclic steam reforming process. In: Gregoire Padro CEa, LF, editor. *Adv hydrogen energy*. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers; 2002. p. 31–46.
- [28] Dupont V, Ross AB, Knight E, Hanley I, Twigg MV. Production of hydrogen by unmixed steam reforming of methane. *Chem Eng Sci* 2008;63:2966–79.
- [29] Fernández JR, Abanades JC, Murillo R, Grasa G. Conceptual design of a hydrogen production process from natural gas with CO<sub>2</sub> capture using a Ca–Cu chemical loop. *Int J Greenhouse Gas Control* 2012;6:126–41.
- [30] Stevens JF, Krishnamurthy B, Atanassova P, Spilker K. Development of 50 kW fuel processor for stationary fuel cell applications; 2007.
- [31] Li Z-S, Cai N-S, Huang Y-Y, Han H-J. Synthesis, experimental studies, and analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent. *Energy Fuels* 2005;19:1447–52.
- [32] Martavaltzi CS, Lemonidou AA. Parametric study of the CaO–Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> synthesis with respect to high CO<sub>2</sub> sorption capacity and stability on multicycle operation. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:9537–43.
- [33] Broda M, Müller CR. Synthesis of highly efficient, Ca-based, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized, carbon Gel-templated CO<sub>2</sub> sorbents. *Adv Mater* 2012;24:3059–64.
- [34] Manovic V, Anthony EJ. CO<sub>2</sub> carrying behavior of calcium aluminate pellets under high-temperature/high-CO<sub>2</sub> concentration calcination conditions. *Ind Eng Chem Res* 2010;49:6916–22.
- [35] Li Z-S, Cai N-S. Modeling of multiple cycles for sorption-enhanced steam methane reforming and sorbent regeneration in fixed bed reactor. *Energy Fuels* 2007;21:2909–18.
- [36] Wang Y, Chao Z, Jakobsen HA. 3D simulation of bubbling fluidized bed reactors for sorption enhanced steam methane reforming processes. *J Nat Gas Sci Eng* 2010;2:105–13.
- [37] Li Z-S, Cai N-S, Yang J-B. Continuous production of hydrogen from sorption-enhanced steam methane reforming in two parallel fixed-bed reactors operated in a cyclic manner. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:8788–93.
- [38] Wang Y, Chao Z, Chen D, Jakobsen HA. SE-SMR process performance in CFB reactors: simulation of the CO<sub>2</sub> adsorption/desorption processes with CaO based sorbents. *Int J Greenhouse Gas Control* 2011;5:489–97.
- [39] Lee DK, Baek IH, Yoon WL. Modeling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in situ CO<sub>2</sub> removal utilizing the CaO carbonation for H<sub>2</sub> production. *Chem Eng Sci* 2004;59:931–42.
- [40] Fernández JR, Abanades JC, Murillo R. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming in an adiabatic fixed bed reactor. *Chem Eng Sci* 2012;84:1–11.
- [41] Solieman AAA, Dijkstra JW, Haije WG, Cobden PD, van den Brink RW. Calcium oxide for CO<sub>2</sub> capture: operational window and efficiency penalty in sorption-enhanced steam methane reforming. *Int J Greenhouse Gas Control* 2009;3:393–400.
- [42] Harrison DP. Sorption-enhanced hydrogen production: a review. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:6486–501.
- [43] Aasberg-Petersen K, Bak Hansen JH, Christensen TS, Dybkjaer I, Christensen PS, Stub Nielsen C, et al. Technologies for large-scale gas conversion. *Appl Catal A: Gen* 2001;221:379–87.
- [44] Dybkjaer I, Rostrup-Nielsen JR, Aasberg-Petersen K. Hydrogen and synthesis gas. *Encyclopedia of hydrocarbons*. Rome: Treccani; 2007. p. 469–500.
- [45] Chiesa P. Advanced technologies for syngas and hydrogen (H<sub>2</sub>) production from fossil fuel feedstocks in power plants. In: Roddy D, editor. *Advanced power plant materials, design and technology*. Cambridge, United Kingdom: Woodhead Publishing Limited; 2010. p. 383–410.
- [46] Romano MC, Chiesa P, Lozza G. Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture from natural gas power plants, with ATR and MDEA processes. *Int J Greenhouse Gas Control* 2010;4:785–97.
- [47] Christensen TS. Adiabatic prereforming of hydrocarbons – an important step in syngas production. *Appl Catal A: Gen* 1996;138:285–309.
- [48] Qin C, Liu W, An H, Yin J, Feng B. Fabrication of CaO-based sorbents for CO<sub>2</sub> capture by a mixing method. *Environ Sci Technol* 2012;46:1932–9.
- [49] Alonso M, Rodríguez N, Grasa G, Abanades JC. Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO<sub>2</sub> from a combustion flue gas. *Chem Eng Sci* 2009;64:883–91.
- [50] Abanades JC, Anthony EJ, Lu DY, Salvador C, Alvarez D. Capture of CO<sub>2</sub> from combustion gases in a fluidized bed of CaO. *AIChE J* 2004;50:1614–22.
- [51] Rodríguez N, Alonso M, Abanades JC. Average activity of CaO particles in a calcium looping system. *Chem Eng J* 2010;156:388–94.
- [52] González B, Alonso M, Abanades JC. Sorbent attrition in a carbonation/calcination pilot plant for capturing CO<sub>2</sub> from flue gases. *Fuel* 2010;89:2918–24.
- [53] Jia L, Hughes R, Lu D, Anthony EJ, Lau I. Attrition of calcining limestones in circulating fluidized-bed systems. *Ind Eng Chem Res* 2007;46:5199–209.
- [54] Stöcker J, Whysale M, Miller GQ. 30 Years of PSA technology for hydrogen production. <http://www.uop.com/objects/30yrsPSATechHydPurif.pdf>.
- [55] Barker R. The reversibility of the reaction  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ . *J Appl Chem Biotechnol* 1973;23:733–42.

- 
- [56] Rodriguez N, Alonso M, Grasa G, Abanades JC. Heat requirements in a calciner of  $\text{CaCO}_3$  integrated in a  $\text{CO}_2$  capture system using  $\text{CaO}$ . *Chem Eng J* 2008;138:148–54.
- [57] Martínez I, Grasa G, Murillo R, Arias B, Abanades JC. Kinetics of calcination of partially carbonated particles in a Ca-looping system for  $\text{CO}_2$  capture. *Energy Fuels* 2012;26:1432–40.
- [58] Queneau P, Marcuson S. Oxygen pyrometallurgy at copper cliff—a half century of progress. *J Organomet Chem* 1996;48:14–21.
- [59] Franco F, Anantharaman R, Bolland O, Booth N, van Dorst E, Ekstrom C, et al. European best practice guidelines for assessment of  $\text{CO}_2$  capture technologies; 2011.

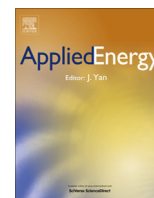
## 7.6. Publicación VI



### Publicación VI.

Process design of a hydrogen production plant from natural gas with CO<sub>2</sub> capture based on a novel Ca/Cu chemical loop. *Applied Energy*. 2014, 114, 192-208





# Process design of a hydrogen production plant from natural gas with CO<sub>2</sub> capture based on a novel Ca/Cu chemical loop



I. Martínez<sup>a,\*</sup>, M.C. Romano<sup>b</sup>, J.R. Fernández<sup>c</sup>, P. Chiesa<sup>b</sup>, R. Murillo<sup>a</sup>, J.C. Abanades<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Carboquímica (Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

<sup>b</sup> Politecnico di Milano, Dipartimento di Energia, Via Lambruschini 4, 20156 Milano, Italy

<sup>c</sup> Instituto Nacional del Carbón (Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

## HIGHLIGHTS

- Process design of a H<sub>2</sub> production plant based on a novel Ca/Cu looping process is presented.
- CuO reduction with syngas provides energy for CaCO<sub>3</sub> calcination.
- The effect of operating conditions on plant performance indexes is analysed.
- Carbon capture efficiencies of around 94% are obtained.
- Around 6% points of equivalent H<sub>2</sub> efficiency improvement on conventional reforming.

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 25 May 2013

Received in revised form 13 September 2013

Accepted 15 September 2013

### Keywords:

Hydrogen  
CO<sub>2</sub> pre-combustion capture  
Sorption enhanced reforming  
Chemical looping  
Thermal integration

## ABSTRACT

A detailed and comprehensive design of a H<sub>2</sub> production plant based on a novel Ca/Cu chemical looping process is presented in this work. This H<sub>2</sub> production process is based on the sorption-enhanced reforming concept using natural gas together with a CaO/CaCO<sub>3</sub> chemical loop. A second Cu/CuO loop is incorporated to supply energy for the calcination of the CaCO<sub>3</sub> via the reduction of CuO with a fuel gas. A comprehensive energy integration description of the different gas streams available in the plant is provided to allow a thermodynamic assessment of the process and to highlight its advantages and drawbacks. Hydrogen equivalent efficiencies of up to 77% are feasible with this novel Ca/Cu looping process, using an active reforming catalyst based on Pt, high oxidation temperatures and moderate gas velocities in the fixed bed system, which are around 6% points above the efficiency of a reference H<sub>2</sub> production plant based on conventional steam reforming including CO<sub>2</sub> capture with MDEA. Non-converted carbon compounds in the reforming stage are removed as CO<sub>2</sub> in the calcination stage of the Ca/Cu looping process, which will be compressed and sent for storage. Carbon capture efficiencies of around 94% can be obtained with this Ca/Cu looping process, which are significantly higher than those obtained in the reference plant that uses MDEA absorption (around 85%). Additional advantages, such as its compact design and the use of cheaper materials compared to other commercial processes for H<sub>2</sub> production with CO<sub>2</sub> capture, confirm the potential of the Ca/Cu looping process as a pre-combustion CO<sub>2</sub> capture technology for H<sub>2</sub> production.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Background and scope

Hydrogen is mainly used today in ammonia, oil refining and methanol production plants. The share of hydrogen production in the global emissions of CO<sub>2</sub> is relatively small (the emissions from steam methane reformers are estimated to account for about 3% of the global emissions [1]), but the demand for hydrogen is expected

to grow in the future due to the growth of ammonia production and to the increase in the use of H<sub>2</sub> for the production of light and low-sulphur oil distillates in hydrotreating and hydrocracking processes [2]. In addition, in a carbon-constrained world, the use of hydrogen as an energy carrier is expected to rise, in refineries as a fuel for power generation, in boilers and process heaters [3,4] or even as a fuel for transport assuming that the hydrogen economy continues to develop [5].

Synthesis gas (and therefore hydrogen) can be produced from almost any carbon source ranging from oil or natural gas to coal and biomass. Natural gas is the most widely used feedstock because of its low overall H<sub>2</sub> production costs at the most common

\* Corresponding author. Tel.: +34 976 733977.

E-mail addresses: [imartinez@icb.csic.es](mailto:imartinez@icb.csic.es) (I. Martínez), [matteo.romano@polimi.it](mailto:matteo.romano@polimi.it) (M.C. Romano), [jramon@incar.csic.es](mailto:jramon@incar.csic.es) (J.R. Fernández), [paolo.chiesa@polimi.it](mailto:paolo.chiesa@polimi.it) (P. Chiesa), [ramon.murillo@csic.es](mailto:ramon.murillo@csic.es) (R. Murillo), [abanades@incar.csic.es](mailto:abanades@incar.csic.es) (J.C. Abanades).

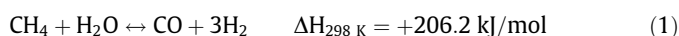


### Nomenclature

|                                      |   |                                    |  |
|--------------------------------------|---|------------------------------------|--|
| $e_{\text{CO}_2, \text{NG}}$         | natural gas emission factor (2.65 kg CO <sub>2</sub> /kg NG)  | HP                                 | high pressure  |
| $E_{\text{eq}}$                      | equivalent CO <sub>2</sub> specific emission (g CO <sub>2</sub> /MJ H <sub>2</sub> output)  | HT                                 | high temperature   |
| $E_{\text{eq-ref}}$                  | equivalent CO <sub>2</sub> specific emission in the reference plant without capture (g CO <sub>2</sub> /MJ H <sub>2</sub> output) | LHV                                | lower heating value  |
| $\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{capt}}$ | mass flow rate of CO <sub>2</sub> captured  | LT                                 | low temperature  |
| $\dot{m}_{\text{H}_2}$               | mass flow rate of the H <sub>2</sub> output (kg/s)  | NG                                 | natural gas  |
| $\dot{m}_{\text{NG}}$                | mass flow rate of the natural gas input (kg/s)  | PSA                                | pressure swing adsorption  |
| $\dot{m}_{\text{NG, eq}}$            | mass flow rate of the equivalent natural gas input (kg/s)   | SER                                | sorption enhanced reforming  |
| $Q_{\text{th}}$                      | thermal power output of the steam export (MW)   | SH                                 | superheater  |
| $T_{\text{gin}, i}$                  | gas temperature at the inlet of stage <i>i</i> of the Ca/Cu looping process (K)   | SMR                                | steam methane reforming  |
| $T_{\text{max}, i}$                  | maximum temperature achieved in stage <i>i</i> of the Ca/Cu looping process (K)   | SPECCA                             | specific primary energy consumption for CO <sub>2</sub> avoided                        |
| $W_{\text{el}}$                      | electricity power output of the plant (MW)  | VLP                                | very low pressure  |
|                                      |   | WGS                                | water gas shift  |
|                                      |   |                                    |  |
| <b>Acronyms</b>                      |   |                                    |  |
| CCR                                  | carbon capture ratio  |                                    |  |
| CCR <sub>eq</sub>                    | equivalent carbon capture ratio   |                                    |  |
| CLC                                  | chemical looping combustion   |                                    |  |
| ECO                                  | economiser  |                                    |  |
| EVA                                  | evaporator  |                                    |  |
| FTR                                  | fired tubular reformer  |                                    |  |
|                                      |   |                                    |  |
|                                      |   | <b>Greek letters</b>               |  |
|                                      |   | $\eta_{\text{el, ref}}$            | electric efficiency of a conventional natural gas combined cycle                       |
|                                      |   | $\eta_{\text{eq, H}_2}$            | equivalent H <sub>2</sub> production efficiency  |
|                                      |   | $\eta_{\text{eq, H}_2\text{-ref}}$ | equivalent H <sub>2</sub> production efficiency of the reference plant without capture |
|                                      |   | $\eta_{\text{H}_2}$                | hydrogen production efficiency   |
|                                      |   | $\eta_{\text{th, ref}}$            | reference thermal efficiency of a conventional industrial boiler                       |

plant scales. There is also widespread interest in mitigating climate change mainly by reducing the amount of CO<sub>2</sub> emitted to the atmosphere from large stationary sources. In the medium-to-long term, large fossil-fuel H<sub>2</sub> production plants fitted with CO<sub>2</sub> capture and storage systems (CCS) will form part of a privileged branch of technology, and therefore, R&D should be devoted to make CCS technically and commercially efficient by improving plant efficiency, reducing capital costs, and increasing the operational flexibility and reliability of hydrogen production systems.

The dominant H<sub>2</sub> production technology on a large scale is the steam methane reforming (SMR), which is responsible for around 50% of the hydrogen produced worldwide [6,7]. SMR comprises two reaction steps: a first reforming step operating at high temperature between 1073 and 1173 K and at high pressure using a nickel-based catalyst (reaction 1), and a second shift reaction which can be carried out either in a single stage or in two stages at different temperatures to enhance the conversion of CO to CO<sub>2</sub> (reaction 2). In the second case, the first shift stage is usually performed at high temperatures of 623–783 K over a chromium–iron oxide catalyst promoted by the addition of a small amount of copper (1–2 wt.%), whereas the second shift reactor operates at a lower temperature of 453–603 K over a copper–zinc catalyst so that the CO fraction is reduced to around 3 vol.% of the gas leaving the second shift reactor [6,8]. H<sub>2</sub> production by SMR is performed at a high pressure of around 1500–3000 kPa for the sake of economy despite its negative effect on methane conversion [8]. However, further purification steps are needed after the shift reactors to attain the high degree of H<sub>2</sub> purity necessary for its final use.



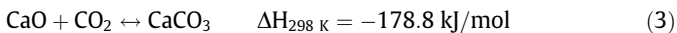
Although SMR is the most efficient and economic process for H<sub>2</sub> production on a large scale compared to the rest of the technologies in common use today such as partial oxidation, coal gasification or autothermal reforming, it has serious drawbacks [8]. The stringent conditions of high pressure and high temperature that are required in the reforming reactor as well as the high endothermicity of the reforming reaction, entail large additional fuel

requirements in the reactor to guarantee the supply of the energy needed for the reforming reaction. Although the thermal efficiency of a tubular reformer and waste heat recovery section is close to 95%, the overall efficiency has been estimated to be in the range of 70–80%, when defined as the energy (on a LHV basis) of the H<sub>2</sub> product obtained in relation to the total LHV thermal input (natural gas and additional fuel) [6,9–11]. Efficiency can be increased if the amount of heat transferred in the tubular reformer is reduced by using a pre-reformer to decompose the large hydrocarbons before the SMR. Another option for improving efficiency is to increase the energy transferred to the reformer via a convective heat-exchange reformer (also known as gas heated reformer), where the hot product gas is cooled with the transfer of heat to the gas inside the reformer [8,12]. However, this option also entails the risk of metal dusting corrosion. Proper construction materials and the coating of exposed surfaces are required for the efficient recovery of heat from a high CO content process gas with a carbon activity higher than 1 in the 673–1073 K temperature range [13,14].

Thermodynamic constraints require the SMR to be operated at high temperatures and low pressures to facilitate high methane conversion [15,16]. However, the production of low pressure H<sub>2</sub> would require a subsequent compression stage before it could be used in synthesis processes or as fuel for gas turbines, which would probably make the process economically unfeasible [8]. The possibility of combining reaction and separation in order to simplify the process, enhance efficiency and improve the hydrogen yield has gained in importance. By equipping the reforming reactor with a H<sub>2</sub> selective membrane, equilibrium limitations can be overcome since the H<sub>2</sub> produced can be continuously withdrawn from the reacting gas by allowing it to permeate through the membrane. Lower operating temperatures than those required in SMR would then be possible [6,17,18]. A large number of experimental and modelling studies have been undertaken not only to demonstrate the viability of this concept but also to reduce costs and improve the design features, performance and efficiency of this technology [18–22]. One of the disadvantages of this process is that the driving force for H<sub>2</sub> separation is the partial pressure difference between each side of the membrane, which results in low pressure hydro-

gen production. However, when high purity H<sub>2</sub> is not required, for example in gas turbine applications, high feed pressures and a sweep gas on the permeate side will make hydrogen compression unnecessary [21,23–25].

An alternative to membrane reactors for enhancing the thermodynamics of the system is the sorption enhanced reforming (SER) process, which involves the addition of a Ca-based CO<sub>2</sub> acceptor to the commercial SMR catalyst so that the reforming, shift and CO<sub>2</sub> removal stages (reactions 1, 2 and 3) take place simultaneously in the reactor [15,16,26–35]. The CO<sub>2</sub> removal reaction yields a product gas under equilibrium conditions with a hydrogen content of around 96% (dry basis), which remains constant over a wide temperature range from 923 K to 1023 K. This temperature range is well below that required for a conventional catalytic SMR process, eliminating the need for expensive and troublesome tubular reformer reactors and favouring the use of cheaper materials and heat exchanger equipments [15,16,29,36]. A shift catalyst is not required in the SER process since the shift reaction is favoured by the removal of CO<sub>2</sub>, making the SER much simpler than SMR. In the SER process, the heat released by the shift and the CaO carbonation reactions balances the energy required by the endothermic reforming process, and therefore no external heating is required by the reforming reactor.



However, to ensure continuous operation, the CaCO<sub>3</sub> formed by the CO<sub>2</sub> removal reaction must be regenerated in a second reactor (named calciner) to enable it to be cyclically used. This regeneration is highly endothermic and requires external energy to provide heat for calcination. It has been widely proposed that the energy for regeneration could be supplied by the direct combustion of additional fuel in the calciner or regenerator [37–39], although indirect heating by heat exchangers using a portion of the recycled gas heated by additional fuel combustion has also been proposed [15,16,28,40]. Another alternative is the zero emission gas (ZEG) concept, which is based on coupling the SER reactor to a solid oxide fuel cell (SOFC) so that the high-temperature waste heat produced in the SOFC is used by means of an indirect heat exchange system to perform the endothermic calcination process at a temperature of around 1173 K [41]. This concept seems promising in the medium-to-long term as long as the technical challenges related to the heat transfer loop and SOFC materials can be solved. Other alternatives include the lime enhanced gasification (LEGS) process, which allows coal gasification to be carried out in the presence of a Ca-based sorbent and thereby enhances the hydrogen yield. Energy for the regeneration of the sorbent is supplied by burning the remaining char with oxygen and by the exothermic oxidation of CaS to CaSO<sub>4</sub>, both of which come from the gasification step [42]. An additional alternative is to use a chemical looping combustion system to supply energy to regenerate the Ca-based sorbent. This method was originally proposed by Lyon [43] for fuel combustion, but later the concept was adapted to become part of the unmixed reforming (UMR) concept [44,45], in which a Ni/NiO chemical loop is used to provide energy for calcination. In this process, the Ni-based solid acts as catalyst in the reforming stage, and during the sorbent regeneration step air is passed through the solid bed to oxidize the metal. The energy released in the oxidation reaction is absorbed by the CaCO<sub>3</sub> calcination reaction, and the CO<sub>2</sub> captured during the SER step is released [46]. In this way, an efficient transfer of energy occurs between the oxidation and calcination reactions. The drawback is that the CO<sub>2</sub> released in the calciner is diluted with N<sub>2</sub> from the air used for metal oxidation making CO<sub>2</sub> capture no longer feasible.

The process discussed in the present work is based on the UMR concept but it makes use of a Cu/CuO chemical loop to supply heat for regeneration of the sorbent using the energy released in the

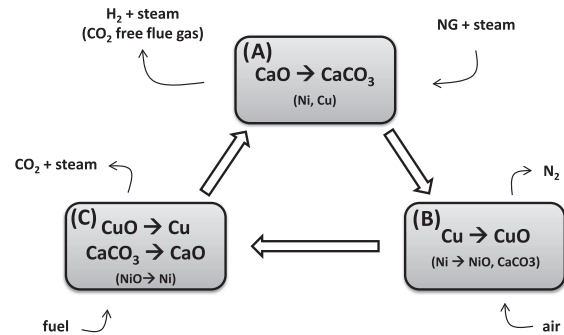


Fig. 1. Conceptual scheme of the Ca/Cu looping process for hydrogen production.

CuO reduction process [47,48]. The sequence of reaction stages in this novel concept is shown in Fig. 1. It is performed in a series of fixed bed reactors where pressure and temperature are modified to favour the production of hydrogen while producing at the same time a concentrated stream of CO<sub>2</sub> suitable for purification, compression and storage. The first step (stage A in Fig. 1) comprises the production of H<sub>2</sub> through a SER process operating at high pressure with steam and natural gas (NG) as feedstock in the presence of a Ca-based sorbent, a Ni-based reforming catalyst and a Cu-based material, all in their reduced form. The Ni- and Cu-based materials remain unchanged in this step and the formation of CaCO<sub>3</sub> enhances the H<sub>2</sub> production equilibrium (the sum of reactions 1, 2 and 3). In the next step (stage B), oxidation of the Cu-material takes place when pressurised diluted air is fed in under conditions of a limited oxidation rate and minimal CaCO<sub>3</sub> decomposition. In the last process step (stage C), the calcination of the CaCO<sub>3</sub> formed in the SER stage takes place thanks to the heat released from the oxidation of CH<sub>4</sub>, CO or H<sub>2</sub> resulting from the reduction of CuO. A suitable Cu/CaO molar ratio must be chosen to ensure that the heat released in the CuO reduction is enough to sustain the endothermic CaCO<sub>3</sub> calcination step. A full conceptual design of this novel process, assuming ideal plug flow models for each reactor [49], as well as a dynamic pseudo-homogeneous model for a fixed bed reactor operating in the SER stage of this process have been recently published [50]. A reasonable operating window has been established to ensure that the SER stage of the Ca/Cu process will attain equilibrium. Lower space velocities than in conventional steam reforming are required for carbonation to proceed correctly [51]. There is growing interest in developing composite CaO–CuO materials suitable for this Ca/Cu looping process [52–56]. The objective of these new materials is to reduce the amount of support material that acts as thermal ballast in the solid bed. Promising results for the performance of this composite under the Ca/Cu looping process conditions have been reported, contributing to the acceptance of this concept as part of pre-combustion CO<sub>2</sub> capture strategy. Moreover, in a previous work, it has been demonstrated that this novel concept is a suitable technology for being integrated with a natural gas combined cycle to produce power, with efficiency penalties of around 8 points, similar to those obtained with other emerging and commercial technologies such as chemical absorption [57].

The concept assessed in this work has many similarities with packed-bed chemical looping process (CLC) systems studied in recent works [58–64]. These works explored theoretically and experimentally the feasibility of the CLC concept in a high temperature fixed-bed system. These works show that the gas/solid reactions involved can proceed very rapidly in narrow reaction fronts, which would allow an effective cyclic operation in a system composed by several dynamically operated fixed-bed reactors. This system is hence capable of generating hot gas products with stable temperature and flow rate, suitable for application in a power plant.

Advantages of packed beds over fluidised beds in CLC lie in the non-need of high temperature-high pressure filtering of entrained particles before the gas turbine and of the non-need of circulating hot solids between pressurised reactors, which has not been demonstrated yet. On the other hand, more complex heat management strategies and a larger number of reactors with valves operating with hot gases are needed with packed beds, whose feasibility should be assessed from an economic point of view. As far as valves are concerned, it can be highlighted that some manufacturers already offer high temperature valves operating at the temperatures considered in this work and the development of valves suitable for this application can be expected in a medium-term horizon required for the scale up of this concept [65].

In the present work, the main objective is to develop a detailed and comprehensive process design of a H<sub>2</sub> production plant based on the Ca/Cu looping process described above. Reasonable assumptions concerning NG processing and the reactions involved in each stage of the process have been made, and an Aspen Hysys simulation model of the entire plant has been assembled. To make a thermodynamic assessment of the entire plant, a complete energy integration study involving all the gas streams has been proposed, in which the advantages and drawbacks of the process are highlighted. The results obtained have been compared with those achieved by other reference hydrogen production plants based on commercial reforming technology with and without CO<sub>2</sub> capture.

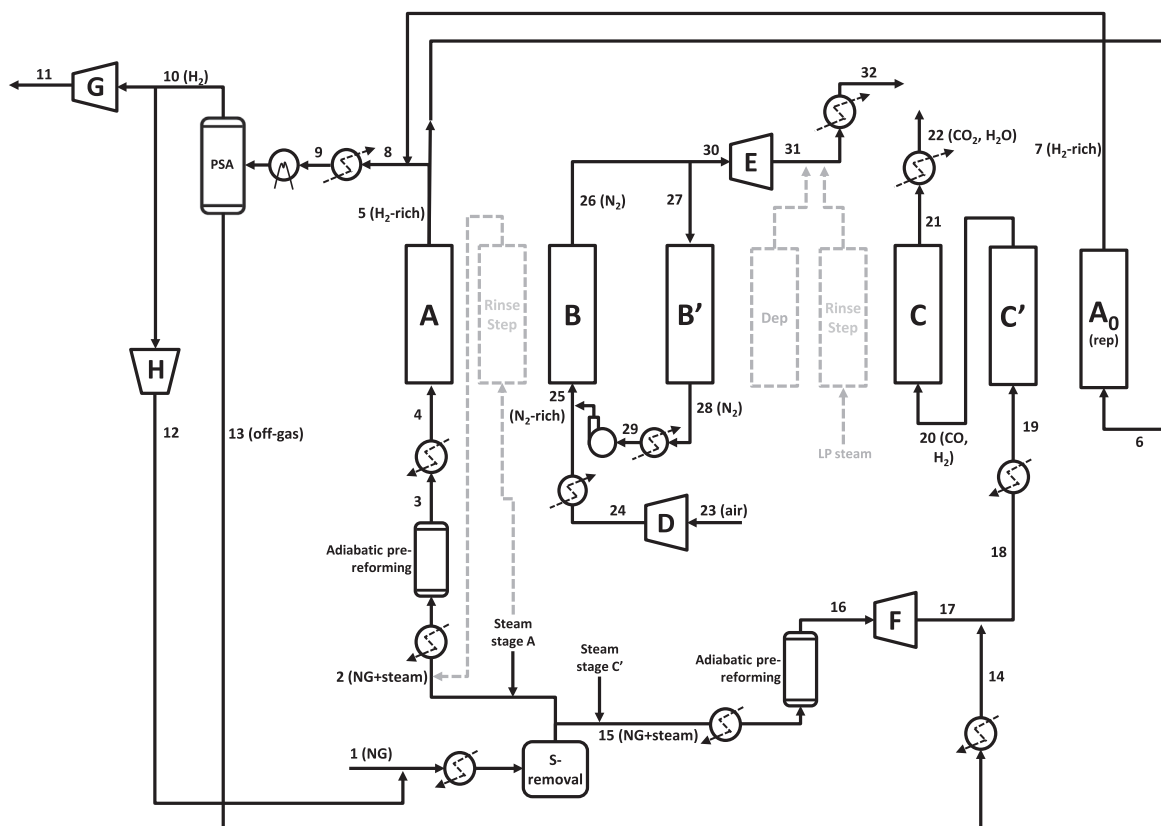
## 2. Process description

The assumptions made in this work are based on the three main process units that form the basis of the H<sub>2</sub> production plant under

study: (i) NG treatment, (ii) the H<sub>2</sub> production process, and (iii) the H<sub>2</sub> purification unit. The mass and energy balances used in this work to solve the different reaction stages of the H<sub>2</sub> production process are based on those reported by Fernández et al. [49], and adapted to the assumptions of this study. Fig. 2 illustrates the different units considered to construct an Aspen Hysys simulation model of a H<sub>2</sub> plant based on the Ca/Cu looping process. The following sections describe in detail the main process units cited above.

### 2.1. Sulphur removal and pre-reforming of natural gas

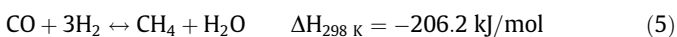
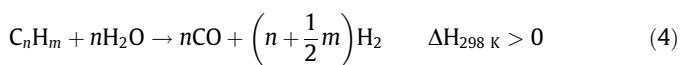
The reforming catalyst is extremely sensitive to sulphur and, therefore, it is necessary to remove all the sulphur compounds before reforming in a non-regenerative ZnO-based solid bed. To enhance the reactivity of ZnO towards sulphur compounds, it is necessary to convert the compounds into hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) which is more reactive towards ZnO than organic sulphur compounds. The formation of H<sub>2</sub>S takes place by hydrogenation in a catalytic bed of cobalt and molybdenum oxides deposited on an alumina base, which can be placed either in a separate vessel or as a layer on top of the ZnO bed. Hydrogenation takes place at temperatures not higher than 613–643 K so as not to damage the alumina substrate [66], using a H<sub>2</sub> concentration of 2–5 vol.% to ensure that hydrogenation formation proceeds at a sufficient rate [67]. The ZnO bed usually operates at the same temperature as that required for the hydrogenation step. Since equilibrium is usually reached, it is possible to reduce the sulphur content to below 0.1 ppm [66]. As the presence of steam inhibits H<sub>2</sub>S retention, NG is usually mixed with steam after S-removal (see Fig. 2). Depending on the pressure of the downstream process and the characteristics



**Fig. 2.** Simplified layout of the assessed H<sub>2</sub> production plant based on the Ca/Cu looping process (A, B and C are the reaction stages of the H<sub>2</sub> production process as referred to in Fig. 1; D is the air compressor; E and F are gas expanders, and G and H are H<sub>2</sub> compressors).

of the whole plant, steam can be bled from a steam turbine or generated by recovering heat from the process streams.

At the high temperatures reached in the reforming steps of the Ca/Cu looping process, the decomposition of higher hydrocarbons via thermal cracking into olefins, and then into coke, is likely to occur [68]. Moreover, at high temperature, the lower the steam-to-carbon (S/C) molar ratio in the inlet gas, the greater the risk of formation of whisker carbon, which has a high mechanical strength and can cause the breakup of catalyst particles or the reduction of the active catalyst surface, and therefore, its subsequent deactivation [8]. In the layout proposed (Fig. 2), NG is pre-reformed before it enters the H<sub>2</sub> production process, to decompose higher hydrocarbons into CH<sub>4</sub> and CO, according to reactions 2, 4 and 5. The steam reforming of higher hydrocarbons (reaction 4) is usually considered as irreversible for all higher hydrocarbons provided that catalytic activity is strong enough. At the same time, equilibrium between methanation (5) and water gas shift reaction (2) is established [69].



Pre-reforming is commonly carried out in an adiabatic fixed bed reactor at a temperature between 653 and 773 K in the presence of a Ni-based catalyst [68]. This pre-reforming step is performed after S-removal to avoid H<sub>2</sub>S being chemisorbed on the nickel surface. Although pre-reforming occurs after the S-removal unit, sulphur traces will be retained by the pre-reforming catalyst and will slowly poison the nickel catalyst. However, this will ensure a virtually sulphur-free gas for the H<sub>2</sub> production process and result in a prolongation of the downstream solids life: the reforming catalyst, Ca-based sorbent and Cu-based material. In NG adiabatic pre-reformers, the temperature decreases because of the endothermicity of steam reforming of higher hydrocarbons, which allows the equilibrium from reactions 4 and 5 to be established at a lower temperature than at the inlet. An even more efficient option for pre-reforming than the adiabatic one described is that offered by a gas heated pre-reformer where high temperature reformed syngas is put into contact with the NG-steam charge. Pre-reforming reactions then occur at a higher temperature than with the adiabatic option, favouring a higher CH<sub>4</sub> reforming reaction and improving heat recovery [12]. An additional advantage in this case would be the low-CO content of the streams to be cooled, which would prevent any risk of metal dusting in the gas heated reformer. For the present work, the gas heating option was discarded because the heat obtainable from the hot sources would be insufficient to sustain the process. An adiabatic pre-reforming system was chosen instead.

In the layout proposed for the Ca/Cu looping process (see Fig. 2), NG is fed into the process at high pressure and ambient temperature (stream 1). It is then mixed with a slip of compressed H<sub>2</sub> (stream 12) to obtain a concentration of H<sub>2</sub> of around 2 vol.%, which is preheated up to 638 K and then fed into the S-removal unit. Afterwards, the mixture splits into the NG to be fed in at stage A, and the NG to be fed in at stage C' of the Ca/Cu looping process. Each stream is mixed with the necessary amount of steam to reach the required S/C molar ratio, and is then fed into the corresponding adiabatic pre-reformer.

## 2.2. H<sub>2</sub> production process

The H<sub>2</sub> production process in this study is based on the three reaction steps explained briefly in the introduction. Mass and energy balances for the dynamically operated adiabatic fixed-bed

reactors, as well as the operating window for each step have been illustrated in detail by Fernandez et al. [49]. In the present work additional process assumptions have been made concerning the raw material used, solids involved and reactions that occur at each step. These assumptions contribute substantially to the detailed and complete scheme of this novel H<sub>2</sub> production process depicted in Fig. 2. Table 1 summarises the main assumptions for the simulation of the heat and mass balances of this H<sub>2</sub> production plant.

CaO hydration could occur due to the presence of a high excess of steam during the operation, especially in the reforming stage A. Traditionally, hydration has been proposed as a reactivation method to improve the performance of CaO as a regenerable sorbent in Ca-looping systems [70–73]. Usually, CaO hydration is tested at temperatures lower than 673 K because Ca(OH)<sub>2</sub> is unstable above this value at atmospheric pressure [74]. Moreover, in conventional Ca-looping systems there is no interest in working under high pressures that would necessarily lead to higher capital and operating costs [75]. However, in this work, high pressure is used in stages A, B and B', while maximum temperatures may range between 923 and 1143 K, depending on the input conditions selected [49,51]. Curran et al. [76] studied the phase equilibrium in two binary systems, CaO–Ca(OH)<sub>2</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub>, at elevated pressures and temperatures, and determined the chemical properties of the Ca-based CO<sub>2</sub> sorbents. Equilibrium data revealed the formation of melts at temperatures of around 1088 K, whenever the steam partial pressure exceeded the critical value of 1300 kPa. Paterson et al. [77] also observed melt formation, but at higher temperatures (1283 K). Fuerstenau et al. [78] presented equilibrium liquid curves for the CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub> ternary system and showed that melts could contain around 60% of CaCO<sub>3</sub> at 7000 kPa and 1053 K. These results demonstrate that the formation of melts from hydrated CaO can theoretically reactivate spent Ca-based sorbents, as reported in the literature for some processes. In the CO<sub>2</sub> acceptor process [76,77] and in the HyPr-RING process [79,80], a Ca-looping system is integrated in a gasification scheme in order to obtain a high H<sub>2</sub> yield from coal. The hydration of the Ca-based sorbents at high pressure and temperature was observed to improve the durability of the sorbent after several carbonation/calcination cycles, even under the eutectic conditions. However, there is a lack of knowledge concerning the consequences of possible agglomeration phenomena resulting from the melted material and how the presence of hydrated sorbent might affect the SER equilibrium reactions, and consequently the H<sub>2</sub> yield. Furthermore, it has been demonstrated that the beneficial hydration effects on carbonation conversion disappear if the hydrated sorbent is subjected to temperatures above 973 K [81]. In this study, the operating conditions for carrying out the SER stage (A in Fig. 2) were chosen with the aim of avoiding CaO hydration.

Equilibrium data reported in the literature for the CaO hydration reaction at high temperatures [74,82], were employed to produce Fig. 3. The most critical conditions for CaO hydration in the Ca/Cu looping process correspond to stage A and the following rinse step, which are the points of highest steam partial pressure. SER stage A is slightly exothermic and the gas temperature throughout the reactor increases from  $T_{gin,A}$  to a maximum value of  $T_{max,A}$ . As can be seen in Fig. 3, the equilibrium steam pressure increases with temperature, and thus it will be necessary to go to higher temperatures to avoid CaO hydration when using high steam pressures for the gas fed in at stage A. However, the carbonation reaction is necessary at this stage for CO<sub>2</sub> removal from the gas phase to occur and, therefore, excessively high temperatures will have a negative effect on the carbonation reaction. Moreover, the pressure must not be too low since the H<sub>2</sub> compression that follows (unit G in Fig. 2) contributes to increase the power required for the entire plant. As a trade-off between these conflicting demands, inlet conditions of 973 K and 1500 kPa were considered

**Table 1**Summary of the assumptions made to construct the simulation model of the H<sub>2</sub> production plant based on the Ca/Cu looping system.

|  |  |
|--|--|
| <i>Natural gas</i>                                       |  |
| Composition  | 89% CH <sub>4</sub> , 7% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , 1% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , 0.11% C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , 2% CO <sub>2</sub> , 0.89% N <sub>2</sub> |
| LHV  | 46.482 MJ/kg   |
| NG distribution conditions                               | 288 K/1900 kPa   |
| <i>Ca/Cu chemical looping process</i>                    |  |
| Catalyst composition                                     | 18 wt.% NiO over Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| Ca-sorbent composition                                   | 85 wt.% CaO over Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40% of active CaO)  |
| Cu-based material composition                            | 65 wt.% Cu over Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| Amount of catalyst used                                  | 0.3 g catalyst/g of CaO in the sorbent   |
| Superficial gas velocities in stages A/B–B'/C–C'         | 0.5/1–2/5–6 m/s  |
| O <sub>2</sub> concentration in stage B                  | 3.4 vol.%  |
| Maximum temperature in oxidation stage                   | 1103 K   |
| Maximum temperature in calcination/reduction stage       | 1143 K   |
| S/C molar ratio in stage C'                              | 1  |
| <i>Sulphur removal unit</i>                              |  |
| Operating temperature                                    | 638 K  |
| <i>Adiabatic pre-reformers</i>                           |  |
| Gas inlet temperature                                    | 763 K  |
| Operating pressure                                       | 1600 kPa   |
| Pressure drop  | 36 kPa   |
| <i>Booster air compressor</i>                            |  |
| Polytropic efficiency                                    | 85%  |
| Mechanical–electric efficiency                           | 94%  |
| <i>Auxiliary fan and H<sub>2</sub> compressor</i>        |  |
| Polytropic efficiency                                    | 80%  |
| Mechanical–electric efficiency                           | 94%  |
| <i>N<sub>2</sub>-rich expander</i>                       |  |
| Polytropic efficiency                                    | 85%  |
| Mechanical–electric efficiency                           | 94%  |
| <i>Pre-reformed NG expander</i>                          |  |
| Polytropic efficiency                                    | 80%  |
| Mechanical–electric efficiency                           | 94%  |
| <i>Steam turbine</i>                                     |  |
| Polytropic efficiency                                    | 80%  |
| Mechanical–electric efficiency                           | 94%  |
| <i>Heat recovery system</i>                              |  |
| Minimum $\Delta T$ in gas–liquid heat exchangers         | 20 K   |
| Minimum $\Delta T$ in gas–gas heat exchangers            | 25 K   |
| Minimum $\Delta T$ in gas–boiling liquid heat exchangers | 10 K   |
| Heat loss in each heat exchanger                         | 0.7% of heat transferred   |
| Total pressure drop in NG pre-heating                    | 300 kPa  |
| Total pressure loss in cooling gas streams               | 7% of the initial pressure   |
| Evaporation pressure                                     | 1600 kPa   |
| <i>CO<sub>2</sub> compressor</i>                         |  |
| Number of intercooled compression stages                 | 5  |
| Inter-cooling temperature                                | 301 K  |
| Inter-cooling pressure loss                              | 1%   |
| Outlet pressure after compression stages                 | 8900 kPa   |
| Final pumping CO <sub>2</sub> exit pressure              | 11,000 kPa   |
| Polytropic efficiency of compression stages              | 84%  |
| Pump hydraulic efficiency                                | 80%  |
| Mechanical–electric efficiency                           | 94%  |

to be reasonable for the gas stream fed in at stage A (black dot highlighted in Fig. 3). Under these conditions for the gas fed in at stage A, the maximum temperature in the bed at the reaction front  $T_{max,A}$  will be at around 1035–1050 K depending on the S/C ratio chosen, which will result in an active CaO conversion of 78–85% and a H<sub>2</sub> yield at equilibrium conditions of at least 91 vol.% (dry basis). To achieve SER equilibrium conditions in this stage, as the carbonation reaction rate is much lower than that of the reforming and shift reactions, a low superficial gas velocity of around 0.5 m/s was chosen for stage A [51].

To avoid the unwanted combustion of any hydrogen remaining in the solid bed during the subsequent stage B, and to avoid hydrogen being vented to the atmosphere which would have a negative effect on the overall hydrogen yield of the process, a rinse step has been introduced between stages A and B, as depicted by the grey

dashed lines in Fig. 2. High pressure steam at 1600 kPa and 973 K was used for cleaning on the assumption that five reactor volumes is a proper value for a complete rinse. It should also be noted that the amount of steam used for rinsing does not have any relevant effect on the plant's performance. As a matter of fact, after rinsing, the steam is recycled to contribute to the S/C molar ratio in stage A and will be fed in before the adiabatic pre-reforming in order to enhance the CH<sub>4</sub> conversion (as indicated in Fig. 2).

The oxidation stage in the Ca/Cu looping process (stage B in Fig. 2) operates at the same pressure as in stage A to enable the non-recycled N<sub>2</sub> (stream 30 in Fig. 2) to be sent to an expander for power generation (unit E in Fig. 2). As Cu oxidation is highly exothermic (reaction 6), the maximum temperature ( $T_{max,B}$ ) needs to be strictly controlled to avoid any non-desirable reactions of Cu, the loss of CaO active surface and to prevent the calcination of

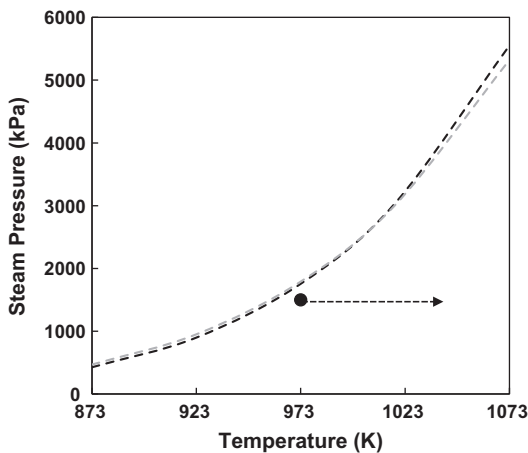
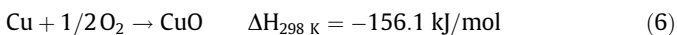


Fig. 3. CaO hydration equilibrium (data from Samms and Evans [69] (grey line) and Lin et al. [61] (black line)).

CaCO<sub>3</sub>. Reasonable values for  $T_{max,B}$  range between 1103 and 1143 K, where the maximum CO<sub>2</sub> production resulting from the calcination of CaCO<sub>3</sub> is moderate and determined by the CaO/CaCO<sub>3</sub> equilibrium. Since the lower the temperature, the lower the CO<sub>2</sub> loss, a 1103 K  $T_{max,B}$  has been assumed. According to the values given by Barker [83] for the carbonation equilibrium, maximum CO<sub>2</sub> partial pressure in the gas exiting stage B (stream 26 in Fig. 2) will be 36 kPa at 1103 K, which corresponds to a CO<sub>2</sub> content of around 2.4 vol.%.



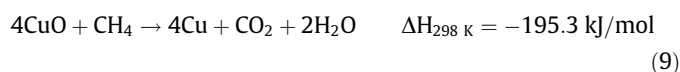
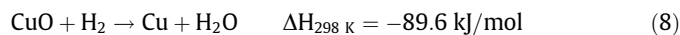
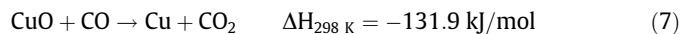
To moderate the  $T_{max,B}$  reached at this stage and avoid hot spots that could damage the solid material in the reactor, the oxidation rate must be controlled by reducing the temperature and the O<sub>2</sub> concentration in the gas fed in at stage B (stream 25 in Fig. 2). Gas temperatures in the range of 423–573 K and an O<sub>2</sub> concentration of around 3–4 vol.% serve to limit  $T_{max,B}$  to 1103 K [49]. This low O<sub>2</sub> concentration is achieved by recycling a large fraction of the O<sub>2</sub>-depleted gas exiting stage B (stream 27 in Fig. 2) and mixing it with the compressed air at 1500 kPa coming from an air compressor (unit D in Fig. 2).

When stage B has finished and all the Cu-based material has been oxidised to CuO, the solid bed is at the gas inlet temperature ( $T_{gin,B}$ ), which makes it impossible to perform the next reduction/calcination stage C. To allow stage C to occur, before carrying out the depressurization of the solid bed, a heating stage B' is included in order to transfer the excess heat in the recycled gas to the solid material in the fixed bed. Due to the non-uniform temperature at the beginning of stage B, during this stage gas is sequentially produced at the two temperatures  $T_{max,A}$  and at  $T_{max,B}$ . Depending on the recirculation ratio chosen (molar flow rate of stream 27 to molar flow rate of stream 26, Fig. 2), the proportion of gas at  $T_{max,A}$  and at  $T_{max,B}$  at the stage B outlet will vary, and therefore the temperature reached during the heating stage B' will also change. In any case, the gas exiting stage B' will be hotter than the required temperature  $T_{gin,B}$  and it will need to be further cooled down. After cooling, a blower is introduced to compensate for the gas pressure losses in stages B and B', and in the heat exchangers. A recirculation ratio of around 0.85 for all the operating conditions examined in this work was obtained from the mass and energy balances to ensure a proper control of  $T_{max,B}$ . The superficial gas velocity in stages B and B' was set at around 1.5–2 m/s so as not to incur excessively high pressure losses [49]. This velocity leads to a pressure drop of around 25–50 kPa in each stage that, together with the pressure loss in the heat exchangers, adds up to a total pressure drop for the recycled O<sub>2</sub>-depleted gas (stream 29 in Fig. 2) of around

200 kPa. As will be seen in Section 4.2, the energy consumed by the blower is relatively high and affects the efficiency of the process considerably.

Once stage B' has finished, the pressure must be reduced to atmospheric level so that the next calcination/reduction reaction stage can proceed. The solid bed is depressurised on the product side, and the N<sub>2</sub>-rich gas swept from this stage is mixed with the expander outlet gas for cooling before being sent to the stack. After depressurisation, a rinse step is introduced using low pressure steam at around atmospheric pressure to clean away any possible traces of gas present in the system. The steam required for rinsing can be generated at a pressure slightly higher than atmospheric pressure, thanks to the low temperature heat available in the process (i.e. before the condenser of the H<sub>2</sub>-rich gas or in the intermediate cooling stages in the CO<sub>2</sub> compressor). Also, due to the large availability of low temperature heat, the amount of steam used for this rinse step does not appreciably affect the overall performance of the plant. After rinsing, steam, still at a high temperature, is sent to the expander outlet for purposes of heat recovery.

The next reaction stage in the process is the calcination of the CaCO<sub>3</sub> formed during the SER stage together with the simultaneous reduction of the CuO formed in stage B. The Cu/CaO molar ratio chosen for the solid bed should be such that stage C is thermally neutral, and the heat released by the reduction of CuO is equivalent to the energy required for the CaCO<sub>3</sub> calcination. As proposed by Fernández et al. [49], CuO reduction is carried out by feeding into stage C a mixture of the CO/H<sub>2</sub> produced in the subsequent reforming stage C', according to reactions 7 and 8. Traces of CH<sub>4</sub> are present in the mixture of CO/H<sub>2</sub> generated in stage C' that reduce CuO according to reaction 9. The pressure in stage C will need to be reduced to atmospheric level to allow calcination at reasonable temperatures. Temperatures in stage C above 1123 K are needed to decompose the CaCO<sub>3</sub>. The drawback is that, this step requires a large supply of Cu to the overall process, and consequently of NG, to heat the solid bed up from the temperature in stage B' to that required by stage C. Moreover, temperatures greater than 1173 K may cause the deactivation of CaO due to sinterization and undesired Cu reactions [84]. For these reasons, the temperature in stage C was set to 1143 K in this work, leaving a margin of around 20 K over the calcination equilibrium temperature, to ensure sufficiently high calcination kinetics.



As shown in Fig. 2, pre-reformed NG is fed into stage C' to perform an additional steam methane reforming step while the solid bed temperature is reduced to 973 K for the start of a new cycle. In this way, heat from the cooling of the bed is efficiently recovered as chemical energy by steam reforming reaction, providing a CO–H<sub>2</sub> rich gas for the following C step, thereby reducing the amount of NG required to regenerate the sorbent. In order to favour steam reforming in stage C' and to avoid carbon deposition on the reduced bed at the entrance during stage C, a S/C ratio of 1 was selected, which is a much lower value than for stage A since the promotion of steam reforming is not of primary importance here. The pressure in stage C' is atmospheric, and the pre-reformed gas must be expanded from 1600 kPa to near atmospheric pressure (in unit F depicted in Fig. 2), and heated up to the established temperature  $T_{gin,C}$  before stage C'. The gas temperature at the inlet to stage C' must be 973 K, the same as that in stage A, to prevent the solid bed cooling down to below this temperature and then fa-

your CaO hydration during subsequent stage A. H<sub>2</sub>-rich gas from stage A is sent to a pressure swing adsorption (PSA) unit for purification where an off-gas (mainly H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO) at near atmospheric pressure is produced. This off-gas is fed into stage C', together with the pre-reformed NG, to reduce the consumption of NG and emissions of CO<sub>2</sub> resulting from the combustion of the PSA off-gas. The superficial gas velocities in stages C and C' were considered to be around 5–6 m/s since there are no restrictions from the reforming and CuO reduction kinetics in these stages.

Reducing the amount of NG fed into stage C' by using the PSA off-gas leads to an excess of heat in the solid bed at the end of stage C'. As a result, an additional step is included (stage A0 in Fig. 2) to remove the excess of heat from the bed and to set the temperature to 973 K for a new cycle. It is proposed that a fraction of the H<sub>2</sub>-rich gas from stage A, which is at around 1500 kPa and at the desired temperature of 973 K, is introduced into stage A0. Moreover, solid bed pressurisation occurs during stage A0 due to the H<sub>2</sub>-rich gas from stage A being at the desired pressure, and no additional pressurisation stages are therefore necessary. The H<sub>2</sub>-rich gas from stage A is at equilibrium conditions at  $T_{max,A}$ , and contains mainly H<sub>2</sub> and steam. When part of this gas is fed into stage A0, the solid bed will cool down mainly due to an exchange of sensible heat between the gas at 973 K and the solid material at  $T_{max,C}$ . However, there will be an additional cooling by the reforming of the small amount of CH<sub>4</sub> in the gas phase that is going to be heated up to a  $T_{max,C}$  of 1143 K. As the carbonation reaction is not substantially favoured at 1143 K (the carbonation equilibrium constant is 1.53 atm<sup>-1</sup>, according to Barker [83]), and due to the fact that the superficial gas velocity chosen for this stage will be too fast for the carbonation equilibrium to occur [51], CaCO<sub>3</sub> formation in stage A0 can be ignored. Once stage A0 has finished, the H<sub>2</sub>-rich gas leaving this stage at  $T_{max,C}$  is mixed with the non-recycled H<sub>2</sub>-rich gas leaving stage A at a  $T_{gin,A}$  of 973 K, and the mixture (stream 8 in Fig. 2) is cooled down to around 303 K, ready to be introduced into the PSA unit. The heat recovered from this cooling step is used to preheat the gas streams and produce steam, as described in Section 3 below.

To better clarify the temperature evolution of the gas from each stage, table 2 is included, where the temperature of the bed at the different stages and the temperature of the gas generated from each stage in the cases assessed in this work are reported. For a detailed discussion on how these temperatures are generated, the reader is addressed to [49]. Since the process simulation code

performs steady state simulations, a proper average temperature has been used in the simulations for the gas streams produced at non-constant temperatures. It should also be highlighted that, due to kinetics and heat transfer limitations, in a real reactor the heat and reaction fronts will not be perfectly defined as in an ideal situation. As more accurate 1D modelling also shows [50,51,60], some dispersion of temperature and chemical species in the axial direction occurs so that temperature and composition of gases at reactor outlet gradually change with time. This effect, which can lead to gas leakages or to incomplete utilization of the bed material, has also been neglected in this work and needs to be further explored with modelling and experiments.

The Ni-based reforming catalyst introduced into the process affects the mass and heat balances, since the operating conditions in stage B and stage C favour its oxidation and reduction, with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> being consumed respectively. This also contributes to the energy balance due to the high exothermicity of the oxidation reaction (−470.8 kJ/mol at 1123 K). Moreover, the reforming catalyst and the inert support of the Ca and Cu functional materials act as thermal ballast and require energy to be heated up to the maximum temperature of  $T_{max,C}$ . Therefore, a higher amount of Cu-based material is needed in the process. To account for these effects, Ni-catalyst oxidation and reduction reactions are included in the mass and energy balances solved for each stage of this process. A typical Ni-based reforming catalyst supported over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with an active phase of 18 wt.% has been adopted for the purpose of this work.

### 2.3. H<sub>2</sub> purification unit

H<sub>2</sub>-rich gas from stage A of the Ca/Cu looping process is sent to a PSA unit for purification. The PSA unit represents state-of-the-art technology for both gas separation and purification. It is based on the use of regenerable solid sorbents packed in different columns, which selectively adsorb certain gas components from a gas mixture [85]. This technique operates at ambient temperature and high pressure, and delivers a gas stream enriched in those components that have been less adsorbed into the solid from the gas mixture, at a pressure close to that of the feed gas (around 50 kPa lower than the feed pressure) [86]. Traditionally, this purification technique has been used in the SMR process to produce H<sub>2</sub> with a purity of up to 99.999% [6,36,87], from a typical gas mixture composition (dry basis) of 76% H<sub>2</sub>, 17% CO<sub>2</sub>, 4% CH<sub>4</sub> and 3% CO. Un-

**Table 2**  
Gas and solid temperatures associated to different stages for the assessed cases.

|                                    | Stage A  | Stage B   | Stage B'  | Stage C   | Stage C' |
|------------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| <i>Ni catalyst, S/C = 4</i>        |          |           |           |           |          |
| Initial bed temperature (K)        | 973      | 973/1049  | 473       | 1049/1103 | 1143     |
| Final bed temperature (K)          | 973/1049 | 473       | 1049/1103 | 1143      | 973/1143 |
| Maximum temperature (K)            | 1049     | 1103      | 1103      | 1143      | 1143     |
| Inlet gas temperature (K)          | 973      | 473       | 1049/1103 | 1143      | 973      |
| Outlet gas temperature (K)         | 973      | 1049/1103 | 473/1049  | 1103      | 1143     |
| Average outlet gas temperature (K) | 973      | 1059      | 650       | 1103      | 1143     |
| <i>Ni catalyst, S/C = 3</i>        |          |           |           |           |          |
| Initial bed temperature (K)        | 973      | 973/1036  | 473       | 1036/1103 | 1143     |
| Final bed temperature (K)          | 973/1036 | 473       | 1036/1103 | 1143      | 973/1143 |
| Maximum temperature (K)            | 1036     | 1103      | 1103      | 1143      | 1143     |
| Inlet gas temperature (K)          | 973      | 473       | 1036/1103 | 1143      | 973      |
| Outlet gas temperature (K)         | 973      | 1036/1103 | 473/1036  | 1103      | 1143     |
| Average outlet gas temperature (K) | 973      | 1063      | 649       | 1103      | 1143     |
| <i>Pt catalyst, S/C = 4</i>        |          |           |           |           |          |
| Initial bed temperature (K)        | 973      | 973/1039  | 473       | 1039/1113 | 1143     |
| Final bed temperature (K)          | 973/1039 | 473       | 1039/1113 | 1143      | 973/1143 |
| Maximum temperature (K)            | 1039     | 1113      | 1113      | 1143      | 1143     |
| Inlet gas temperature (K)          | 973      | 473       | 1039/1113 | 1143      | 973      |
| Outlet gas temperature (K)         | 973      | 1039/1113 | 473/1039  | 1113      | 1143     |
| Average outlet gas temperature (K) | 973      | 1063      | 628       | 1113      | 1143     |

der these conditions, the usual  $H_2$  recovery efficiency is around 90% [87]. Operating parameters that influence the  $H_2$  recovery rate in PSA systems include temperature, pressure and composition of the gas feed, but the most influential parameters affecting  $H_2$  recovery are the pressure of the feed and the off-gas: the higher the ratio of the feed to off-gas pressure, the higher the  $H_2$  recovery rate and, therefore, the lower the investment costs for a given product rate [86]. A pressure ratio between the absolute feed pressure and the off-gas (or waste gas) pressure of at least 4 is required to ensure a reasonable  $H_2$  recovery rate of around 70–75%. Although a pressure ratio of more than 15 does not improve the  $H_2$  recovery, it will lead to an increase in the energy consumption required to reach a higher operating pressure, and to around 90% of the  $H_2$  fed into the PSA being recovered as a high-purity product [86]. It seems reasonable to expect a higher  $H_2$  recovery rate under SER conditions of a high  $H_2$  concentration at the inlet of the PSA unit (a maximum of 96% of  $H_2$ , on a dry basis, when SER is performed at 923 K) [15,36]. However, such a scenario has not yet been analysed in the literature. Moreover, the presence of  $N_2$  in the NG used to produce the  $H_2$ -rich gas introduced in the PSA affects the  $H_2$  purity since the affinity of the materials towards  $N_2$  is usually small. Some PSA applications permit  $N_2$  removal from NG such as the Molecular Gate™ PSA process (based on a synthetic titanosilicate EST-4) [85], which allows the purity of  $H_2$  to be enhanced. In this work, the PSA unit is assumed to operate at a temperature of around 303 K and around 1500 kPa, with an off-gas pressure close to atmospheric pressure and a  $H_2$  recovery of 90%.

### 3. Heat recovery system design

A heat recovery system has been designed in this study to allow the input stream temperature to be adapted to the specifications of each stage and the steam flow rate to be maximised for stages A and C' of the Ca/Cu looping system. Fig. 4 shows a schematic layout of the heat recovery system designed in this work. The tempera-

tures shown in this figure correspond to those of the highest  $H_2$  yield case (S/C of 4 in stage A) but similar values are obtained using different S/C ratios, which means that the same heat recovery arrangement can be adopted in the other cases.

The boiler feedwater is assumed to enter into the plant at 600 kPa and 423 K and, after reaching 1600 kPa, it passes through an economiser and an evaporator to be slightly superheated at 523 K. After passing through these units, the steam is split into two streams, mixed with the desulphurised NG before the pre-reformers and then, after the pre-reformers, charge is fed into stages A and C' of the Ca/Cu looping system. In the previous description of the Ca/Cu looping system, reference was made to the following hot gas streams that could be used for heat recovery in gas pre-heating and/or steam generation:

1.  $H_2$ -rich gas at 995 K (stream 8 in Figs. 2 and 4) resulting from the mixing of non-recycled  $H_2$ -rich gas from stage A at 973 K and recycled  $H_2$ -rich gas from stage A0 at  $T_{max,C}$ . This stream is cooled down to near ambient temperature (303 K in this work) and then fed into the PSA unit.
2.  $CO_2$ -rich stream exiting stage C at  $T_{max,B}$  (stream 21) that is cooled down to near ambient temperature, dried and pumped up to 110 bar for storage.
3.  $O_2$ -depleted gas stream from stage B' at  $T_{max,A}$  (fraction of stream 28) which must be cooled to  $T_{gin,B}$  before being fed into stage B.
4. Compressed air at 690 K (stream 24) to be fed into stage B at  $T_{gin,B}$ .
5.  $O_2$ -depleted stream at 592 K after it has been expanded in unit E of Fig. 2 (stream 31).

As a consequence of the feedwater temperature chosen at the economiser outlet (463 K) and the minimum temperature difference of 20 K between the gas and liquid in the heat exchanger considered in this work (see Table 1), the temperature of the recycled gas, after it has passed through the economiser and the evaporator

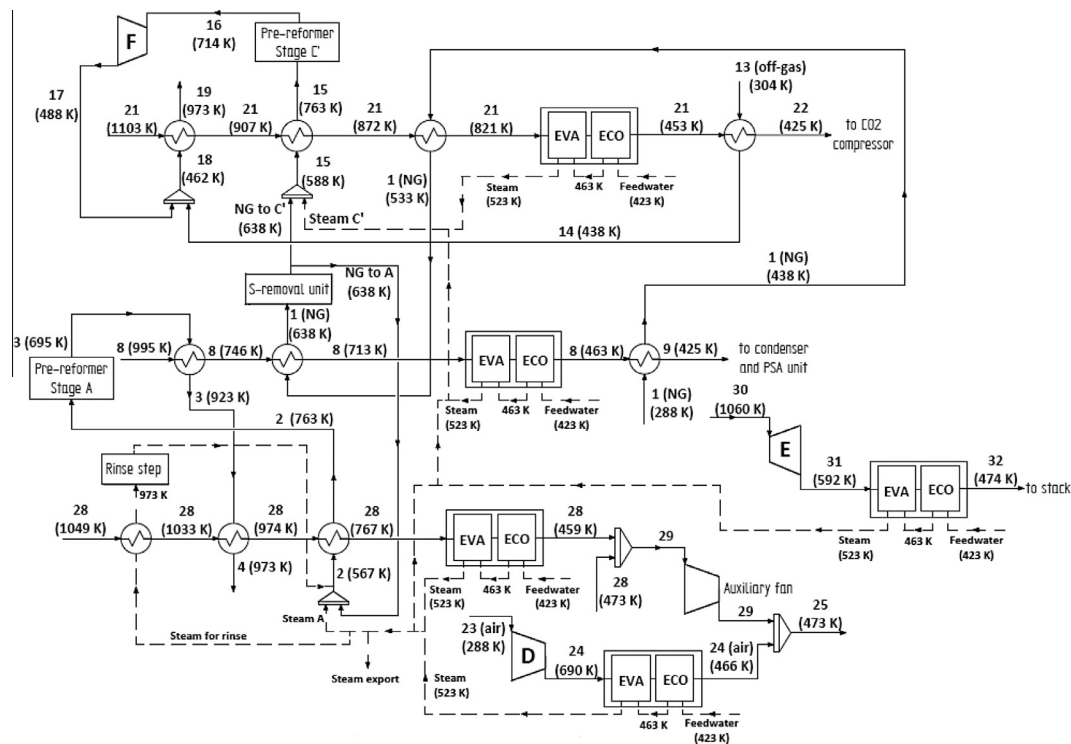


Fig. 4. Layout of the heat recovery system proposed in this work (the process stream numbers refer to those in Fig. 2; Notation used: EVA: evaporator; ECO: economiser).



(stream 29 in Figs. 2 and 4), is around 468 K. A similar temperature results from the cooling of the compressed air exiting unit D in Fig. 2. Consequently, the temperature of the gas fed in at stage B (stream 25 in Figs. 2 and 4), which results from mixing stream 24 and stream 29, is around 473 K ( $=T_{gin,B}$ ). The temperature, pressure, flow rate and composition of the main flows of the Ca/Cu plant, when operating under the conditions necessary to achieve the highest H<sub>2</sub> yield ( $S/C = 4$ ), are reported in Table 3 according to the notation used in Fig. 2.

As shown in Fig. 4, NG enters the system at 288 K and 1900 kPa (to compensate for the pressure loss in the pre-heating steps, the S-removal unit, and the adiabatic pre-reformer), and it is heated up to the S-removal temperature of 638 K with heat from stream 8 and stream 21. Once it exits the S-removal unit, the NG is split into two streams, which are sent to stages A and C' respectively. Both NG streams are mixed with steam at 523 K and 1600 kPa, in proportions that they satisfy the S/C ratio required. As mentioned in Section 2.2, the steam flow needed for the rinse step between stages A and B is recycled and mixed to the NG stream before the pre-reformer. This mixture (stream 2), which is around 567 K, is heated up to the pre-reformer temperature of 763 K thanks to the heat recovered from stream 28. The charge at 695 K after the adiabatic pre-reformer (containing H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and traces of CO) is heated in two stages up to the required temperature of 973 K so that it can be introduced into stage A, by receiving heat from stream 8 at 995 K and from stream 28 at 1033 K, after the heat from the latter has been used to heat the rinse steam up to 973 K. At the same time, the NG-steam charge for stage C' (stream 15) at 588 K is heated up to 763 K before it is fed into the adiabatic pre-reformer by means of the heat recovered from stream 21 at 907 K. After the pre-reformer, the gas mixture at around 714 K is expanded to 130 kPa to compensate for the pressure drop when passing through stages C' and C, and the pressure loss associated with the heat exchangers (accounting for around 30 kPa). The pressure loss between stages C and C' is estimated to be around 20 kPa, assuming gas velocities for these stages

of around 5–6 m/s [49]. After expansion, the pre-reformed gas that has now cooled to 488 K is mixed with the PSA-off gas pre-heated to 438 K by stream 21. The resulting fuel mixture is heated up to 973 K in one step using the heat recovered from the same stream 21 at 1103 K. Intermediate pressure steam at 523 K and 1600 kPa available in the process is expanded to 600 kPa, although it has not been included in Fig. 4 for the sake of simplicity. As explained in the next section, this low pressure steam can also be exported to utilities in refineries, and therefore this exported steam figures as an efficiency credit in the performance indexes listed and explained below.

The heat recovery system depicted in Fig. 4 corresponds to the composite curves drawn in Fig. 5. These represent the main gas streams in the Ca/Cu process (CO<sub>2</sub>-rich from stage C, H<sub>2</sub>-rich from stage A–A0, and N<sub>2</sub>-rich from stage B'). As can be seen in Fig. 5, the pinch point between the curves is located at the steam side of the evaporator inlet and sets the maximum steam production from the hot gas streams available in the Ca/Cu process. When evaluating the total high temperature (i.e. above the pinch point) heat available in the process (Fig. 6), it was found that nearly 70% comes from the N<sub>2</sub>-rich gas from stage B' and from H<sub>2</sub>-rich gas before the PSA unit, due to their high mass flow rates and high temperatures. At the same time, the non-recycled gas from stage B (expanded in unit E) represents the lowest contribution to the total high temperature heat available. This contribution is around 3%, which means that the temperature of the non-recycled gas sent to the expander does not significantly affect the total amount of steam produced. However, expander E represents the largest power output source in the system and contributes to an important reduction of the power required by the process. The heat recovered from cooling the CO<sub>2</sub>-rich gas stream before it is purified and compressed also represents an important source of heat in the Ca/Cu system (around 20%).

According to the operating temperatures  $T_{max}$  and  $T_{gin}$  for the different stages of the Ca/Cu looping process, and for a fixed S/C ratio of 1 in stage C', S/C values higher than 4 are not feasible since

**Table 3**  
Temperature, pressure, flow rate and composition of the main gas streams in Fig. 2, for operating conditions in Table 1 and S/C of 4 in stage A.

| Stream | T (K)               | P (kPa) | M (kmol/s) | Molar Composition (%) |       |                 |                 |                |                  |                |                |
|--------|---------------------|---------|------------|-----------------------|-------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|
|        |                     |         |            | CH <sub>4</sub>       | CO    | CO <sub>2</sub> | C <sub>2+</sub> | H <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> |
| 1      | 288.0               | 1900    | 0.13       | 89.00                 | 0.00  | 2.00            | 8.11            | 0.00           | 0.00             | 0.89           | 0.00           |
| 2      | 567.0               | 1600    | 0.59       | 16.61                 | 0.00  | 0.37            | 1.51            | 0.38           | 80.96            | 0.17           | 0.00           |
| 3      | 695.3               | 1564    | 0.62       | 16.82                 | 0.03  | 2.51            | 0.00            | 7.38           | 73.11            | 0.16           | 0.00           |
| 4      | 973.0               | 1500    | 0.62       | 16.82                 | 0.03  | 2.51            | 0.00            | 7.38           | 73.11            | 0.16           | 0.00           |
| 5      | 973.0               | 1498    | 0.71       | 1.48                  | 1.20  | 0.94            | 0.00            | 57.65          | 38.58            | 0.14           | 0.00           |
| 6      | 973.0               | 1498    | 0.09       | 1.48                  | 1.20  | 0.94            | 0.00            | 57.65          | 38.58            | 0.14           | 0.00           |
| 7      | 1143.0              | 1485    | 0.09       | 0.36                  | 2.11  | 1.07            | 0.00            | 59.80          | 36.51            | 0.14           | 0.00           |
| 8      | 995.5               | 1485    | 0.71       | 1.33                  | 1.32  | 0.96            | 0.00            | 57.94          | 38.31            | 0.14           | 0.00           |
| 9      | 425.3               | 1381    | 0.71       | 1.33                  | 1.32  | 0.96            | 0.00            | 57.94          | 38.31            | 0.14           | 0.00           |
| 10     | 304.0               | 1365    | 0.37       | 0.00                  | 0.00  | 0.00            | 0.00            | 100.00         | 0.00             | 0.00           | 0.00           |
| 11     | 400.0               | 2900    | 0.37       | 0.00                  | 0.00  | 0.00            | 0.00            | 100.00         | 0.00             | 0.00           | 0.00           |
| 14     | 438.0               | 130     | 0.07       | 13.65                 | 13.57 | 9.82            | 0.00            | 59.35          | 2.20             | 1.41           | 0.00           |
| 15     | 587.5               | 1600    | 0.05       | 42.28                 | 0.00  | 0.95            | 3.85            | 0.97           | 51.52            | 0.42           | 0.00           |
| 16     | 714.3               | 1564    | 0.05       | 44.81                 | 0.09  | 3.67            | 0.00            | 8.09           | 42.93            | 0.40           | 0.00           |
| 17     | 487.8               | 130     | 0.05       | 44.81                 | 0.09  | 3.67            | 0.00            | 8.09           | 42.93            | 0.40           | 0.00           |
| 18     | 462.0               | 130     | 0.12       | 27.21                 | 7.72  | 7.27            | 0.00            | 37.13          | 19.69            | 0.98           | 0.00           |
| 20     | 1143.0              | 122     | 0.18       | 1.34                  | 26.44 | 0.28            | 0.00            | 70.39          | 0.90             | 0.65           | 0.00           |
| 21     | 1103.0              | 113     | 0.28       | 0.00                  | 0.00  | 49.94           | 0.00            | 0.00           | 49.63            | 0.44           | 0.00           |
| 23     | 288.0               | 101     | 0.45       | 0.00                  | 0.00  | 0.00            | 0.00            | 0.00           | 0.00             | 79.0           | 21.0           |
| 24     | 690.1               | 150     | 0.45       | 0.00                  | 0.00  | 0.00            | 0.00            | 0.00           | 0.00             | 79.0           | 21.0           |
| 25     | 473.0               | 150     | 2.76       | 0.00                  | 0.00  | 1.97            | 0.00            | 0.00           | 0.00             | 94.62          | 3.42           |
| 26     | 1058.5 <sup>a</sup> | 1476    | 2.68       | 0.00                  | 0.00  | 2.35            | 0.00            | 0.00           | 0.00             | 97.65          | 0.00           |
| 27     | 1058.5 <sup>a</sup> | 1476    | 2.31       | 0.00                  | 0.00  | 2.35            | 0.00            | 0.00           | 0.00             | 97.65          | 0.00           |
| 28     | 649.9 <sup>b</sup>  | 1464    | 2.31       | 0.00                  | 0.00  | 2.35            | 0.00            | 0.00           | 0.00             | 97.65          | 0.00           |
| 31     | 592.3               | 104     | 0.36       | 0.00                  | 0.00  | 2.35            | 0.00            | 0.00           | 0.00             | 97.65          | 0.00           |

<sup>a</sup> Average exhaust gas temperature during stage B operation (minimum and maximum gas temperatures during this stage are 1049.0 and 1103.0 K, respectively).

<sup>b</sup> Average exhaust gas temperature during stage B' operation (minimum and maximum gas temperatures during this stage are 473.0 and 1049.0 K, respectively).

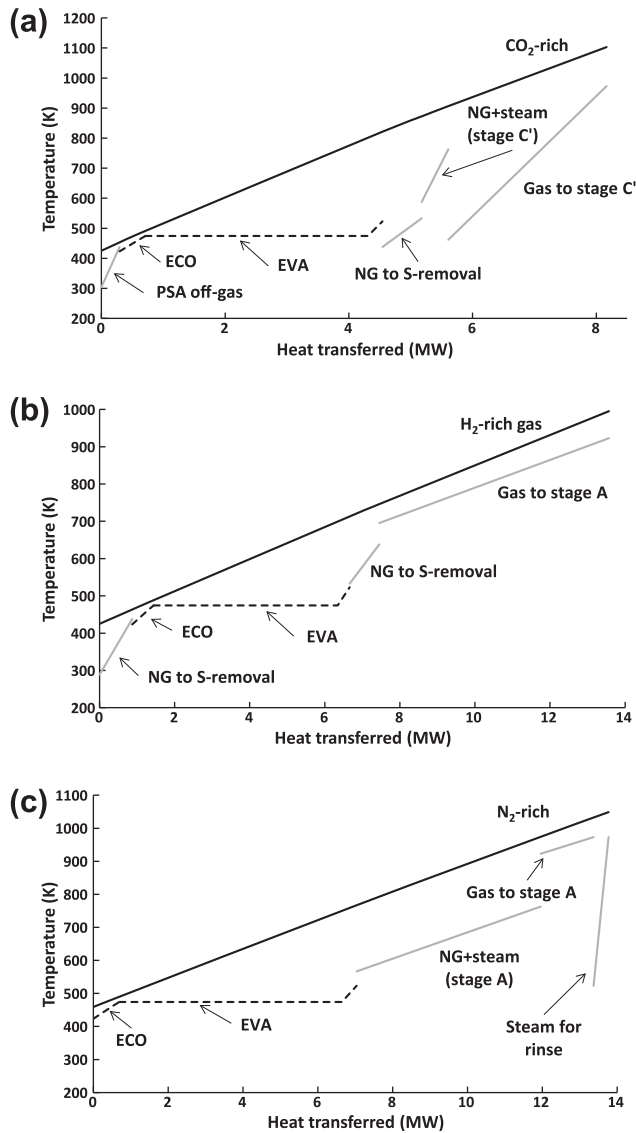


Fig. 5. Composite curves (temperature vs. heat transferred) for (a) CO<sub>2</sub>-rich gas from stage C (stream 21); (b) H<sub>2</sub>-rich gas from stages A and A0 (stream 8); (c) N<sub>2</sub>-rich gas from stage B' at  $T_{max,A}$  (stream 28).

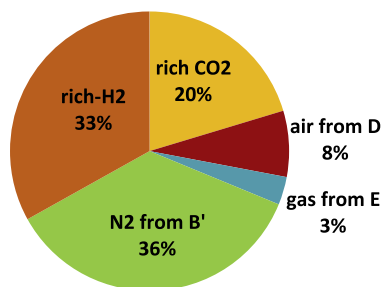


Fig. 6. Contributions to the total high temperature heat available in the Ca/Cu process from the different hot gas streams in the case at the maximum H<sub>2</sub> yield (S/C of 4 in stage A).

there is not enough steam available in the process at 523 K and 1600 kPa. This steam shortage imposes an upper limit for the S/C ratio in stage A and it represents a constraint since the higher the S/C ratio, the higher the H<sub>2</sub> yield in stage A, and therefore, the lower the NG inputs needed. However, it has been found that

when working under equilibrium conditions in stage A with a S/C ratio of 4, almost 93% of the maximum H<sub>2</sub> yield (obtained by assuming a total conversion of the C-compounds introduced) can be achieved. Moreover, the recycling of the PSA off-gas as fuel in the reducing stage C' of the Ca/Cu looping process prevents the emission of C-based compounds to the atmosphere. In this way the CO<sub>2</sub> capture rate can be maintained at a level as high as 94%.

#### 4. Reference H<sub>2</sub> production plants with and without CO<sub>2</sub> capture

Reference H<sub>2</sub> production plants with and without CO<sub>2</sub> capture by conventional technologies are included for purposes of comparison. The reference plants are based on conventional technologies for H<sub>2</sub> production and utilise a fired tubular reformer (FTR) for methane conversion, as commonly installed in refineries [88–90]. A typical H<sub>2</sub> output of 30,000 m<sup>3</sup> N/h is assumed for purposes of comparison with the Ca/Cu process.

The configuration of the plant with CO<sub>2</sub> capture is shown in Fig. 7. After the desulphurisation step, NG is mixed with steam and sent to an adiabatic pre-reformer operating at 3200 kPa. A S/C molar ratio of 4 has been assumed, which ensures a satisfactory overall methane conversion and an appropriate steam-to-dry gas ratio at the high temperature of the WGS inlet. The pre-reformed charge is sent to the FTR, which has been designed to achieve an outlet reformed gas temperature of 1163 K. At the FTR exit, the reformed syngas is cooled down by producing saturated high pressure steam (at 10,000 kPa). This configuration avoids problems related with metal dusting, since the evaporating water keeps tubes below the critical temperature for its initiation. Syngas, once cooled to 603 K, is sent to a high temperature WGS reactor, where most of the CO is converted to CO<sub>2</sub>, enhancing the H<sub>2</sub> content in the syngas. After being cooled to 473 K, the CO is further converted to CO<sub>2</sub> in a low temperature WGS reactor, so that at the exit about 90% of the initial carbon is present in the syngas as CO<sub>2</sub>.

Syngas from the WGS section is then cooled to nearly ambient temperature and sent to a chemical absorption section for CO<sub>2</sub> separation. CO<sub>2</sub> capture is performed by means of a methyldiethanolamine (MDEA) chemical absorption process [91], in which about 95% of the CO<sub>2</sub> is selectively removed, generating a H<sub>2</sub>-rich stream. The high-purity CO<sub>2</sub> released in the stripper (whose reboiler requires 0.82 MJ<sub>th</sub> from the condensation of 600 kPa steam per kg of CO<sub>2</sub> captured) is cooled, dried and compressed to the final pressure of 11,000 kPa. The CO<sub>2</sub>-lean H<sub>2</sub>-rich stream from the MDEA process is then partly sent to the PSA unit for further purification, where the final H<sub>2</sub> product is obtained, and partly mixed with the PSA off-gases to be used as fuel in the FTR burners. By using a carbon-lean fuel in the FTR burners, it is possible to reach a carbon capture ratio of about 85%, assuming the S/C and the reactor temperatures mentioned above.

The reference FTR plant without CO<sub>2</sub> capture differs from the configuration described above in that there is no CO<sub>2</sub> absorption section, there is no low-temperature WGS reactor and for the use of NG as fuel in the FTR burners. Hence syngas at the exit of the high temperature WGS is cooled to nearly ambient temperature and sent to the PSA purification unit, where pure hydrogen is delivered and off-gases enriched with CO and CO<sub>2</sub> are burned in the FTR furnace after they have been mixed with additional untreated NG. The lack of a low temperature WGS reactor simplifies the operation of the plant and does not represent an energy penalty for the process, since the unconverted CO is used afterwards as fuel in the FTR. For the same reason, in the plant without CO<sub>2</sub> capture S/C is reduced to 2.7, which improves the overall efficiency of the process.

In both plants, enough excess heat is available from syngas and furnace flue gas cooling to guarantee the required S/C ratio in the

reformer. Thus, heat is mainly recovered by producing high pressure steam (10,000 kPa), and a backpressure steam turbine propelled by the expanding steam is used to further improve the efficiency of the overall process. Steam is first expanded to an intermediate pressure of 4000 kPa, at which point part of the steam is extracted to make up the reforming charge. The remaining steam available is further expanded to 600 kPa and is partly used for CO<sub>2</sub> stripping (when the CO<sub>2</sub> absorption unit is used) and partly exported to other units in the refinery. It should be noted that the high pressure evaporation level of 10,000 kPa is higher than that adopted in most hydrogen plants. It was selected for this study as being a good assumption for benchmark plants and to allow a fairer comparison with mid-long term plants that are equipped with advanced technology and have as their aim low emissions and high levels of efficiency.

5. Discussion

Different performance indexes were defined in order to facilitate comparison between the results obtained in the simulation of the Ca/Cu process and the reference H<sub>2</sub> plants with and without CO<sub>2</sub> capture. Defining these indexes is not straightforward, since each plant exports different amounts of steam and exchanges (both import and export) electricity with the grid. The following indexes were considered to assess the global performance of the plants:

- *H<sub>2</sub> production efficiency*: this is the ratio between the LHV energy output of the hydrogen stream and the LHV energy input of the natural gas fed to the plant:

$$\eta_{H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}}{\dot{m}_{NG} \cdot LHV_{NG}} \tag{10}$$

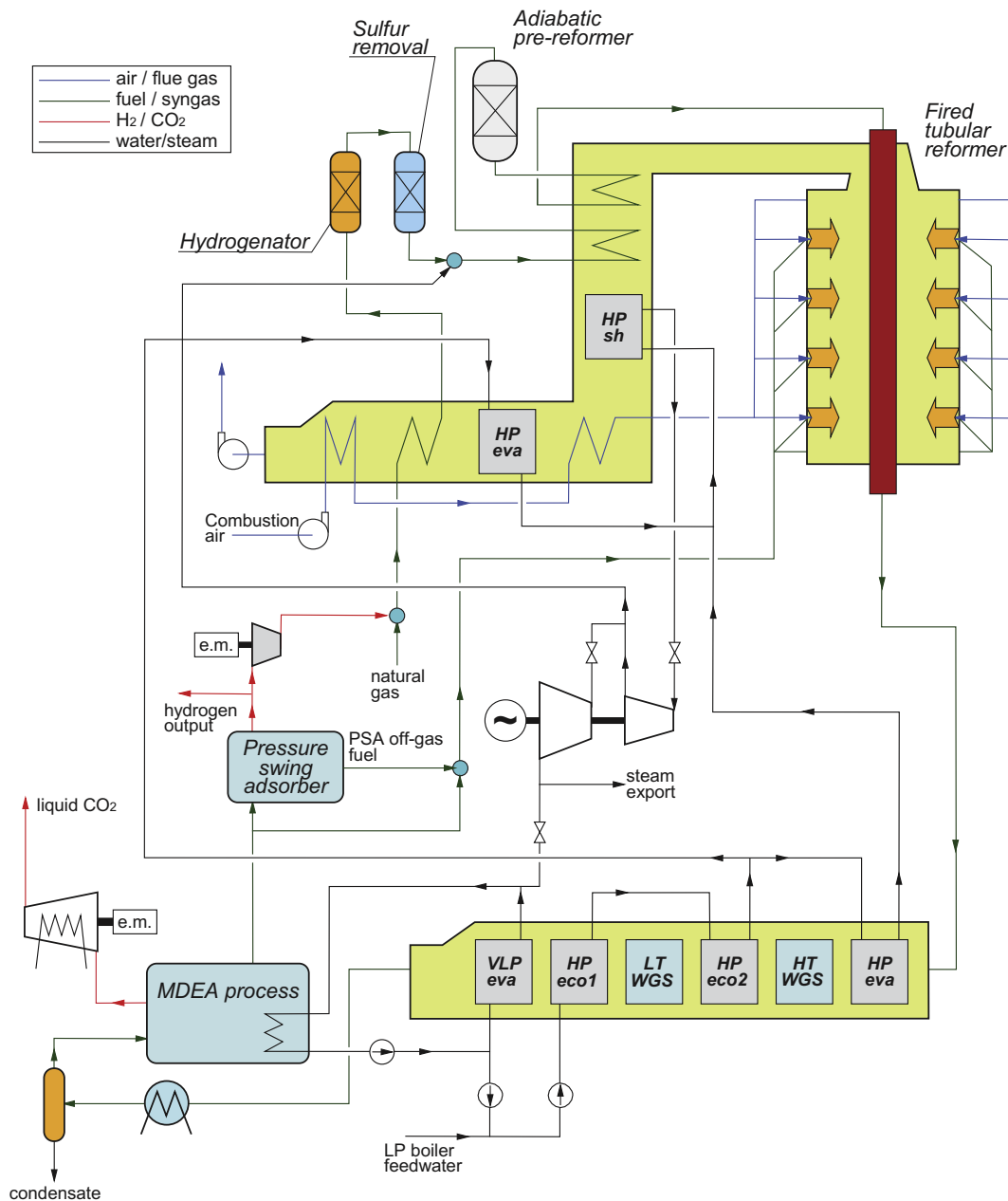


Fig. 7. Layout of the H<sub>2</sub> production plant with CO<sub>2</sub> capture included for a comparison.

where  $\dot{m}_{H_2}$  is the mass flow rate of the  $H_2$  output and  $\dot{m}_{NG}$  is the mass flow rate of the natural gas input. • **Equivalent natural gas input:** this is calculated by subtracting the flow rate conceptually associated with the production of the heat  $Q_{th}$  and the electricity  $W_{el}$  exported from the plant (negative if imported) from the natural gas input:

$$\dot{m}_{NG,eq} = \dot{m}_{NG} - \frac{Q_{th}}{\eta_{th,ref} \cdot LHV_{NG}} - \frac{W_{el}}{\eta_{el,ref} \cdot LHV_{NG}} \quad (11)$$

Reference efficiencies for heat production ( $\eta_{th,ref}$ ) and power generation ( $\eta_{el,ref}$ ) were assumed to be 90% and 58.3% respectively, corresponding to state-of-the-art industrial boilers and large-scale combined cycles [92]. Heat export is considered proportional to the flow rate of steam exported and is calculated by assuming that steam is condensed to a saturated liquid condition.

- **Equivalent  $H_2$  production efficiency:** this is calculated by considering the LHV power associated with the equivalent natural gas as thermal input, when natural gas is devoted to hydrogen production:

$$\eta_{eq,H_2} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}}{\dot{m}_{NG,eq} \cdot LHV_{NG}} \quad (12)$$

This index allows a homogeneous comparison to be made between the thermal performances of plants that produce different amounts of the three final products.

- **Carbon capture ratio:** this is the ratio between the  $CO_2$  captured in the process and the  $CO_2$  emissions related to the carbon content of the natural gas input:

$$CCR = \frac{\dot{m}_{CO_2,capt}}{\dot{m}_{NG} \cdot e_{CO_2,NG}} \quad (13)$$

where  $e_{CO_2,NG}$  represents the natural gas emission factor, equal to 2.65 kg $CO_2$ /kg $NG$ .

- **Equivalent carbon capture ratio:** this is the ratio between the  $CO_2$  captured in the plant and the  $CO_2$  emissions associated with the equivalent natural gas input:

$$CCR_{eq} = \frac{\dot{m}_{CO_2,capt}}{\dot{m}_{NG,eq} \cdot e_{CO_2,NG}} \quad (14)$$

- **Equivalent  $CO_2$  specific emissions:** this is the ratio between the  $CO_2$  emitted, considering the  $CO_2$  emissions related to the equivalent natural gas input, and the hydrogen output (in g $CO_2$  per MJ of  $H_2$  output):

$$E_{eq} = \frac{\dot{m}_{NG,eq} \cdot e_{CO_2,NG} - \dot{m}_{CO_2,capt}}{\dot{m}_{H_2} \cdot LHV_{H_2}} \cdot 1000 \quad (15)$$

- **Equivalent specific primary energy consumption for  $CO_2$  avoided ( $SPECCA_{eq}$ ):** this coefficient measures the amount of fuel thermal energy required to avoid the emission of one kg of  $CO_2$ . The  $SPECCA_{eq}$  (in MJ/kg  $CO_2$ ) is defined as follows:

$$SPECCA_{eq} = \frac{\left( \frac{1}{\eta_{eq,H_2}} - \frac{1}{\eta_{eq,H_2-ref}} \right)}{E_{eq-ref} - E_{eq}} \cdot 1000 \quad (16)$$

where  $\eta_{eq,H_2-ref}$  and  $E_{eq-ref}$  are the equivalent  $H_2$  production efficiency and the equivalent specific  $CO_2$  emissions, respectively, of the reference FTR plant without capture.

Table 4 summarises plant performance indexes obtained for the reference plants with and without  $CO_2$  capture, together with those obtained for the Ca/Cu process under different S/C ratios in stage A according to the operating conditions detailed in Table 1. The most relevant influence of the S/C ratio in stage A lies in the NG thermal input required for the process. This increases from 112.9 MW to 117.4 MW when the S/C ratio decreases from 4 to 3, due mainly to the reduction in  $CH_4$  conversion from 90% to 80%. At the highest S/C ratio possible in this process (i.e. 4), a  $\eta_{H_2}$  as high as 79.1% can be achieved, which is a value far larger than the ones attained by the reference plants, either with and without  $CO_2$  capture (69–74%). Moreover, the Cu/CaO molar ratio is slightly higher in those conditions with a S/C ratio of 3 as a consequence of two different effects. On the one hand, the lower the S/C ratio in stage A, the higher the content of  $CH_4$  in the PSA off-gas due to the lower conversion in the SER stage. Therefore, because of the less favourable CuO reduction stoichiometry with  $CH_4$  (reaction 9), a higher amount of Cu is required in stage C, and consequently for the process as a whole. On the other hand, when the S/C ratio decreases in stage A, the SER equilibrium is not as favoured as

**Table 4**  
Results obtained for reference plant without/with  $CO_2$  capture and for the Ca/Cu looping process under different operating conditions analysed, maintaining a  $H_2$  output of 30,000 m<sup>3</sup> N/h in every case.

|   | Reference FTR based plant | Reference FTR based plant with $CO_2$ capture | Ca/Cu looping process <sup>a</sup> |        | Ca/Cu looping process <sup>b</sup> |
|---|---------------------------|---|------------------------------------|--------|------------------------------------|
| S/C at reformer inlet (stage A for the Ca/Cu)       | 2.70                      | 4   | 4                                  | 3      | 3                                  |
| NG thermal input (MW)                               | 121.94                    | 130.79  | 112.87                             | 117.39 | 113.56                             |
| % NG input to reformer or stage A                   | 88.87                     | 100.0   | 82.16                              | 85.51  | 88.11                              |
| Steam turbine electric output (MW)                  | 3.34                      | 3.84  | 0.04                               | 0.52   | 0.29                               |
| Pre-reformed gas expansion (MW)                     | –                         | –   | 0.49                               | 0.41   | 0.33                               |
| $N_2$ expander (MW)                                 | –                         | –   | 5.18                               | 6.04   | 5.59                               |
| Air compressor consumption (MW)                     | –                         | –   | 5.84                               | 6.53   | 5.95                               |
| $CO_2$ compressor electric consumption (MW)         | –                         | 2.15  | 2.12                               | 2.21   | 2.13                               |
| $H_2$ compressor (MW)                               | –                         | –   | 1.07                               | 1.06   | 1.06                               |
| Stage B-B' fan (MW)                                 | –                         | –   | 1.18                               | 1.42   | 1.02                               |
| Other plant auxiliaries (MW)                        | 0.96                      | 1.35  | 0.19                               | 0.16   | 0.15                               |
| Net electric plant output (MW)                      | 2.38                      | 0.34  | –4.69                              | –4.41  | –4.10                              |
| Heat Output (MW)                                    | 8.62                      | 4.06  | 0.92                               | 7.54   | 4.33                               |
| Equivalent NG thermal input (MW)                    | 108.27                    | 125.69  | 119.88                             | 116.61 | 115.78                             |
| $\eta_{H_2}$ (%)                                    | 73.98                     | 68.78   | 79.12                              | 76.05  | 78.63                              |
| $\eta_{eq,H_2}$ (%)                                 | 83.33                     | 71.57   | 74.49                              | 76.56  | 77.13                              |
| Equivalent $CO_2$ emission (g $CO_2$ /MJ of $H_2$ ) | 68.39                     | 9.26  | 8.69                               | 4.21   | 6.45                               |
| CCR (%)   | –                         | 84.92   | 94.15                              | 93.71  | 93.05                              |
| $CCR_{eq}$ (%)                                      | –                         | 88.37   | 88.65                              | 94.34  | 91.27                              |
| Cu/CaO molar ratio                                  | –                         | –   | 1.58                               | 1.64   | 1.61                               |
| $SPECCA_{eq}$ (MJ/kg $CO_2$ )                       | –                         | 3.33  | 2.38                               | 1.65   | 1.56                               |

<sup>a</sup> Operating conditions described in Table 1.

<sup>b</sup> Modified operating conditions: 0.15 g Pt-based catalyst/g sorbent,  $T_{max,B} = 1113$  K and gas velocity of 1 m/s in stages B and B' (the rest of operating parameters are the same as those in Table 1).

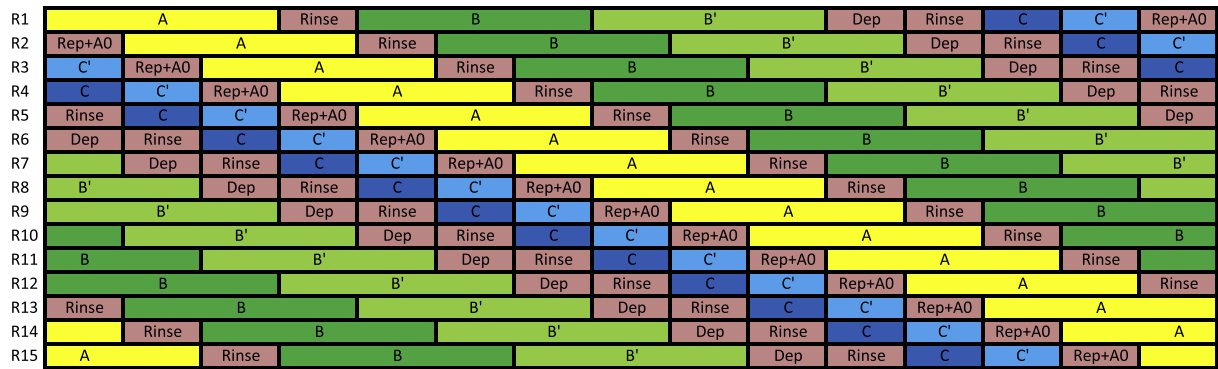


Fig. 8. Estimation of the operational diagram of the Ca/Cu looping process depicted in Fig. 2 (Notation used: dep-depressurisation; rep-pressurisation).

when the S/C ratios are high and  $T_{max}$  achieved in stage A is therefore lower, which increases the temperature difference between stages B' and C. Consequently, the amount of energy required in stage C from the CuO reduction is greater. In contrast,  $\eta_{eq,H_2}$  shows the opposite behaviour by falling sharply from 76.6% to 74.5% when the S/C ratio increases from 3 to 4. This tendency is mainly due to the higher amount of steam exported for a reduced S/C ratio in stage A, caused by a lower steam requirement in stage A, and a higher level of steam production (the amount of heat available from the gas streams depicted in Fig. 4 is greater, associated with the higher recycle from B to B', a higher fraction of gas exiting A sent to stage A0 and the higher mass flow rate of gas from stage C). The results in Table 4 show that there are no significant differences in the power output of the plant when the S/C ratio in stage A changes, because the larger steam turbine and expander outputs at reduced S/C ratios are partly compensated for by the higher consumptions of the air compressor and recycle blower.

For the reference FTR-plant with a CO<sub>2</sub> capture system based on MDEA absorption, a  $\eta_{eq,H_2}$  of around 71.6% and a carbon capture ratio (CCR) of around 85% are obtained. Noticeably better  $\eta_{eq,H_2}$  values for the Ca/Cu looping process result for any of the S/C ratios analysed (between 3 and 5% points above that of the reference case), mainly due to the better cold gas efficiency of the SER process. Moreover, the CCR in the Ca/Cu process is appreciably higher compared to that of the reference plant (94% vs. 85%) since carbon emissions associated with the PSA off-gas are avoided. These differences translate into a lower amount of energy consumed per unit of CO<sub>2</sub> captured in the Ca/Cu process (i.e. around 1.6–2.4 MJ/kg of CO<sub>2</sub>) compared to that of the reference plant with capture (3.3 MJ/kg of CO<sub>2</sub>), which confirms the potential of this novel Ca/Cu process as a good H<sub>2</sub> production technology with CO<sub>2</sub> capture compared to conventional H<sub>2</sub> production processes equipped with commercial capture technologies.

As can be seen from results in Table 4, the main power consumptions correspond to the air compressor that supplies O<sub>2</sub> in the oxidation stage of the Ca/Cu process. The operating conditions selected in this work (detailed in Table 1) offer several alternatives for improving the performance of the process while lowering the power requirements. The use of more reactive reforming catalysts based on noble transition metals (such as Pt, Rh or Pt), that do not undergo oxidation and reduction over the several reaction stages, reduces the amount of catalyst needed in the process and reduces air consumption in the oxidation stage. Other alternatives that would improve the performance of the Ca/Cu looping process include increasing the maximum temperature allowed in stage B, which would reduce the amount of Cu-material and solid material to be heated up in stage C. Also reducing the gas velocities in stages B and B' would result in lower pressure drop in the solid bed and, therefore, in a lower consumption of the recycle blower. In order to

quantify the influence of these alternatives on the performance of the process, an additional simulation case based on the following assumptions has been included: (1) a Pt-based reforming catalyst, working under the minimum catalyst-to-sorbent mass ratio of 0.15 required to achieve the maximum possible H<sub>2</sub> production [51], (2) a maximum temperature in stage B of 1113 K, and (3) a gas velocity in stages B and B' of 1 m/s. The results obtained under these conditions have been listed in the last column of Table 4. As expected, a reduction in the power needed in the process is observed because of the smaller amount of air consumed in the oxidation stage resulting from the use of a noble metal catalyst, and from the reduction in the pressure drop in the recycle blower. Moreover, the  $\eta_{H_2}$  and  $\eta_{eq,H_2}$  values increase to 78.6% and 77.1%, respectively, with respect to the Ca/Cu base case with a S/C ratio of 3 under the conditions in Table 1, due to the reduced energy input needed in stage C' associated with the smaller amount of solid material required and the lower temperature difference to be heated up to reach the calcination temperature during stage C. These results show there is potential for efficiency improvement in the Ca/Cu looping process if more active catalysts are used, and if higher maximum temperatures or lower gas velocities are allowed during the reaction stages. In addition to the alternatives already analysed, the development of materials with a higher content of active CaO or Cu than those considered in this work could also contribute to a reduction in the energy consumption of the Ca/Cu process, and therefore to an enhancement of its performance. For this reason, further investigation focused on materials for the Ca/Cu process with low inert and high active contents is needed to confirm the experimental and modelling potential of this novel concept.

In a continuous process, all the reaction stages described above must be carried out in a system of packed fixed beds operating in a cyclical manner. Multiple beds operating at the same time with the feed gas being switched from one reactor to another reactor are necessary to produce the steady amount of H<sub>2</sub> mentioned above (30,000 Nm<sup>3</sup>/h). For the operating conditions and flow rates that maximise H<sub>2</sub> efficiency (a S/C of 4 in stage A), and a reactor length of 7 m, a theoretical duration of around 30 min has been estimated for stage A assuming that the essential design criterion for this stage is to work at the highest possible gas velocity (0.5 m/s) allowed by the SER equilibrium [50]. For stages B and B', the criterion followed has been the minimum number of beds working in parallel without incurring an unacceptably high pressure loss. An acceptable limit for the pressure drop in a reaction stage is considered to be around 50 kPa. Therefore, gas velocities of around 2 m/s (B) and 1 m/s (B') have been chosen. In stages C and C', the reduction, calcination and reforming reactions are fast enough to permit the operation at a high gas velocity (around 5–6 m/s) without incurring an excessive pressure loss. A theoretical time for the completion of one cycle has been estimated to be around

140 min assuming a minimum of 15 reactors: 3 operating in stage A, 3 in stage B, 3 in stage B', and one reactor for each of the other remaining steps (stage C, stage C', rinse steps (2), depressurisation and re-pressurisation + stage A0), as shown in Fig. 8. The operational diagram proposed in this work is based on simple process assumptions, and therefore, an alternative diagram would be possible if a more complete economic assessment were carried out so as to optimize the process in terms of velocities, number of parallel reactors, reactor length, etc.

A further point to be discussed is the temperature of the gas from B stage which is expanded in the N<sub>2</sub> expander. In order to avoid thermal stress affecting the turbine blades and pressure fluctuations, temperature variations and gradients need to be minimised. It is generally acknowledged that the smaller the temperature change of the gas sent to the N<sub>2</sub> expander, the better for turbine operation. Similarly, mixing the outlet gas from the beds operating in parallel in stage B with a certain time shifting could have a positive buffering effect, leading to smoother temperature peaks. In the case of S/C = 4, the maximum  $\Delta T$  of 54 K for the gas from stage B (between  $T_{max,A} = 1049$  K and  $T_{max,B} = 1103$  K) is reduced to 18 K as a result of operating with three parallel beds.

As a final remark, it should be highlighted that an economic analysis is needed to evaluate the feasibility of this concept compared to competitive technologies. The controllability of the plant, the availability and reliability are other important points to be taken into account when comparing different processes. As regards capital cost, despite a number of parallel reactors are required in the Ca/Cu process, cheaper material than in FTR can be used and downstream shift reactors and equipment for CO<sub>2</sub> separation are avoided, with potential savings. As far as operating costs are concerned, the high hydrogen production efficiencies obtained with the Ca/Cu process can be decisive, considering that operating cost in conventional FTR plants, associated to primary feedstock consumption, can contribute by up to 70–85% to the cost of the hydrogen produced [93].

## 6. Conclusions

A detailed and complete process design of a H<sub>2</sub> production plant based on a novel Ca/Cu chemical looping process has been described assuming a set of reasonable operating conditions (0.3 g of conventional Ni-based catalyst per g of CO<sub>2</sub> sorbent, 1600 kPa, a maximum temperature in the oxidation stage of around 1103 K and a maximum temperature for the sorbent calcination of around 1143 K). On the basis of a fully integrated scheme representing the gas streams available in the Ca/Cu process and a complete thermodynamic assessment, this study estimates a maximum H<sub>2</sub> yield of 3.4 mol of H<sub>2</sub>/mol of carbon, which corresponds to an equivalent hydrogen efficiency of around 75% and a CCR of around 94%. Following an analogous procedure for the integration of a reference H<sub>2</sub> production plant based on conventional steam reforming with MDEA for CO<sub>2</sub> absorption, an equivalent hydrogen efficiency of around 72% (3% points lower than the Ca/Cu process) was obtained with a CCR of around 85% (9% points lower).

It has been demonstrated that the use of more reactive reforming catalysts (based on noble transition metals), higher temperatures during Cu oxidation and lower gas velocities to reduce the pressure drop, improve the equivalent hydrogen efficiency of the Ca/Cu looping process by as much as 77%. Under these conditions, the equivalent specific energy consumption in the Ca/Cu looping plant is 1.6 MJ/kg of CO<sub>2</sub> captured with a CCR of 93%, which is much lower than the energy consumed in the reference plant with CO<sub>2</sub> capture (3.3 MJ/kg CO<sub>2</sub> captured) with a lower CCR. These results, added to other design advantages inherent in a Ca/Cu looping process with a compact pressurised reactor design, demonstrate

the potential of this novel process as a H<sub>2</sub> production technology with CO<sub>2</sub> capture compared to conventional H<sub>2</sub> production processes that use commercial capture technologies. Further research on materials with a higher content of active CaO or Cu to minimize the inert content of solid beds will also contribute to reducing energy consumption in this process and to a better plant performance.

## Acknowledgements

This work is supported by the R+D Spanish National Program from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness under Project ENE2012-37936-C02-01 and from CSIC 201280E017. Financial support for the PhD of I. Martínez is provided by the FPU programme of the Spanish Ministry of Education (AP2009-3575), and funding to carry out this work has been provided by the Europe programme of the CAI.

## References

- [1] Meerman JC, Hamborg ES, van Keulen T, Ramírez A, Turkenburg WC, Faaij APC. Techno-economic assessment of CO<sub>2</sub> capture at steam methane reforming facilities using commercially available technology. *Int J Greenhouse Gas Control* 2012;9:160–71.
- [2] Simbeck DR. CO<sub>2</sub> capture and storage—the essential bridge to the hydrogen economy. *Energy* 2004;29(9–10):1633–41.
- [3] Weydahl T, Jamaluddin J, Seljeskog M, Anantharaman R. Pursuing the pre-combustion CCS route in oil refineries – The impact on fired heaters. *Appl Energy* 2013;102:833–9.
- [4] Romano MC, Anantharaman R, Arasto A, Ozcan DC, Ahn H, Dijkstra JW, et al. Application of advanced technologies for CO<sub>2</sub> capture from industrial sources. *Energy Procedia* 2013;37:7176–85.
- [5] Bockris JOM. The origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27(7–8):731–40.
- [6] Metz B, Davidson O, de Coninck H, Loos M, Meyer L. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge (NY, USA): Cambridge University Press; 2005. p. 442.
- [7] IEA. Energy Technology Analysis. CO<sub>2</sub> capture and storage – A key carbon abatement option. 2008.
- [8] Rostrup-Nielsen JR, Sehested J, Nørskov JK. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming. *Adv Catal: Academic Press*; 2002. p. 65–139.
- [9] Rostrup-Nielsen T. Manufacture of hydrogen. *Catal Today* 2005;106(1–4):293–6.
- [10] Olsson H, Rudbeck P, Andersen KH. Adding hydrogen production capacity by heat exchange reforming XIV refinery technology meet (RTM). Kovalam (Trivandrum, India): Energy & Environment Challenges for the Hydrocarbon Sector; 2007.
- [11] Klett MG, White JS, Schoff RL, Buchanan TL. Hydrogen production facilities plant performance and cost comparisons. US Department of Energy (DOE)/ National Energy Technology Laboratory (NETL): Final Report; 2002.
- [12] Rostrup-Nielsen JR. Steam reforming and chemical recuperation. *Catal Today* 2009;145(1–2):72–5.
- [13] Young DJ, Zhang J, Geers C, Schütze M. Recent advances in understanding metal dusting: a review. *Mater Corros* 2011;62(1):7–28.
- [14] Grabke HJ. Corrosion by carbonaceous gases, carburization and metal dusting, and methods of prevention. *Mater High Temp* 2000;17(4):483–7.
- [15] Balasubramanian B, Lopez Ortiz A, Kaytakoglu S, Harrison DP. Hydrogen from methane in a single-step process. *Chem Eng Sci* 1999;54(15–16):3543–52.
- [16] Johnsen K, Ryu HJ, Grace JR, Lim CJ. Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidised bed reactor with dolomite as -acceptor. *Chem Eng Sci* 2006;61(4):1195–202.
- [17] Adris AM, Elnashaie SSEH, Hughes R. A fluidised bed membrane reactor for the steam reforming of methane. *Can J Chem Eng* 1991;69(5):1061–70.
- [18] Chen Z, Prasad P, Yan Y, Elnashaie S. Simulation for steam reforming of natural gas with oxygen input in a novel membrane reformer. *Fuel Process Technol* 2003;83(1–3):235–52.
- [19] Chen Z, Po F, Grace JR, Jim Lim C, Elnashaie S, Mahecha-Botero A, et al. Sorbent-enhanced/membrane-assisted steam-methane reforming. *Chem Eng Sci* 2008;63(1):170–82.
- [20] Chen Z, Yan Y, Elnashaie SSEH. Novel circulating fast fluidised-bed membrane reformer for efficient production of hydrogen from steam reforming of methane. *Chem Eng Sci* 2003;58(19):4335–49.
- [21] Jordal K, Bredesen R, Kvamsdal HM, Bolland O. Integration of H<sub>2</sub>-separating membrane technology in gas turbine processes for CO<sub>2</sub> capture. *Energy* 2004;29(9–10):1269–78.
- [22] Fayyaz B, Harale A, Park B-G, Liu PKT, Sahimi M, Tsotsis TT. Design Aspects of hybrid adsorbent–membrane reactors for hydrogen production. *Ind Eng Chem Res* 2005;44(25):9398–408.

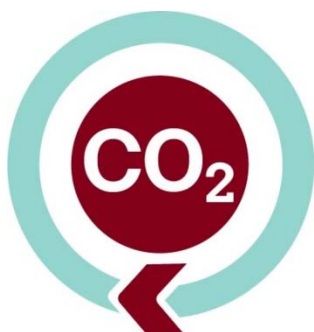
- [23] Jansen D, Dijkstra JW, van den Brink RW, Peters TA, Stange M, Bredesen R, et al. Hydrogen membrane reactors for CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia* 2009;1(1):253–60.
- [24] Chiesa P, Romano MC, Kreutz TG. Use of membranes in systems for electric energy and hydrogen production from fossil fuels. In: Basile A, editor. *Handbook of membrane reactors*: Woodhead Publishing Limited; 2013.
- [25] Chiesa P, Romano MC, Spallina V, Turi DM, Mancuso L. Efficient low CO<sub>2</sub> emissions power generation by mixed conducting membranes. *Energy Procedia* 2013;37:905–13.
- [26] Han C, Harrison DP. Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen. *Chem Eng Sci* 1994;49(24, Part 2):5875–83.
- [27] Hufton JR, Mayorga S, Sircar S. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production. *AIChE J* 1999;45(2):248–56.
- [28] Johnsen K, Grace JR, Elnashaie SSEH, Kolbeinsen L, Eriksen D. Modeling of sorption-enhanced steam reforming in a dual fluidised bubbling bed reactor. *Ind Eng Chem Res* 2006;45(12):4133–44.
- [29] Yi KB, Harrison DP. Low-pressure sorption-enhanced hydrogen production. *Ind Eng Chem Res* 2005;44(6):1665–9.
- [30] Brun-Tsekhovoi AR, Zadorin AN, Katsobashvili YR, Kourdyumov SS. The process of catalytic steam reforming of hydrocarbons in the presence of carbon dioxide acceptor. In: Press P, editor. *Hydrocarbon energy progress VII*. Moscow; 1988: p. 885.
- [31] Ding Y, Alpay E. Adsorption-enhanced steam–methane reforming. *Chem Eng Sci* 2000;55(18):3929–40.
- [32] Lopez Ortiz A, Harrison DP. Hydrogen production using sorption-enhanced reaction. *Ind Eng Chem Res* 2001;40(23):5102–9.
- [33] Ochoa-Fernández E, Rusten HK, Jakobsen HA, Rønning M, Holmen A, Chen D. Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation. *Catal Today* 2005;106(1–4):41–6.
- [34] G-h Xiu, Li P, Rodrigues EA. Sorption-enhanced reaction process with reactive regeneration. *Chem Eng Sci* 2002;57(18):3893–908.
- [35] Waldron WE, Hufton JR, Sircar S. Production of hydrogen by cyclic sorption enhanced reaction process. *AIChE J* 2001;47(6):1477–9.
- [36] Harrison DP. Sorption-enhanced hydrogen production: a review. *Ind Eng Chem Res* 2008;47(17):6486–501.
- [37] Chen Z, Grace JR, Lim CJ. CO<sub>2</sub> capture and hydrogen production in an integrated fluidised bed reformer-regenerator system. *Ind Eng Chem Res* 2011;50(8):4716–21.
- [38] Romano MC, Cassotti EN, Chiesa P, Meyer J, Mastin J. Application of the sorption enhanced-steam reforming process in combined cycle-based power plants. *Energy Procedia* 2011;4:1125–32.
- [39] Ochoa-Fernandez E, Haugen G, Zhao T, Ronning M, Aartun I, Borresen B, et al. Process design simulation of H<sub>2</sub> production by sorption enhanced steam methane reforming: evaluation of potential CO<sub>2</sub> acceptors. *Green Chem* 2007;9(6):654–62.
- [40] Z-s Li, N-s Cai. Modeling of multiple cycles for sorption-enhanced steam methane reforming and sorbent regeneration in fixed bed reactor. *Energy Fuels* 2007;21(5):2909–18.
- [41] Meyer J, Mastin J, Bjørnboe T-K, Ryberg T, Eldrup N. Techno-economical study of the zero emission gas power concept. *Energy Procedia* 2011;4:1949–56.
- [42] Weimer T, Berger R, Hawthorne C, Abanades JC. Lime enhanced gasification of solid fuels: Examination of a process for simultaneous hydrogen production and CO<sub>2</sub> capture. *Fuel* 2008;87(8–9):1678–86.
- [43] Lyon RK. Method and apparatus for unmixed combustion as an alternative to fire, 1996, Patent Number 5, 509, 362.
- [44] Kumar RV, Cole JA, Lyon RK. Unmixed reforming: an advanced steam reforming process. 218th ACS National Meeting. New Orleans, LA: American Chemical Society, Division of Fuel, Chemistry; 1999. p. 894–8.
- [45] Kumar RV, Lyon RK, Cole JA. Unmixed reforming: a novel autothermal cyclic steam reforming process. In: Grogire Padre CEaL, F., editor. *Adv Hydrogen Energy*. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers; 2002: p. 31–46.
- [46] Dupont V, Ross AB, Knight E, Hanley I, Twigg MV. Production of hydrogen by unmixed steam reforming of methane. *Chem Eng Sci* 2008;63(11):2966–79.
- [47] Abanades JC, Murillo R. Method for recovering CO<sub>2</sub> by means of CaO and the exothermic reduction of a solid. WO/2011/033156, September 2009.
- [48] Feng B. Sorbent regeneration. WO 2011/082448 A1, January 2010.
- [49] Fernández JR, Abanades JC, Murillo R, Grasa G. Conceptual design of a hydrogen production process from natural gas with CO<sub>2</sub> capture using a Ca–Cu chemical loop. *Int J Greenhouse Gas Control* 2012;6:126–41.
- [50] Fernández JR, Abanades JC, Murillo R. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming in an adiabatic fixed bed reactor. *Chem Eng Sci* 2012;84:1–11.
- [51] Fernández JR, Abanades JC, Grasa G. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming—Part II: Simulation within a novel Ca/Cu chemical loop process for hydrogen production. *Chem Eng Sci* 2012;84:12–20.
- [52] Qin C, Yin J, Liu W, An H, Feng B. Behavior of CaO/CuO based composite in a combined calcium and copper chemical looping process. *Ind Eng Chem Res* 2012;51(38):12274–81.
- [53] Manovic V, Anthony EJ. Integration of calcium and chemical looping combustion using composite CaO/CuO-based materials. *Environ Sci Technol* 2011;45(24):10750–6.
- [54] Manovic V, Anthony EJ. CaO-based pellets with oxygen carriers and catalysts. *Energy Fuels* 2011;25(10):4846–53.
- [55] Manovic V, Wu Y, He I, Anthony EJ. Core-in-Shell CaO/CuO-Based Composite for CO<sub>2</sub> capture. *Ind Eng Chem Res* 2011;50(22):12384–91.
- [56] Kierzkowska AM, Muller CR. Development of calcium-based, copper-functionalised CO<sub>2</sub> sorbents to integrate chemical looping combustion into calcium looping. *Energy Environ Sci* 2012;5(3):6061–5.
- [57] Martínez I, Murillo R, Grasa G, Fernández JR, Abanades JC. Integrated combined cycle from natural gas with CO<sub>2</sub> capture using a Ca–Cu chemical loop. *AIChE J* 2013;59(8):2780–94.
- [58] Noorman S, Van Sint Annaland M, Kuipers. Packed bed reactor technology for chemical-looping combustion. *Ind Eng Chem Res* 2007;46(12):4212–20.
- [59] Hamers HP, Gallucci F, Cobden PD, Kimball E, Van Sint Annaland M. A novel reactor configuration for packed bed chemical-looping combustion of syngas. *Int J Greenhouse Gas Control* 2013;16:1–12.
- [60] Spallina V, Gallucci F, Romano MC, Chiesa P, Lozza G, Van Sint Annaland M. Investigation of heat management for CLC of syngas in packed bed reactors. *Chem Eng J* 2013;225:174–91.
- [61] Noorman S, Van Sint Annaland M, Kuipers JAM. Experimental validation of packed bed chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2010;65(1):92–7.
- [62] Noorman S, Gallucci F, Van Sint Annaland M, Kuipers JAM. Experimental investigation of a CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier for chemical-looping combustion. *Ind Eng Chem Res* 2010;49(20):9720–8.
- [63] Noorman S, Gallucci F, Van Sint Annaland M, Kuipers JAM. Experimental investigation of chemical-looping combustion in packed beds: a parametric study. *Ind Eng Chem Res* 2011;50(4):1968–80.
- [64] Noorman S, Gallucci F, Van Sint Annaland M, Kuipers JAM. A theoretical investigation of CLC in packed beds. Part 1: particle model. *Chem Eng J* 2011;167(1):297–307.
- [65] KOPECS. [http://www.kopecs.com/products/O4\\_desuperheater\\_high\\_temperature\\_valves.htm](http://www.kopecs.com/products/O4_desuperheater_high_temperature_valves.htm). [accessed on September 2013].
- [66] Kohl AL, Nielsen RB. *Gas Purification*, fifth edition. Gulf Publishing Company; 1997.
- [67] Fluor Daniel Inc. Electricity production and CO<sub>2</sub> capture via partial oxidation of natural gas. IEA, Report No. PH3/21; 2000.
- [68] Rostrup-Nielsen JR. Production of synthesis gas. *Catal Today* 1993;18(4):305–24.
- [69] Christensen TS. Adiabatic prereforming of hydrocarbons – an important step in syngas production. *Appl Catal A: Gen* 1996;138(2):285–309.
- [70] Hughes RW, Lu D, Anthony EJ, Wu Y. Improved long-term conversion of limestone-derived sorbents for in situ capture of CO<sub>2</sub> in a fluidised bed combustor. *Ind Eng Chem Res* 2004;43(18):5529–39.
- [71] Manovic V, Anthony EJ. Steam reactivation of spent cao-based sorbent for multiple CO<sub>2</sub> capture cycles. *Environ Sci Technol* 2007;41(4):1420–5.
- [72] Martínez I, Grasa G, Murillo R, Arias B, Abanades JC. Evaluation of CO<sub>2</sub> carrying cof reactivated CaO by hydration. *Energy Fuels* 2011;25(3):1294–301.
- [73] Anthony EJ, Bulewicz EM, Jia L. Reactivation of limestone sorbents in FBC for SO<sub>2</sub> capture. *Progress Energy Combust Sci* 2007;33(2):171–210.
- [74] Lin S, Harada M, Suzuki Y, Hatano H. CaO hydration rate at high temperature (~1023 K). *Energy Fuels* 2006;20(3):903–8.
- [75] Wang W, Ramkumar S, Wong D, Fan L-S. Simulations and process analysis of the carbonation–calcination reaction process with intermediate hydration. *Fuel* 2012;92(1):94–106.
- [76] Curran GP, Fink CE, Gorin E. CO<sub>2</sub> acceptor gasification process. *Fuel Gasification: American Chemical Society*; 1967. p. 141–65.
- [77] Paterson N, Elphick S, Dugwell DR, Kandiyoti R. Calcium-based liquid phase formation in pressurised gasifier environments. *Energy Fuels* 2001;15(4):894–902.
- [78] Fuerstenau MC, Shen CM, Palmer BR. Liquidus temperatures in the calcium carbonate–calcium hydroxide–calcium oxide and calcium carbonate–calcium sulfate–calcium sulfide ternary systems. *Ind Eng Chem Process Des Develop* 1981;20(3):441–3.
- [79] Lin S-Y, Suzuki Y, Hatano H, Harada M. Hydrogen production from hydrocarbon by integration of water–carbon reaction and carbon dioxide removal (HyPr–RING method). *Energy Fuels* 2001;15(2):339–43.
- [80] Lin S, Harada M, Suzuki Y, Hatano H. Process analysis for hydrogen production by reaction integrated novel gasification (HyPr–RING). *Energy Convers Manage* 2005;46(6):869–80.
- [81] Martínez I, Grasa G, Murillo R, Arias B, Abanades JC. Evaluation of CO<sub>2</sub> carrying capacity of reactivated cao by hydration. *Energy Fuels* 2011;25(3):1294–301.
- [82] Samms JAC, Evans BE. Thermal dissociation of Ca(OH)<sub>2</sub> at elevated pressures. *J Appl Chem* 1968;18(1):5–8.
- [83] Barker R. The reversibility of the reaction CaCO<sub>3</sub> ⇌ CaO + CO<sub>2</sub>. *J Appl Chem Biotechnol* 1973;23(10):733–42.
- [84] Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott SA. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Combust Flame* 2008;154(1–2):109–21.
- [85] Tagliabue M, Farrusseng D, Valencia S, Aguado S, Ravon U, Rizzo C, et al. Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay. *Chem Eng J* 2009;155(3):553–66.
- [86] Stöcker J, Whysale M, Miller GQ. 30 years of PSA technology for hydrogen production. <http://www.uop.com/objects/30yrsPSATechHydPurif.pdf>.
- [87] Sircar S. Golden TC. Purification of hydrogen by pressure swing adsorption. *Sep Sci Technol* 2000;35(5):667–87.

- [88] Aasberg-Petersen K, Bak Hansen JH, Christensen TS, Dybkjaer I, Christensen PS, Stub Nielsen C, et al. Technologies for large-scale gas conversion. *Appl Catal A: General* 2001;221(1–2):379–87.
- [89] Dybkjaer I, Rostrop-Nielsen JR, Aasberg-Petersen K. Hydrogen and synthesis gas. *Encyclopedia of Hydrocarbons*. Rome: Treccani; 2007: p. 469–500.
- [90] Chiesa P. Advanced technologies for syngas and hydrogen (H<sub>2</sub>) production from fossil fuel feedstocks in power plants. In: Roddy D, editor. *Adv Power Plant Mater, des Technol*. Cambridge (United Kingdom): Woodhead Publishing Limited; 2010. p. 383–410.
- [91] Romano MC, Chiesa P, Lozza G. Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture from natural gas power plants, with ATR and MDEA processes. *Int J Greenhouse Gas Control* 2010;4(5):785–97.
- [92] Franco F, Anantharaman R, Bolland O, Booth N, van Dorst E, Ekstrom C, et al. European best practice guidelines for assesment of CO<sub>2</sub> capture technologies. 2011.
- [93] Bressan L, Davis C. Driving down costs in hydrogen production. *Processing Shale Feedstocks*. 2013: p. 23–7.





## 7.7. Publicación VII



### Publicación VII.

Integrated combined cycle from natural gas with CO<sub>2</sub> capture using a Ca-Cu chemical loop. *AIChE Journal*. 2013, 59 (8): 2780-2794



# Integrated Combined Cycle from Natural Gas with CO<sub>2</sub> Capture Using a Ca–Cu Chemical Loop

Isabel Martínez, Ramon Murillo, and Gemma Grasa

Instituto de Carboquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, Zaragoza 50018 Spain

Jose R. Fernández and Juan Carlos Abanades

Instituto Nacional del Carbón, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Francisco Pintado Fe 26, Oviedo 33011 Spain

DOI 10.1002/aic.14054

Published online February 27, 2013 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com)

*The integration in a natural gas combined cycle (NGCC) of a novel process for H<sub>2</sub> production using a chemical Ca–Cu loop was proposed. This process is based on the sorption-enhanced reforming process for H<sub>2</sub> production from natural gas with a CaO/CaCO<sub>3</sub> chemical loop, but including a second Cu/CuO loop to regenerate the Ca-sorbent. An integration of this system into a NGCC was proposed and a full process simulation exercise of different cases was carried out. Optimizing the operating conditions in the Ca–Cu looping process, 8.1% points of efficiency penalty with respect to a state-of-the-art NGCC are obtained with a CO<sub>2</sub> capture efficiency of 90%. It was demonstrated that the new process can yield power generation efficiencies as high as any other emerging and commercial concepts for power generation from NGCC with CO<sub>2</sub> capture, but maintaining competing advantages of process simplification and compact pressurized reactor design inherent to the Ca–Cu looping system. © 2013 American Institute of Chemical Engineers AIChE J, 59: 2780–2794, 2013*

*Keywords: design (process simulation), energy, simulation, process, environmental*

## Introduction

The recent World Energy Outlook 2011<sup>1</sup> indicates that natural gas (NG) demand will keep increasing its share in the world energy mix over the next two decades, particularly due to its boost in the electricity generation section. In this sector, the state-of-the-art large-scale natural gas combined cycle (NGCC), is a well-established commercial technology due to its high efficiency and reliability with low CO<sub>2</sub> emissions and investment costs. However, NGCC with nearly zero CO<sub>2</sub> emissions is a necessary condition to make the exploitation of the vast reserves of NG compatible with the long-term goals for climate change mitigation.<sup>2</sup>

There are different alternatives to accomplish this scheme of NGCC with nearly zero emissions that imply different grades of modification in the existing combined cycle.<sup>3,4</sup> The first approach proposes carrying out the CO<sub>2</sub> removal from the exhaust gas of a commercial NGCC using chemical absorption by amine solutions.<sup>5–11</sup> This option implies no modifications to the existing gas turbine but for the steam extraction at low pressure (LP) for the stripping section of the capture process and, therefore, is more feasible for the retrofitting of existing power plants. On the basis of this configuration, more compact designs of absorption plants and slightly higher efficiencies result if part of the exhaust flue gas from the gas turbine is

recycled to the compressor of the combined cycle after heat recovery, leading to lower investment and operational costs.<sup>5,7,10</sup> A second arrangement is to use a decarbonized fuel into the combined cycle<sup>6,9,12–14</sup> that would require of slightly modifications in the operating parameters of the gas turbine to avoid its malfunctioning. There is a broad range of precombustion processes able to provide a H<sub>2</sub>-based fuel to be burnt in the gas turbine, which has been explained in further detail later. Finally, there would be a third alternative route of CO<sub>2</sub> capture in NGCC that proposes using O<sub>2</sub> as oxidizing agent in the combustion chamber of the gas turbine and, therefore, obtaining an exhaust gas consisting mainly of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O,<sup>5,6,10,13,15</sup> similar to that in oxy-combustion processes. This option requires redesigning the gas turbine to use CO<sub>2</sub> as working fluid and also including an air separation unit (ASU), which would greatly increase the cost and negatively affect the efficiency. In this oxy-combustion context and to avoid including the ASU, different process configurations have been proposed such as the advanced zero emission plant,<sup>11,13</sup> or the integration of either a solid oxide fuel cell<sup>11,16,17</sup> or chemical looping combustion process<sup>11,18,19</sup> into a combined cycle. Despite the fact that these options have been reported to have greatly high efficiencies at low CO<sub>2</sub> emissions, none of these options seem likely to be developed in a foreseeable future due to the requirement of challenging either materials or layouts to operate under conditions of conventional gas turbines.

The postcombustion option referred earlier for NGCC with nearly zero CO<sub>2</sub> emissions has been usually adopted as the reference case for power plants from NG including

Correspondence concerning this article should be addressed to I. Martínez at imartinez@icb.csic.es.

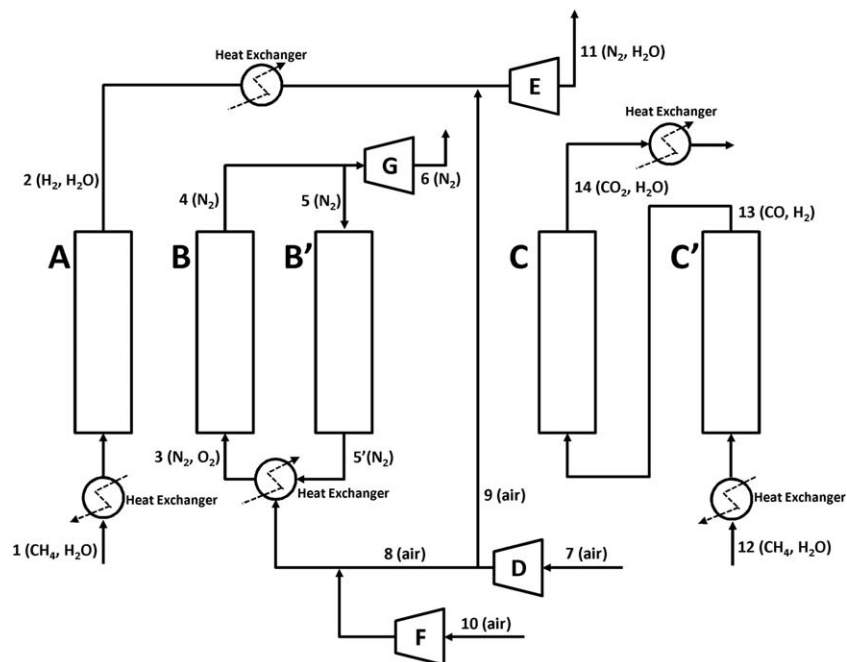
carbon capture. The selection of a NGCC equipped with postcombustion CO<sub>2</sub> capture using amines (usually monoethanolamine, MEA) is driven by its simple configuration without modifying the gas turbine operation while relies on more mature technology than other capture options, such as the precombustion routes.<sup>20</sup> The variability of the NGCC net plant efficiency reported in the literature (that could range between 55 and 59%) has led to consider the efficiency penalty to compare the different capture options to the reference NGCC chosen. It has been reported in the literature that this postcombustion CO<sub>2</sub> capture option in NGCC results in an efficiency penalty in the range of 7–10% points when using MEA with a regeneration energy close to 4 GJ/ton CO<sub>2</sub>.<sup>4,8–11,21–23</sup> Simulation results point out that as low as 5.5 points of efficiency penalty would result when using a diethanolamine (DEA) absorption system to perform the CO<sub>2</sub> capture in a NGCC,<sup>7</sup> due to its very low energy requirements during regeneration. However, efficiency penalty is not the only criteria to choose among these absorption CO<sub>2</sub> capture options. Although lower regeneration energies are required when using DEA or blended MEA–*N*-methyl-diethanolamine (MDEA) solvents, poorer CO<sub>2</sub> performance results from using them due to their low CO<sub>2</sub> absorption rate and, therefore, an absorber height for blended MEA–MDEA of more than three times that with MEA would be required for the same CO<sub>2</sub> capture efficiency.<sup>24</sup> Added to the higher investment costs linked to the usage of blended MDEA or DEA solutions, the stringent requirements of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> acid gases concentrations to avoid heat stable salts formation<sup>25</sup> lead to consider a highly effective gas cleaning system to avoid deteriorating amine, and then incrementing also capital investment. In addition, from an environmental point of view, it is important to consider that amines, but especially MEA, undergo degradation within the process and form ammonia and other toxic degradation products that should be controlled to avoid harmful emissions to the atmosphere.<sup>26</sup> Finally, hazardous solid waste products derived from the recovery of spent solvent should be properly managed to reduce their risks and impacts to the humans and the environment.<sup>27</sup> As a result, all this preventing issues contribute to increase the cost of this CO<sub>2</sub> postcombustion capture process and make other zero emission alternatives gain importance.

Looking through the challenges of the different options mentioned earlier for reducing CO<sub>2</sub> emissions in NGCC, precombustion CO<sub>2</sub> capture in NGCC has received a lot of attention in the last decades as a nearly zero emission alternative.<sup>13</sup> This option comprises the coupling of a commercial chemical process that generates a H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixture from NG, which CO<sub>2</sub> concentration is in the range of 15–60% (dry basis) and should be removed to obtain a low-carbon gas stream, and a rich-H<sub>2</sub>-fuelled gas turbine. Regardless of the H<sub>2</sub> production process from NG, and due to the fact that growing attention is paid to the possibility of burning H<sub>2</sub> in a gas turbine to reduce CO<sub>2</sub> emissions, heavy duty conventional gas turbines designed to run on NG have to be adapted to be H<sub>2</sub> fuelled until new specific designs to run exclusively on H<sub>2</sub> will be available. Switching from NG to H<sub>2</sub> in a gas turbine leads to consider different operation strategies for adapting the original machine to operate properly, because of the effects of variation of volume flow rates and thermophysical properties of the new fuel.<sup>28</sup> General Electric (GE) turbines, specially 9FB model, allow burning fuels containing up to 60% of H<sub>2</sub> without major changes.<sup>29</sup>

These changes would comprise first, decreasing the combustor outlet temperature and the first rotor total inlet temperature (TIT) to avoid excessive metal operating temperature and enlarge component lifetime and, second, closing partially the compressor variable guide vanes (VGV) for reducing the air mass flow while maintaining pressure ratio.<sup>28</sup> By means of these slight modifications, the efficiency of the combined cycle fuelled by H<sub>2</sub> has proven to be similar to that of a conventional NGCC, while gas turbine power output even increases derived from thermodynamic properties of the gas expanded.<sup>28</sup>

Regarding to the H<sub>2</sub> production island, there is a wide variety of existing and commonly used synthesis gas production processes. These processes comprise steam methane reforming (SMR), autothermal reforming (ATR), and partial oxidation (POX).<sup>13</sup> All these technologies have been proposed to be integrated into a combined cycle carrying out an assessment of the efficiency derived.<sup>4,6,11,30–34</sup> These processes usually imply three stages in the fuel processing sequence: (1) primary feedstock conversion into a H<sub>2</sub>/CO mixture at high temperature, (2) water–gas shift reaction at intermediate temperature to convert CO to CO<sub>2</sub> and increase H<sub>2</sub> yield, and (3) removal of CO<sub>2</sub> at ambient temperature by means of chemical absorption. A common feature of the integration of these technologies with a combined cycle is to provide the steam required for reforming from a medium pressure bleed of the steam cycle, which translates into a penalty to the process efficiency. Other operating parameters and/or process considerations, such as temperature and pressure of the reforming stage, the amount of air derived from air compressor to the ATR or POX processes, or the physical and chemical absorption/desorption properties of the amine solvent chosen, are also decisive to the efficiency penalty assessed. Under the same combined cycle assumptions and chemical absorption column assumptions using DEA–water solution, plant configuration based on SMR shows poorer performance than that based on POX with respect to a combined cycle of the same technology (10% points of efficiency penalty for SMR vs. 7.6% points for POX<sup>31,32</sup>), mainly due to the fact that steam-to-carbon ratio, S/C, in SMR is extensively higher than in POX. With respect to ATR-based configurations, efficiency penalties when integrating with a combined cycle range from 8% points, when moderate operating conditions and energy requirements are assumed, to 14% points for stringent conditions.<sup>6,11,30,33,34</sup> In view of this published results, POX-based configurations focused on power production by H<sub>2</sub>-fuelled gas turbines bring out as those with the best performance together with ATR configurations operating mainly with moderate S/C and energy consumptions in the amine regeneration column.

In addition to the previous set of commercial technology options available for precombustion of NG, novel combined reaction/separation systems have emerged as novel routes of precombustion CO<sub>2</sub> capture to produce H<sub>2</sub>, which bring down not only the steam and energy requirements but also the complexity and efficiency decay of the precombustion decarbonization routes aforementioned. The sorption-enhanced reforming (SER), concept proposes integrating a CO<sub>2</sub>-acceptor sorbent to enhance H<sub>2</sub> production while reducing catalyst use and leading to process simplification and cost reduction.<sup>35</sup> SER was originally proposed to be carried out in fluidized bed reactors under atmospheric pressure by using Ca-sorbents as CO<sub>2</sub>-acceptors.<sup>36,37</sup> However, when



**Figure 1. Process layout of the Ca–Cu chemical loop process focused on power generation (based on the scheme proposed by Fernández et al.<sup>48</sup>**

D and E are the compressor and the gas turbine of the combined cycle, respectively. F is the external air compressor and G the N<sub>2</sub> expander.

focused on electricity generation by burning rich-H<sub>2</sub> gas in a gas turbine, the higher pressures required lead to either extremely high regeneration temperatures in a rich-CO<sub>2</sub> atmosphere, or lower temperatures when adding steam and/or using other sorbents.<sup>38–40</sup> These sorbent regeneration problems are largely absent operating at lower temperatures than in the sorption-enhanced reaction process. A simplification of this process is the sorption-enhanced water–gas shift (SEWGS) process<sup>41</sup> that maintains the need of a steam reforming step to produce a H<sub>2</sub>/CO mixture and integrates in one step the water–gas shift and CO<sub>2</sub> removal. The overall SEWGS process has been shown to result in efficiency penalties from 7 to 9% points when integrating with a combined cycle.<sup>42,43</sup>

An alternative reforming process using CaO as a CO<sub>2</sub> sorbent has been also published by GE whose aim is to solve the problem of the energy needed for sorbent regeneration.<sup>44–46</sup> This process, called unmixed reforming (UMR), was originally proposed for small-scale H<sub>2</sub> production by alternately cycling fuel and air to a packed bed, and is based on including a metal oxygen carrier (usually Ni) into the process together with the CO<sub>2</sub> sorbent. In this way, the energy released in the oxidation of the metal with air is used to regenerate the CO<sub>2</sub> sorbent in the same solid bed and, therefore, an efficient energy transfer occurs and so the energy efficiency increases. However, UMR does not include CO<sub>2</sub> capture since oxidation and sorbent regeneration take place in the same stage, and CO<sub>2</sub> is released diluted with the N<sub>2</sub> from the air.

Based on the UMR but solving the issue of CO<sub>2</sub> emissions, the novel route for H<sub>2</sub> production on which this work is based emerged. The novelty of this process is that the energy for regenerating the CO<sub>2</sub> sorbent is supplied by the exothermic reduction of CuO with NG, CO, or H<sub>2</sub>, which takes place in the same solid bed,<sup>47,48</sup> and a rich-CO<sub>2</sub> stream with readily separable H<sub>2</sub>O is produced. As this process

combines the CaO/CaCO<sub>3</sub> and Cu/CuO chemical loops, it gathers the main advantages of the SER and the UMR processes: production of rich-H<sub>2</sub> in one step that leads to a simplified process, no need of an ASU, improved heat transfer, low-cost reactor materials due to the lower temperatures needed, and better heat integration, and so process efficiency.

The main objective of this article is to develop a feasible integration of this novel precombustion route for H<sub>2</sub> production into a NGCC for electricity production, and to carry out an assessment of the net plant efficiency obtained when modifying its operating conditions looking for either high efficiency and/or high CO<sub>2</sub> capture. Finally, the results obtained in this work are compared with the results reported in the literature for other precombustion decarbonization routes integrated into a NGCC.

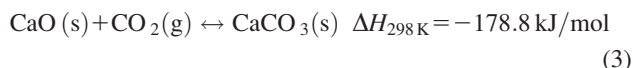
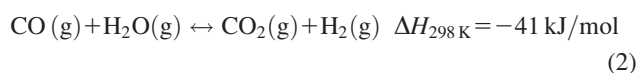
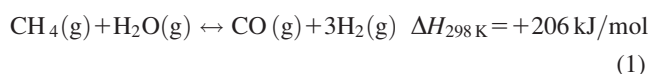
## Process Description

### H<sub>2</sub> production island

The process analyzed in this work, briefly outlined in Figure 1, was first proposed by Abanades and Murillo<sup>49</sup> and further described by Abanades et al.<sup>47</sup> For NG precombustion applications, it is proposed to be carried out in fixed-bed reactors, where pressure and temperature can be independently modified to fit the performance requirements needed to obtain a rich-H<sub>2</sub> gas stream from CH<sub>4</sub>. Although this process can be designed to produce H<sub>2</sub> and/or electricity, it has been considered in this work the last option and, therefore, the layout proposed by Fernández et al.<sup>48</sup> has been slightly modified to be consistent with this electricity production aim. To be able to produce power, the precombustion CO<sub>2</sub> capture process must be integrated into an advanced combined cycle, based on a heavy duty gas turbine whose operating parameters should be modified to be fuelled with a H<sub>2</sub>-enriched fuel instead of NG. Reactions occurring in each

stage and equations used to solve mass and energy balances, as well as the considerations taken into account to decide about operating conditions in each stage, have been widely discussed by Fernández et al.,<sup>48</sup> and, therefore, a brief description is done in this work mainly focused on the energy management in the process.

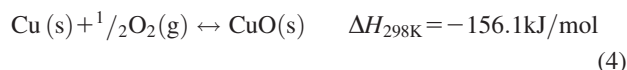
First step in the process (Stage A in Figure 1) involves H<sub>2</sub> production via SER from CH<sub>4</sub> with steam in the presence of CaO, a Cu-supported material and a certain fraction of a commercial Ni-based reforming catalyst. A catalyst-to-sorbent mass ratio of 0.3 has been maintained constant in every case studied in this work, whereas the amount of Cu-supported material has been adjusted in each case to fulfill the energy balance of the process. Reforming, water–gas shift and carbonation reactions taking place in the fixed-bed reactor, Eqs. 1–3, have been considered to be fast enough to achieve equilibrium at the working conditions. Space velocities typical of the conventional steam reforming (over 4000 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/m<sup>3</sup> cat/h and 0.5 m/s of superficial gas velocity) have been considered. The low superficial velocity of gas chosen in Stage A allows having a negligible pressure drop in this stage of around 2 kPa.



As a result of the combined reactions (1)–(3) being thermally neutral in the reactor, temperature in Stage A will not affect significantly the H<sub>2</sub> yield as long as carbonation reaction is favored.<sup>50</sup> However, from a thermal efficiency point of view, the lower the temperature in Stage A, the lower the energy penalty associated with the preheating of the CH<sub>4</sub>/steam mixture fed into the SER, and, therefore, an operating temperature of 650°C has been chosen in this stage. The rich-H<sub>2</sub> gas from this stage (Stream 2 in Figure 1) needs to be cooled down and diluted with compressed air to be burnt into the combustion chamber of a state-of-the-art gas turbine, as described in the next section. As design specifications of the gas turbine modeled (parameters based on a GE 9FB gas turbine) imply working with a pressure ratio of around 18.3 in the air compressor and with a fuel overpressure in the combustion chamber of around 20%,<sup>34</sup> with respect to the oxidant stream, operating pressure in Stage A has been considered to be equal to 2200 kPa. Concerning to the S/C molar ratio in SER, higher values tend to enhance CH<sub>4</sub> conversion and H<sub>2</sub> yield. S/C ratios in the range of 3–5 are common in this process,<sup>35</sup> contributing also to minimize coke formation<sup>51</sup> and the subsequent catalyst deactivation. As a result of the S/C molar ratio chosen, a rich-H<sub>2</sub> product gas with a H<sub>2</sub> concentration ranging from 50 to 65% vol. is obtained. This fuel composition, with a great amount of steam, will have a positive effect on NO<sub>x</sub> emissions due to the use of steam as dilution agent for reducing NO<sub>x</sub> formation in the combustion chamber.<sup>28</sup>

Once the breakthrough of the SER has concluded (end of Stage A), a new reaction stage begins in the fixed bed when diluted air is fed to oxidize Cu and produce the necessary

amount of CuO to carry out the subsequent calcination of the CaCO<sub>3</sub> formed in Stage A. The oxidation of Cu (Eq. 4) is highly exothermic, and, therefore, this step is one of the main energy outputs from the system.



The evolution of the reaction and heat-exchange fronts in the fixed-bed reactor during Stage B will determine the temperature of the exiting gas (Stream 4). Two different periods of time can be identified: a first period where the gas leaving this stage has the same temperature as the maximum temperature reached during Stage A ( $T_{\text{max,A}}$  that is between 675 and 695°C). A second period of time exists when the gas stream is at the maximum temperature in Stage B ( $T_{\text{max,B}}$  between 830 and 870°C). Part of this second gas stream at  $T_{\text{max,B}}$  is sent to an expander (Unit G in Figure 1) to generate extra power and maximize the net efficiency of the process. After this expansion, this O<sub>2</sub>-depleted gas (Stream 6) will be at low temperature around 340–365°C (depending on  $T_{\text{max,B}}$ ), suitable to be further cooled down before being sent to the stack. The proportion of gas at  $T_{\text{max,A}}$  and  $T_{\text{max,B}}$  leaving Stage B can be adjusted by modifying the proportion of gas recirculated, as it was explained in detail by Fernández et al.<sup>48</sup>

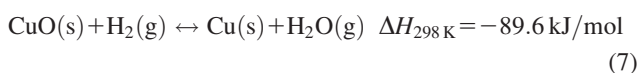
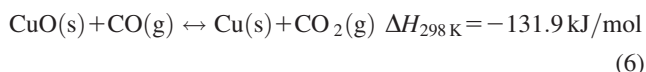
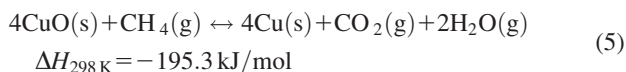
As part of Stream 4 leaving this Stage B at around 1780 kPa (a pressure drop around 50 kPa resulted in this stage from the conditions chosen) is proposed to be used to drive an additional expander and produce power, the oxidation in reactor B needs to be carried out at the maximum allowable temperature. However, very high temperatures are not feasible, because Cu and CaO active surface could be irreversibly lost and an undesired level of CaCO<sub>3</sub> calcination could take place. Reasonable values of  $T_{\text{max,B}}$  considered in this work are in the range of 830–870°C. Fast oxidation kinetics have been reported in the literature<sup>52</sup> at this temperature range even with a low content of O<sub>2</sub> in Stream 3. To moderate the maximum temperature that could be reached in this reactor, oxidation rate should be controlled by reducing the O<sub>2</sub> concentration in the gas fed into Stage B, and simultaneously working with low temperatures in this inlet gas (at 150°C). Under these circumstances of high pressure (HP) and limited temperature, and according to equilibrium calculations, CO<sub>2</sub> concentration at the exit of Stage B will be kept to a minimum of 1.5–3% vol. Such a high dilution of O<sub>2</sub> at the inlet of Stage B will be achieved by recycling a large fraction of the O<sub>2</sub>-depleted flue gas exiting this stage (Stream 5) and mixing with compressed air extracted from the compressor of the gas turbine (Stream 8) and from an additional air compressor (Stream 10).

When Stage B finishes, the solid bed is left downstream at the temperature of the gas fed (150°C). This makes impossible to initiate the reduction of CuO with CH<sub>4</sub>, CO, or H<sub>2</sub> and the simultaneous CaCO<sub>3</sub> calcination (Stage C). Then, it is necessary to introduce an intermediate stage between Stages B and C for raising this bed temperature up to a higher value that allows CaCO<sub>3</sub> calcination and reduction of CuO to Cu to take place. Therefore, an additional heat-exchange stage needs to be included (Stage B') to transfer the excess heat of recycled diluted air to the fixed-bed reactor of depleted Cu.

The recirculation ratio (defined as Stream 5/Stream 4) has been set in 0.85 to minimize efficiency losses, which results

in superficial gas velocities of around 2 m/s. Under these conditions, Stream 5 is not able to raise bed temperature up to  $T_{\max,B}$ , and, therefore, at the end of this stage, the reactor is left divided into two zones at different temperatures ( $T_{\max,A}$  and  $T_{\max,B}$ ). In any case, part of the flue gas leaving Stage B' (Stream 5') is at  $T_{\max,A}$ , which is not cold enough to be introduced again into Stage B at 150°C, and, therefore, an additional heat exchanger is required to remove the energy excess of this stream and that of the compressed air coming from the compressors D and F in Figure 1 at a temperature of around 420°C.

The next step in the process is the  $\text{CaCO}_3$  calcination by means of the reduction of CuO formed in Stage B. As this stage has been designed to be thermally neutral, the Cu/CaO molar ratio in the solid should be properly chosen to be sure that the heat released in the reaction front by the exothermic reaction of CuO with  $\text{CH}_4$ , CO, or  $\text{H}_2$  is equivalent to the energy required to the endothermic calcination of the  $\text{CaCO}_3$  formed in Stage A. As it was demonstrated by Fernández et al.,<sup>48</sup> taking into account the energy released in the reduction reactions of CuO with  $\text{CH}_4$  (Eq. 5), CO (Eq. 6), and  $\text{H}_2$  (Eq. 7), lower values of the Cu/CaO molar ratio were obtained when reducing CuO using syngas. Values ranging from 1.3 to 1.9 were obtained depending on the  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio.



From 700°C onward, reduction kinetics of CuO with  $\text{H}_2$  and CO are fast enough to be completed in short times, and, therefore, CuO reduction is not going to be the limiting factor to the operating conditions in Stage C, but the  $\text{CaCO}_3$  calcination. To have a reasonable temperature in Stage C of around 850–870°C, and then to avoid that Cu- and Ca-based sorbents could sinter and lose their activity, pressure in Stage C must decrease to atmospheric pressure. The operating temperature of Stage C is a variable to study in this work, as it determines the recoverable heat in the rich- $\text{CO}_2$  gas obtained (Stream 14) before being sent to the compression and purification unit (CPU).

Due to the fact that solids in Stage C are left in the bed at the high calcination temperature and to the need of reducing the solid bed temperature down to values of 650°C to start a new cycle, Fernández et al.<sup>48</sup> proposed an additional steam reforming (Stage C') at atmospheric pressure that provides the syngas fed into Stage C while the solid bed is cooled down to an appropriate temperature. LP steam introduced in Stage C' is bled from the steam turbine at around 170 kPa, to compensate for the pressure drop in Stages C and C', which is around 70 kPa for the gas velocity of 10 m/s considered.<sup>48</sup> The S/C ratio of the mixture fed to Stage C' must be kept low to avoid  $\text{CO}_2$  production that could partially carbonate the CaO, and then, reducing the CaO available for the following Stage A. To reduce the calcination temperature from 870 to 850°C, S/C molar ratio in Stage C' has to be increased to reduce  $\text{CO}_2$  partial pressure in Stage C. It has

been calculated that S/C ratio in Stage C' should be increased from 1.5 to 2, when calcination temperature is reduced from 870 to 850°C and, at the same time, the Cu/CaO molar ratio is reduced.

Throughout the process description, it has been highlighted the existence of six different hot streams that need to be cooled down providing valuable heat suitable to be integrated into the process: rich- $\text{H}_2$  gas leaving Stage A (Stream 2),  $\text{O}_2$ -depleted gas after expansion (Stream 6),  $\text{O}_2$ -depleted gas leaving Stage B' (Stream 5'), compressed air from gas turbine compressor and booster compressor before being fed to Stage B (sum of Streams 8 and 10), rich- $\text{CO}_2$  gas leaving Stage C (Stream 14), and exhaust gas of the gas turbine (Stream 11). The energy available in these six hot streams is more than six times the energy required to preheat the gas streams that have to be introduced in the system (gas inlets into Stages A and C' at 650°C). Due to the large energy availability of the process gas streams, a heat-exchange network has been designed, as described in "Heat-Exchange Network Design" section to accommodate the inputs up to the specifications of each stage and to produce HP, steam to be introduced in the steam cycle, and achieve in this way high power generation and/or  $\text{CO}_2$  capture efficiencies.

### Power island

*Reference Combined Cycle.* The technology that represents the state-of-the-art of large-scale power plants from NG is the NGCC, due to its high fuel-to-electricity efficiency and its reliability at low  $\text{CO}_2$  emissions and investment cost. This power plant has been taken as a reference to be integrated with the Ca–Cu looping system described earlier. A simulation model for a state-of-the-art NGCC has been developed in Aspen Hysys, based on a simple design for the gas turbine section. The specifications for the gas turbine have been adapted from those provided by Romano et al.<sup>34</sup> for a GE 9FB heavy duty gas turbine. The steam cycle has been modeled based on a triple-pressure reheat heat recovery steam generator (HRSG), as it leads to the highest net plant efficiency for a NGCC.<sup>53</sup> Main parameters and model assumptions considered for this reference plant are compiled in Table 1. Part of the air compressor discharge is bled and channeled into the gas turbine initial stages for blade cooling. Coolant flow has been estimated to accomplish the required temperature at the combustor outlet of 1454°C, and it is staged along the first two expansion stages of the gas turbine to fulfill the turbine inlet of 1360°C. After cooling, this air is reintroduced into the gas stream to minimize the impact on turbine performance. NG is fed to the combustor of the gas turbine at 156°C, with a fuel overpressure of 20% with respect to the compressed air. Heat losses of 0.11% of the fuel input have been considered at the combustor.<sup>34</sup> In the modeled HRSG, an intermediate pressure of 2200 kPa has been chosen to match the steam requirement pressure of the reforming step of the Ca–Cu looping process. From this simulation model, a NGCC efficiency of 58.8% has been obtained while  $\text{CO}_2$  emissions are 351.3  $\text{gCO}_2/(\text{kW h})$ .

*Integrated Combined Cycle with the Ca–Cu Looping Process.* Switching from NG to a  $\text{H}_2$ -fuelled mode requires from slight modifications in the operating parameters of the modeled reference gas turbine described earlier. The larger steam content in the flue gas when burning a rich- $\text{H}_2$  fuel leads to a higher blade metal operating temperature, and, therefore, a lower turbine inlet temperature (TIT) is needed



**Table 1. Main Assumptions for the Reference NGCC Plant Without CO<sub>2</sub> Capture (Taken from Romano et al.<sup>34</sup>)**

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| Natural gas                      |  |
| Composition (% vol.)             | 82.9% CH <sub>4</sub> ; 7.8% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ; 1.8% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ; 0.8% C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ; 1.1% CO <sub>2</sub> ; 5.5% N <sub>2</sub> ; 0.1% He |
| LHV                              | 44.13 MJ/kg  |
| Gas turbine                      |  |
| Temperature of fuel to combustor | 156°C  |
| Pressure ratio                   | 18.3   |
| Compressor polytropic efficiency | 91.50%   |
| Compressor outlet temperature    | 419°C  |
| Combustor outlet temperature     | 1454°C   |
| TIT                              | 1360°C   |
| Heat losses at combustor         | 0.11% of fuel input (LHV)  |
| Exhaust gas turbine pressure     | 104 kPa  |
| Auxiliaries consumption          | 0.35% of net power   |
| Mechanical efficiency            | 99.60%   |
| Generator efficiency             | 98.50%   |
| Steam cycle                      |  |
| SH/RH temperature                | 565°C/566°C  |
| Evaporation pressures            | 12,500/2200/400 kPa  |
| Condensing pressure              | 4.8 kPa  |
| HP/IP/LP isentropic efficiencies | 92/94/88%  |
| Pumps adiabatic efficiencies     | 70%  |
| Electric efficiency              | 98.10%   |
| Pressure losses                  |  |
| HRSR gas side                    | 3 kPa  |
| Temperature differences in HRSR  |  |
| Gas–steam                        | 25°C   |
| Gas–liquid                       | 10°C   |
| Pinch point gas-boiling liquid   | 10°C   |

to enlarge component lifetime. In this case, and according to the calculations made by Romano et al.,<sup>34</sup> it has been assumed for the H<sub>2</sub>-fuelled mode calculations a TIT of 1345°C and a reduced combustor outlet temperature of around 1433°C. Additionally, the design pressure ratio of 18.3 has been maintained constant with an inlet air flow reduced by the VGV of the compressor.<sup>28</sup> Moreover, it has been assumed that the rich-H<sub>2</sub> fuel (Stream 2 in Figure 1) has to be cooled down to 300°C to be fed into the combustion chamber of the gas turbine.

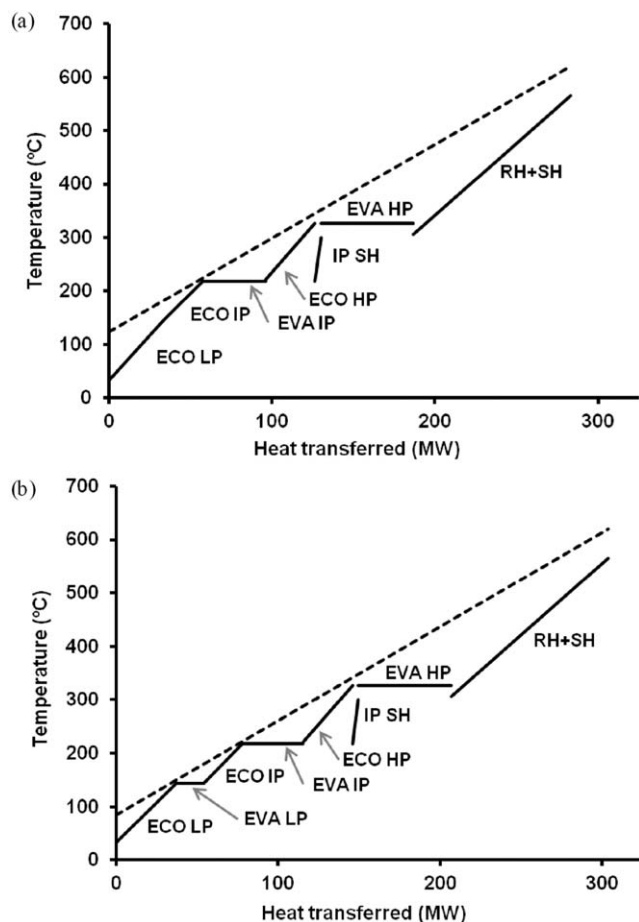
As mentioned in the “H<sub>2</sub> production island” section, O<sub>2</sub> needed in Stage B is supplied by introducing compressed air blown from the gas turbine compressor. If too much air is derived to the process from the gas turbine compressor prior to the combustion chamber, the performance and temperature profile of the gas turbine will be dramatically affected. According to the values reported in the literature,<sup>6,33,34</sup> the maximum percentage of air from the compressor gas turbine that can be sent to the precombustion process should be in the range of 12–13%. Due to the fact that the air derived from the air compressor to Stage B in the Ca–Cu looping system represents between 18 and 20%, an external air compressor (Unit F in Figure 1) is required to not affect negatively gas turbine performance. Characteristics assumed for this booster compressor as well as modifications made for the gas turbine from the reference NGCC to be fuelled by rich-H<sub>2</sub> are compiled in Table 2. Additionally, a fan (not depicted in Figure 1 for the sake of simplicity) needs to be included to adequate pressure of recycled gas (Stream 5') fed into Stage B up to 1830 kPa. Due to the high superficial gas velocity of 2 m/s assumed for the N<sub>2</sub>-enriched air fed

**Table 2. Summary of the Assumptions Added or Modified in the Integrated Combined Cycle with the Ca–Cu Looping Process**

|   |            |
|---|------------|
| Gas turbine                                 |            |
| Temperature of fuel to combustor            | 300°C      |
| Percentage of air derived from compressor   | 12%        |
| TIT   | 1345°C     |
| Combustor outlet temperature                | 1433°C     |
| Temperature differences in heat exchangers  |            |
| Gas–gas                                     | 25°C       |
| Gas-boiling or liquid phase                 | 10°C       |
| Liquid–liquid                               | 10°C       |
| Condensing-liquid                           | 3°C        |
| Booster compressor and fan                  |            |
| Polytropic efficiency                       | 89%        |
| Mechanical-electric efficiency              | 96%        |
| Expander                                    |            |
| Polytropic efficiency                       | 80%        |
| Mechanical-electric efficiency              | 98.1%      |
| Pumps                                       |            |
| Adiabatic efficiency                        | 75%        |
| Mechanical-electric efficiency              | 92%        |
| CO <sub>2</sub> compressor                  |            |
| Number of intercooled stages                | 5          |
| Intercooling temperature                    | 30°C       |
| Intercooling pressure loss                  | 1%         |
| Outlet pressure after compression stages    | 9000 kPa   |
| Liquid CO <sub>2</sub> final pressure       | 15,000 kPa |
| Polytropic efficiency for compressor stages | 82%        |
| Pump efficiency                             | 75%        |
| Mechanical-electric efficiency              | 94%        |

Stage B, a pressure drop of around 50 kPa results from passing this gas through the oxidation stage. As part of the gas that leaves Stage B is recycled to Stage B' for bed heating, a total pressure increase of 100 kPa needs to be transferred to Stream 5' before being fed to Stage B. Characteristics of this fan have been assumed the same as the booster air compressor, compiled in Table 2.

As indicated previously, for a conventional NGCC plant, the highest net plant efficiency is achieved with a triple-pressure reheat steam cycle configuration.<sup>53</sup> However, a specific design of the HRSR is required in this case, because a significant amount of HP steam could be externally produced to the HRSR thanks to the heat recovered from cooling other process streams. To carry out the design of the steam cycle implemented in this work, and to decide the most favorable configuration for the HRSR, the composite curve (temperature vs. heat recovered/introduced in each stage) of the hot heat source (exhaust gas from the gas turbine) and that of steam were drawn to locate the pinch point between them.<sup>54</sup> Process design was carried out to produce HP-saturated steam external to the HRSR (at 12,500 kPa and 327°C) using available gas streams at high temperature. Therefore, feedwater at conditions similar to those at the LP steam turbine outlet is transferred to an external economizer and evaporator, and then saturated HP steam produced is transferred to the superheater (SH) of the HRSR. To determine the best configuration for the HRSR, an exhaust gas with properties similar to that obtained for a H<sub>2</sub>-fuelled gas turbine case was considered. A double-pressure reheat (12,500 kPa and 2200 kPa, to match the operating pressure of Stage A in the Ca–Cu looping process) and a triple-pressure reheat (12,500, 2200, and 400 kPa) configurations have been compared here, as the single-pressure system cannot yield as high efficiency as these configurations.<sup>53</sup> By assuming the same amount of saturated HP steam external to the HRSR



**Figure 2. Composite curves for (a) double-pressure reheat and (b) triple-pressure reheat HRSG, with 45 kg/s of HP-saturated steam produced external to the HRSG.**

Dashed lines refer to the exhaust flue gas and solid lines refer to water/steam cycle.

for both configurations (45 kg/s), it has been obtained the composite curves depicted in Figure 2 for the double-pressure reheat (a) and the triple-pressure reheat (b) layouts. As shown in this figure, the minimum temperature difference for both configurations is located at the inlet of the intermediate pressure (IP) EVA. From this pinch point and the hot end of the HRSG, it is recovered in both cases the same amount of heat from the hot exhaust gas (around 225 MW). However, only about 280 MW of the heat available from the flue gas is transferred to the water/steam steam cycle in the double-pressure configuration (Figure 2a) whereas around 305 MW are recovered in the triple-pressure reheat configuration (Figure 2b), which translates into a higher stack temperature for the double-pressure case (125°C vs. 85°C). This more efficient heat transfer in the triple-pressure reheat configuration translates into a higher amount of steam produced (76 kg/s vs. 68 kg/s) and, therefore, a high-efficient combined cycle. From this analysis, the triple-pressure reheat configuration was chosen in this work for the HRSG coupled to the gas turbine.

In the integrated combined cycle power plant, CO<sub>2</sub> compression has been included in the simulation layout, designed according to the information provided by Romano et al.<sup>34</sup> The CO<sub>2</sub> compressor is a five-stage-intercooled compressor,

with an intermediate temperature of 30°C and including also intermediate flash units to separate condensates. The stream of CO<sub>2</sub> liquefied has a purity of >99%, which fits CO<sub>2</sub> concentrations limits allowed for its geological storage. The specific consumption of the CO<sub>2</sub> compressor, according to the operating parameters considered in Table 2, resulted to be around 100 (kW h)/t<sub>CO<sub>2</sub></sub> captured, in accordance with the power requirements predicted by Darde et al.<sup>55</sup> when compressing a nearly pure CO<sub>2</sub> stream as in this case.

Figure 3 summarizes the integration explained earlier between the combined cycle and the Ca–Cu looping system. As shown in this figure, the links between the combined cycle and the Ca–Cu looping process are: rich-H<sub>2</sub> gas to be burnt in the combustion chamber, compressed air from gas turbine compressor sent to Stage B, IP steam derived from the outlet of the HP steam turbine to be used in Stage A, LP steam bled from the last stages of the steam turbine to be fed into Stage C', and the HP-saturated steam produced externally to the HRSG of the combined cycle to be fed into the SH of the HRSG. For the sake of simplicity, the heat-exchange network between the Ca–Cu looping gas streams, the fan required in Stage B, as well as the CO<sub>2</sub> CPU have not been depicted in Figure 3.

### Heat-exchange network design

Due to the large amount of heat available from cooling process gas streams leaving the different stages in the Ca–Cu looping system, a heat-exchange network has been designed with the aim of accommodating the inputs up to the specifications of each stage while producing as much HP-saturated steam as possible to be introduced in the SH of the steam cycle. As detailed in the “H<sub>2</sub> production island” section, there are six gas streams that provide valuable heat suitable to be integrated into the process. However, the exhaust gas from the gas turbine (Stream 11 in Figure 1) has not been included in the heat-exchange network designed, because it is sent to the HRSG. Figure 4 shows a schematic layout of the process integration proposed, including the same notation as in Figure 1 for better understanding. CH<sub>4</sub> needed into Stage A enters into the system at 20°C and at a pressure slightly higher than that required in Stage A. It is heated up to around 310°C before being mixed with steam at around 2200 kPa bled from the outlet of the HP steam turbine. As seen in Figure 4, this heating is accomplished thanks to the heat recovered from the exhaust gas of the expander (Unit G in Figure 1), which is at a temperature in the range of 340–365°C depending on the temperature of the gas fed into this expansion stage ( $T_{max,B}$ ). This mixture of CH<sub>4</sub> and steam is further heated up to 650°C in subsequent stages using heat from rich-H<sub>2</sub> gas from Stage A at 650°C and from rich-CO<sub>2</sub> gas from Stage C at 850–870°C ( $T_{max,C}$ ). An equivalent heating route has been assumed for the CH<sub>4</sub> fed into Stage C', introduced into the process at around atmospheric pressure and 20°C, and heated up to around 210°C before being mixed with steam bled from the LP steam turbine. As depicted in Figure 4, this mixture is heated up to 650°C to be fed into Stage C' thanks to the heat recovered from compressed air at around 420°C and rich-CO<sub>2</sub> gas.

According to Figure 4, external HP steam is generated thanks to the heat recovered from: (1) the rich-H<sub>2</sub> gas stream after gas heating, which is cooled down to 300°C to be fed into the combustion chamber of the gas turbine; (2) the O<sub>2</sub>-depleted gas obtained from Stage B' at 675–695°C

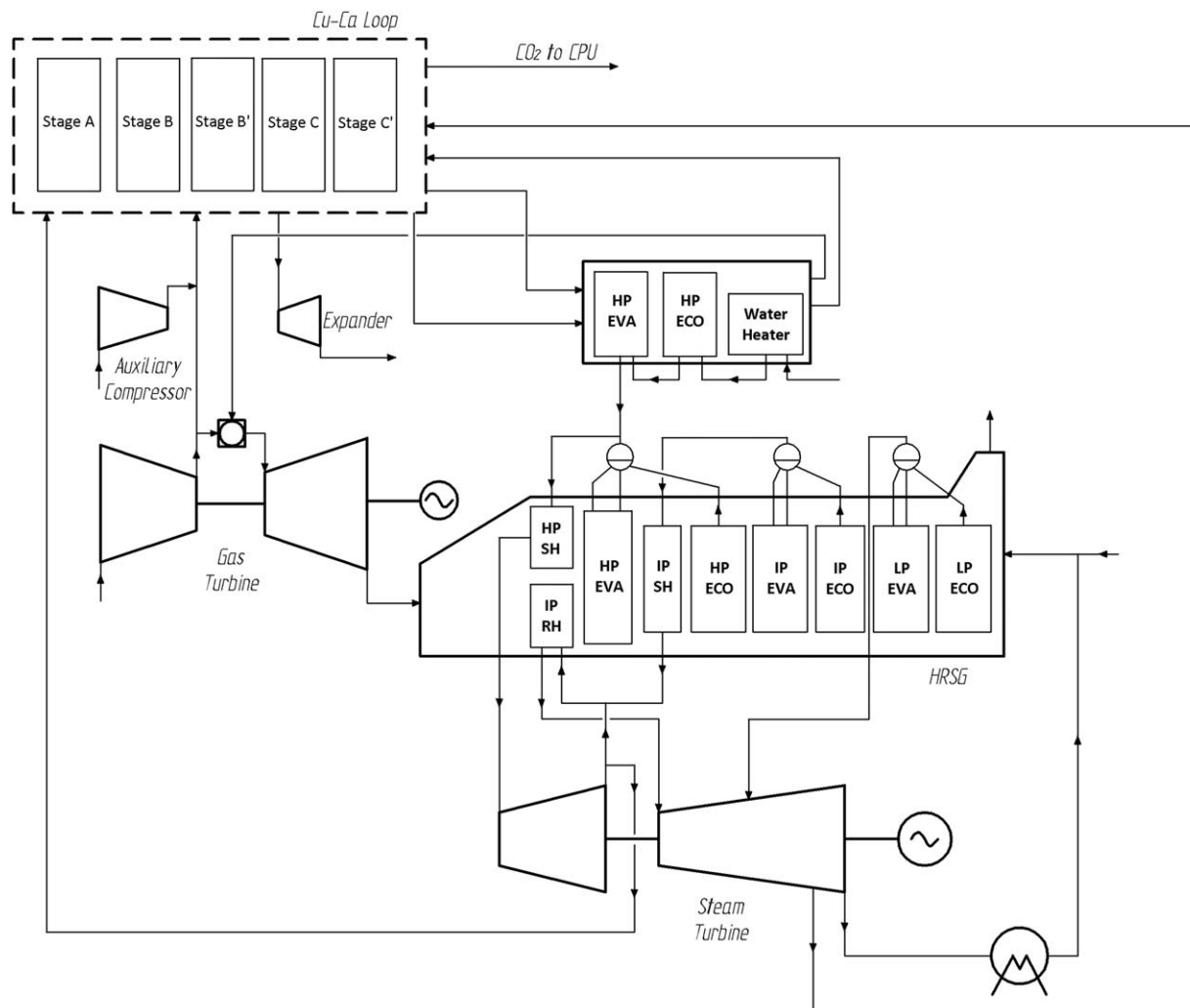


Figure 3. Schematic layout of the integrated combined cycle with the Ca–Cu looping process.

(depending on the S/C ratio in Stage A) that is required to be at 150°C to be fed again into Stage B; (3) the rich-CO<sub>2</sub> gas stream from Stage C after gas heating that should be cooled down to be fed into the CPU for its storage; and (4) compressed air from the gas turbine and the booster compressors after gas heating that are required to be at 150°C to be fed into Stage B. It has been assumed that feedwater for HP steam generation comes into the system as saturated liquid at 4.8 kPa, resulting from condensing steam exiting last expansion stage in the gas turbine. This saturated liquid is compressed up to around 12,500 kPa and is fed into heating stages, economizer (ECO) and evaporator (EVA) units. As a result of this integration, nearly half of the HP steam introduced into the HP steam turbine of the steam cycle is produced external to the HRSG. Temperature differences considered in the heat exchangers depend on the type of heat exchange as compiled in Table 2.

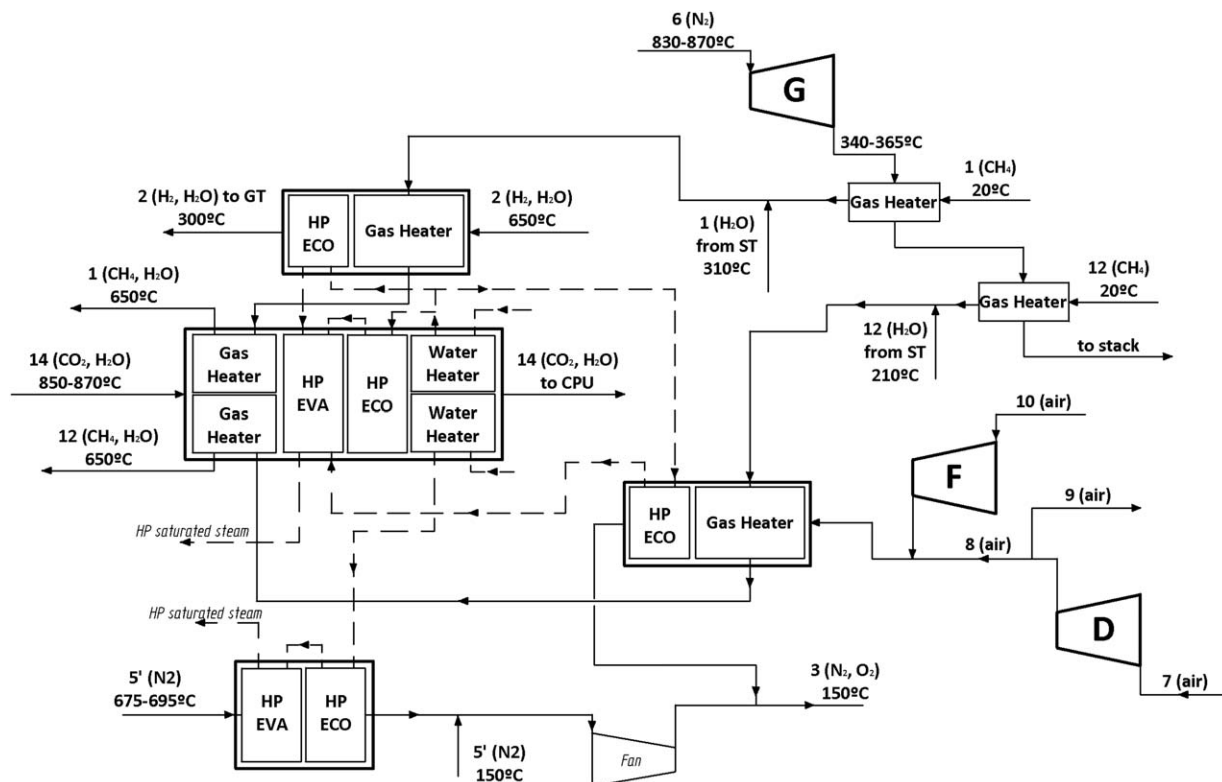
It was checked that in most of the analyzed cases there was low-temperature heat still available in the rich-CO<sub>2</sub> stream after its use in the heat-exchange network before being sent to the CPU. It was analyzed the possibility of using this waste heat to produce LP steam to be fed into the steam turbine, but it was demonstrated that negligible

improvements in the net efficiency were obtained and, therefore, this option was rejected.

## Simulation Results

### Plant performance

To make a comparison between the reference NGCC without CO<sub>2</sub> capture and the combined cycle integrated with the Ca–Cu looping system, the following operating conditions have been chosen as a base case: a S/C molar ratio of 5 in Stage A, a maximum temperature of 830°C in Stage B and 870°C as calcination temperature in Stage C, which lead to high H<sub>2</sub> yield in Stage A and high overall CO<sub>2</sub> capture efficiency. These conditions are similar to those proposed by Fernández et al.<sup>48</sup> but maintaining the three pressures mentioned earlier (2200, 1830, and 101.3 kPa in Stages A–C). Under these process conditions and for the same airflow rate entering the gas turbine compressor in both cases, results (reported on Table 3) show a net efficiency of 48.9% (based on the low heating value, LHV, of CH<sub>4</sub>) for the combined cycle integrated with the Ca–Cu looping process, with an efficiency penalty of 9.9% points with respect to the NGCC reference case and an 88.5% of overall CO<sub>2</sub> capture efficiency.



**Figure 4. Detailed layout of the heat-exchange network designed between the Ca–Cu looping process streams.**

Dashed lines refer to water/steam streams of the steam cycle and continuous lines refer to process streams of the Ca–Cu looping process (GT: gas turbine and ST: steam turbine).

Higher gas turbine power output (64.3 MW) is obtained in the integrated combined cycle with the Ca–Cu looping process with respect to the reference NGCC, despite the lower temperature at the turbine inlet. The main reasons for this higher output are, on the one hand, the higher amount of flue gas expanded in the gas turbine of the Ca–Cu case (due to an increase in the fuel flow rate, from 11.9 kg/s of NG in the NGCC to 41.5 kg/s of rich-H<sub>2</sub> in the Ca–Cu case) and, on the other hand, the higher steam content of this flue gas, which leads to a higher enthalpy drop along the expansion in the gas turbine compared with the rich-N<sub>2</sub> exhaust gas in the reference NGCC. With respect to the steam cycle, there is not a great difference between the power output produced in both cases despite the fact that the steam derived to the Ca–Cu looping process bled from HP turbine outlet yields between 40 and 60% of the steam expanded in the HP turbine, and the LP steam bled from LP steam turbine represents between 11 and 18% of the steam expanded in the LP turbine. This fact is explained, because the power loss derived from these steam extractions is compensated by both: a larger mass flow rate of steam produced in the HRSG because of a higher exhaust gas flow rate, and the HP-saturated steam generated external to the HRSG by cooling gas process streams. Among the additional power requirements in the Ca–Cu looping process, CO<sub>2</sub> compressor represents the highest power loss (14.1 MW), followed by the booster air compressor (10.9 MW) and the fan (3.1 MW). However, there is an important difference in the power distribution between the two plants compared, because there is extra electricity produced in the expansion of the gas from Stage B (34.4 MW), which compensates greatly the

additional power requirements associated with the Ca–Cu looping process. Moreover, as a result of the conversion efficiency of CH<sub>4</sub> to H<sub>2</sub> in the SER process, but mainly due to the fact that the CH<sub>4</sub> fed into Stage C' is not going to generate valuable gas for power generation, thermal input in the Ca–Cu looping system is greatly higher than in the NGCC case (765.3 MW<sub>th</sub> vs. 524.3 MW<sub>th</sub>), contributing also to penalize net efficiency of the process.

**Table 3. Results of the Reference NGCC and the Base Case Considered for the Integrated Combined Cycle with the Ca–Cu Looping Process**

|   | Reference NGCC without CO <sub>2</sub> capture | Integrated combined cycle with the Ca–Cu looping system |
|---|--|---|
| Electric power (MW)                             |  |   |
| Gas turbine                                     | 197.1  | 261.4   |
| Gas turbine auxiliaries                         | –0.7   | –0.9  |
| Steam turbine                                   | 113.3  | 109.5   |
| Steam cycle pumps                               | –1.4   | –1.2  |
| N <sub>2</sub> expander                         | –  | 34.4  |
| Booster compressor                              | –  | –10.9   |
| Fan   | –  | –3.1  |
| Auxiliary pumps                                 | –  | –0.8  |
| CO <sub>2</sub> compressor                      | –  | –14.1   |
| Net power                                       | 308.3  | 374.3   |
| Thermal input (MW <sub>th</sub> , based on LHV) | 524.3  | 765.3   |
| Net efficiency (%)                              | 58.80  | 48.9  |
| CO <sub>2</sub> capture ratio (%)               | –  | 89  |
| Specific emissions (g <sub>CO2</sub> /[kW h])   | 351.3  | 40.5  |

**Table 4. Operating Conditions and Results Obtained for the Different Case Studies Analyzed**

|                            | Case A1 | Case A2 | Case A3 | Case A4 | Case B1 | Case B2 | Case B3 | Case B4 | Case B5 | Case B6 |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| S/C in Stage A             | 5       | 5       | 5       | 5       | 3       | 3       | 3       | 3       | 3       | 3       |
| $T_{\max}$ in Stage B (°C) | 830     | 830     | 850     | 850     | 830     | 830     | 850     | 850     | 870     | 870     |
| $T_{\max}$ in Stage C (°C) | 870     | 850     | 870     | 850     | 870     | 850     | 870     | 850     | 870     | 850     |
| $P_{GT,net}$ (MW)          | 260.5   | 260.4   | 260.4   | 260.4   | 241.9   | 241.9   | 241.9   | 241.9   | 241.9   | 241.9   |
| $P_{ST,net}$ (MW)          | 108.3   | 107.4   | 106.9   | 106.7   | 118.3   | 117.8   | 117.7   | 117.2   | 116.8   | 116.2   |
| $P_{expander}$ (MW)        | 34.4    | 33.4    | 34.9    | 33.8    | 30.6    | 29.5    | 30.9    | 29.9    | 31.3    | 30.4    |
| $P_{booster}$ (MW)         | 10.9    | 9.8     | 10.5    | 9.4     | 4.8     | 3.7     | 4.4     | 3.3     | 3.8     | 2.9     |
| $P_{fan}$ (MW)             | 3.1     | 3.0     | 3.0     | 2.9     | 2.8     | 2.8     | 2.8     | 2.7     | 2.7     | 2.6     |
| $P_{aux}$ (MW)             | 0.8     | 0.8     | 0.8     | 0.8     | 0.7     | 0.7     | 0.7     | 0.7     | 0.7     | 0.7     |
| $P_{CPU}$ (MW)             | 14.1    | 13.7    | 13.6    | 13.6    | 12.4    | 12.3    | 12.3    | 12.3    | 12.1    | 12.1    |
| $P_{net}$ (MW)             | 374.3   | 373.9   | 374.3   | 374.2   | 370.1   | 369.7   | 370.3   | 370.0   | 370.7   | 370.2   |
| $H_{in}$ (LHV) (MW)        | 765.3   | 737.7   | 762.1   | 737.7   | 751.4   | 725.9   | 751.4   | 725.9   | 751.4   | 725.9   |
| $\eta_{net, plant}$ (%)    | 48.9    | 50.7    | 49.1    | 50.7    | 49.2    | 50.9    | 49.3    | 51.0    | 49.4    | 51.0    |
| Penalties (% points)       | 9.9     | 8.1     | 9.7     | 8.1     | 9.6     | 7.9     | 9.5     | 7.8     | 9.5     | 7.8     |
| CCR (%)                    | 89.0    | 90.1    | 86.6    | 89.2    | 80.2    | 82.2    | 79.3    | 81.9    | 77.9    | 80.9    |
| $gCO_2$ emitted/(kW h)     | 40.5    | 40.1    | 46.0    | 43.6    | 78.5    | 78.1    | 83.3    | 82.8    | 88.8    | 88.2    |

$P$ : power output,  $\eta$ : efficiency.

### Sensitivity analysis

A sensitivity analysis has been carried out to determine the influence of the operating conditions of the Ca–Cu looping process in the overall plant performance and to find out those operating parameters that result in the lowest efficiency penalties. For a given mass flow rate of  $CH_4$  of 10 kg/s fed into Stage A, and maintaining the temperature of the inlet streams of Stages A, B, and C' at 650, 150, and 650°C, respectively, the following parameters have been modified: (1) the S/C molar ratio in Stage A, to analyze the possible effect of diverting part of the IP steam at 2200 kPa from the steam turbine to the Ca–Cu looping system, (2)  $T_{\max}$  allowed in Stage B that determines mainly the  $CO_2$  released in Stage B that will be emitted to the atmosphere with the exhaust gas turbine, and (3) the calcination temperature in Stage C (accomplished by modifying the S/C molar ratio in Stage C') related to the recoverable heat in the heat-exchange network as well as with the amount of Cu needed in the system. As a result of modifying these operating parameters, 10 different case studies have been obtained as reported in Table 4.

**Effect of S/C Molar Ratio in Stage A.** The molar S/C ratio in the gas fed into SER stage has been modified between 3 and 5, which are common values considered in the literature for the SER.<sup>35</sup> As shown from the results in Table 4, gas turbine power output is higher for cases with a higher S/C ratio in Stage A, although flue gas molar flow expanded in the gas turbine in all the simulation cases is similar. Main differences between cases labeled as “A” in Table 4 (with a S/C ratio of 5 in Stage A) and those labeled as “B” (S/C of 3 in Stage A), come from the rich- $H_2$  gas burnt in the combustion chamber of the gas turbine, which has a higher flow rate and a higher  $H_2$  content for A cases with a S/C ratio of 5 in Stage A. On the one hand, higher volume flow rate of fuel fed into the gas turbine leads to a lower excess of air in the combustion chamber to accomplish the combustor outlet temperature of 1433°C established, which translates into a lower compressor consumption, whereas, on the other hand, higher  $H_2$  and steam content in the fuel leads to a higher steam molar fraction in the flue gas expanded (25% vol. vs. 18% vol.), which involves a higher enthalpy drop along the expansion in the gas turbine, and higher specific power produced in the expansion. As a result of both effects, higher gas turbine output results in those cases with a higher S/C

molar ratio in Stage A (260.4 MW vs. 241.9 MW). However, as higher S/C ratio in Stage A implies a higher amount of steam at 2200 kPa bled from the steam turbine (a mass flow of 10 kg/s of  $CH_4$  into Stage A is maintained constant in all the simulation cases), lower amount of steam is expanded in the steam turbine in A cases of Table 4 that reduces its power output.

From a power consumption point of view, main power requirements from  $CO_2$  compressor ( $P_{CPU}$  in Table 4), fan ( $P_{fan}$ ), and booster compressor ( $P_{booster}$ ) are higher for those A cases with higher S/C in Stage A, which compensates the higher gas turbine power output, and translates into a net power output ( $P_{net}$ ) similar to that obtained for B cases operating with a lower S/C ratio in Stage A. Increasing the S/C ratio in Stage A  $CH_4$  conversion in the SER stage is favored and  $CaCO_3$  formed increases, which translates into a higher amount of CuO required in the process to accomplish the energy balance required in Stage C. As a consequence, higher amount of  $O_2$  is required into Stage B and higher mass flow rate of  $CO_2$  is produced in Stage C of the Ca–Cu looping process, which lead to higher booster and  $CO_2$  compressor consumptions, respectively. Differences mentioned between A and B cases with respect to gas and steam turbine power output and to power requirements, make the net plant power output ( $P_{net}$ ) be almost similar in every case analyzed, and make the heat input be the decisive parameter on the net efficiency.

Thermal input is determined by the amount of  $CH_4$  fed into Stage C', as a mass flow of  $CH_4$  of 10 kg/s into Stage A has been maintained constant in every simulated case as pointed out previously.  $CH_4$  input into Stage C' increases when increasing the amount of CuO required in the process to fulfill energy balance in Stage C, because higher amount of the  $CO/H_2$  mixture is needed for CuO reduction. Moreover, thermal input depends on  $T_{\max,B}$  and  $T_{\max,C}$ , but this effect is described in the next sections. Consequently, as S/C ratio in Stage A increases, and a higher amount of  $CaCO_3$  is formed into Stage A, higher thermal input is required into the process. As a result of this increase, generally slightly lower net efficiencies result from A cases with respect to B ones, when comparing cases with the other two parameters ( $T_{\max,B}$  and  $T_{\max,C}$ ) constant, and efficiency penalties as low as 7.8% points can be achieved under operating conditions with a S/C ratio of 3 in Stage A.

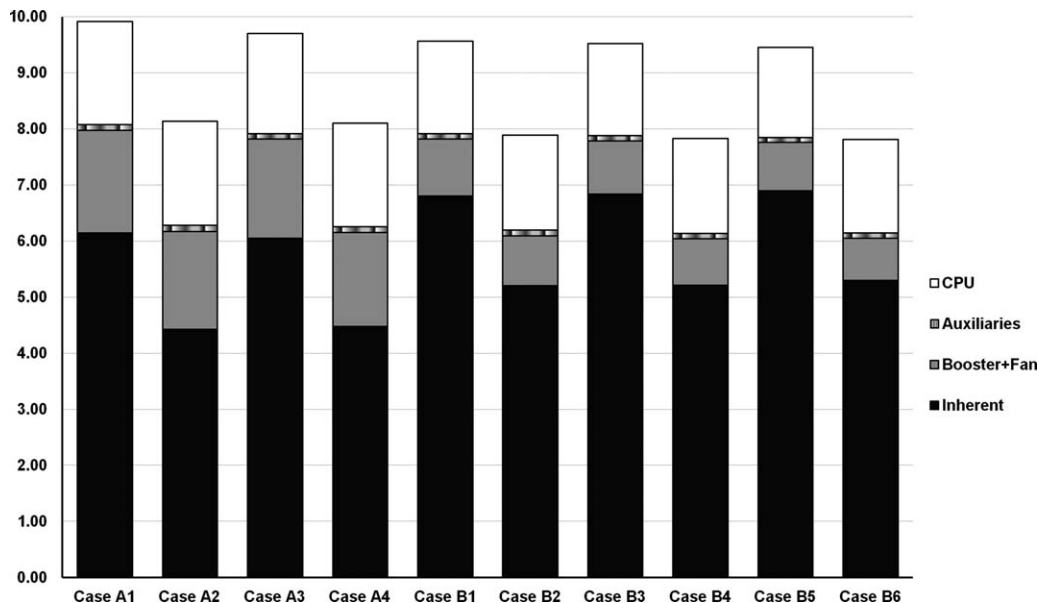
Larger differences are observed from a CO<sub>2</sub> emission or CO<sub>2</sub> capture efficiency point of view, as cases with the highest S/C ratio in Stage A show the best CO<sub>2</sub> capture rates, as specific CO<sub>2</sub> emissions decrease when CaCO<sub>3</sub> formation is favored in Stage A. CO<sub>2</sub> capture efficiencies, or carbon capture ratio (CCR) in Table 4, close to 90% come from the cases with S/C molar ratio of 5, whereas values as low as 78% of capture efficiency have resulted from cases with a ratio of 3. According to the results in Table 4, the lowest values for the CO<sub>2</sub> emissions come from those cases operating at a  $T_{\max,B}$  as low as 830°C in Stage B, resulting around 40 and in 78 g CO<sub>2</sub> emitted/(kW h) for S/C of 5 (Cases A1 and A2) and 3 (Cases B1 and B2), respectively.

*Effect of Calcination Temperature ( $T_{\max,C}$ ).* Calcination temperature in Stage C (which is the maximum temperature in Stage C,  $T_{\max,C}$ ) should be high enough to favor calcination kinetics under the operating conditions of Stage C. When increasing  $T_{\max,C}$  from 850 to 870°C, steam excess in Stage C can be reduced from 2 to 1.5 according to calcination kinetics, but higher amount of Cu-material is needed as the energy required in Stage C to achieve  $T_{\max,C}$  increases. From the results obtained (Table 4), it can be appreciated that for a given S/C molar ratio in Stage A and  $T_{\max,B}$ , lower  $T_{\max,C}$  translate into lower efficiency penalties, due mainly to the fact that lower thermal input is then required in Stage C'. To a lesser extent, the reduction in  $T_{\max,C}$  will lead also to reduced air fan power consumption. So, from a calcination temperature point of view, the lowest feasible temperature chosen in Stage C leads to low efficiency penalties as thermal input in Stage C is reduced.  $T_{\max,C}$  should not be further decreased below 850°C as then calcination reaction would not take place (equilibrium CO<sub>2</sub> partial pressure at 850°C is 48.6 kPa and CO<sub>2</sub> partial pressures ranged from 40.5 to 42.6 kPa in the cases studied).

*Effect of Oxidation Temperature ( $T_{\max,B}$ ).* As part of the gas leaving oxidation stage at  $T_{\max,B}$  is used to drive an external expander to produce extra power, it is important that Stage B in the Ca–Cu looping process operates at its maximum allowable temperature  $T_{\max,B}$  to enhance the subsequent expansion efficiency. However, this temperature is related to the CO<sub>2</sub> emissions in the Ca–Cu looping system, because part of the CO<sub>2</sub> emitted in the process comes from the O<sub>2</sub>-depleted air after expansion, which is sent to the stack. Therefore, it is important to minimize CaCO<sub>3</sub> calcination in this stage to avoid increasing the CO<sub>2</sub> emitted in the process. According to the results in Table 4, the lowest values for the CO<sub>2</sub> emissions come from those cases operating at a  $T_{\max,B}$  as low as 830°C in Stage B, resulting in around 40 and 78 g CO<sub>2</sub> emitted/(kW h) for S/C of 5 (Cases A1 and A2) and 3 (Cases B1 and B2), respectively. However, nonremarkable differences in the net efficiency can be attributed to changes in  $T_{\max,B}$ , because the O<sub>2</sub>-depleted gas from Stage B sent to the expander represents around 10% of the total gas expanded in the gas turbine, and, therefore, power produced in the expansion unit is around 8% of the total power produced in the system (sum of  $P_{GT,net}$ ,  $P_{ST,net}$ , and  $P_{expansor}$  in Table 4). As a consequence, low  $T_{\max,B}$  is preferable in this system, as CO<sub>2</sub> emissions are then minimized and net efficiency in the process is not dramatically affected. Under these conditions of minimum  $T_{\max,B}$ , slightly higher amounts of Cu-supported material are required to heat the solid bed up to the calcination temperature in Stage C, which would increase the operating costs of the process.

To complete the analysis and determine an optimum set of operating conditions in the simulation model proposed, it has been studied the contribution of each individual penalty to the whole penalization to the net efficiency of the reference NGCC plant. According to the assessment of the net penalty carried out in this work, four main sources of penalization arise from the analysis. Three of them have been computed directly in the evaluation of the net plant efficiency: CO<sub>2</sub> CPU, booster compressor and fan in Stage B and plant auxiliaries, whereas there is a fourth one, specific and inherent to this Ca–Cu looping process. On the one hand, there is an additional fuel consumption in Stage C' to produce the syngas for CuO reduction, which is not going to produce power but increases the thermal input into the process. On the other hand, there is a portion of air derived from the compressor outlet to the Ca–Cu looping process that is delivered O<sub>2</sub> depleted with a lower flow rate, and sent to an expander with a lower efficiency than the compressor gas turbine. In this way, a higher flow rate is compressed with respect to that expanded, contributing to the penalization. This group of penalties derived from coupling the Ca–Cu looping process with a combined cycle have been brought together and titled as Inherent in Figure 5, where the contribution of each penalization mentioned is represented.

According to Figure 5, CPU penalization remains almost constant between 17 and 23% of the whole penalization in every case analyzed, because the CO<sub>2</sub> capture rate moves between 78 and 90% in the different scenarios analyzed. Wider differences result from booster compressor and fan between cases with high S/C molar ratio (A cases in Figure 5) to those cases with low S/C ratio (B cases). This is due to the fact that higher amounts of Cu-based material are needed in A cases, because of the effect of high S/C explained earlier, and then higher amounts of O<sub>2</sub> (and subsequently of air) are required to be fed into Stage B. It could be also appreciated that modifying the  $T_{\max,B}$  and  $T_{\max,C}$ , the contribution of booster compressor and fan consumption to the whole penalty of the process remains almost constant between 18 and 21% for A cases and between 9 and 11% for B cases. The highest differences in the contribution of each penalty source come from those inherent to the Ca–Cu looping process, especially when varying  $T_{\max,C}$ . This is mainly due to the fact that there are great differences in the thermal input when varying from 850 to 870°C in  $T_{\max,C}$ . As mentioned, lower steam excess is required into Stage C' for  $T_{\max,C}$  of 870°C, because the CO<sub>2</sub> equilibrium partial pressure is so high with respect to the CO<sub>2</sub> partial pressure that there would be no problems for calcination, but higher amounts of CH<sub>4</sub> are required then to achieve this higher  $T_{\max,C}$ , and, therefore, higher penalization. Consequently,  $T_{\max,C}$  of 850°C is preferred from an efficiency point of view, due to their lower penalization to the net plant efficiency. There are further differences in the inherent penalty when modifying the S/C between 3 and 5, as it is observed lower contribution for Cases A than for B. This is due to the positive effect that high S/C ratios in Stage A have into the net power output derived from the gas turbine, as explained before. Related to this fact, operating conditions with S/C of 5 become the optimum from a penalization point of view, because, under these conditions, inherent penalties to the process are the minimum whereas the other penalties are susceptible of being reduced with technological improvements in the CO<sub>2</sub> or in the air compressors. According to this analysis, the



**Figure 5. Contribution of the different penalty sources considered in the different cases studied (nomenclature used for the different cases referred to that used in Table 4).**

optimum operating conditions chosen, which maximize the net efficiency of the process up to a value of 50.7%, leading to 8.1% points of penalty, and allow accomplish an overall carbon capture efficiency of 90% in the process, are  $T_{\max,B}$  of 830°C,  $T_{\max,C}$  of 850°C, and a S/C molar ratio of 5 in Stage A.

Results obtained for the integrated combined cycle with the Ca–Cu looping system under these optimum conditions have been compared with other competing technologies proposed in the literature to be integrated in a NGCC, based on burning a decarbonized fuel into the gas turbine. Among these technologies, it has been considered those commercial based on NG POX, SMR, and ATR, and those emerging technologies based on using CO<sub>2</sub>-sorbent acceptors, like SEWGS or SER. The main results obtained in each case reported in the literature are shown in Table 5, together with the results obtained in this work for the optimum operating conditions chosen.

From the results compiled in Table 5, it is observed a wide range of efficiency penalties reported for the ATR-based power plants (from 8 to 14% points), which indicates the strong dependence with the operating assumptions made with temperature or pressure, or the CO<sub>2</sub> removal unit heat duty considered. SMR is in the upper limit of the efficiency penalty due to its high energy requirements in the reforming stage and the low temperature of the gas streams to be integrated, with modest carbon capture rates of around 85%. Regardless of SMR, the efficiency assessed in this work for the integration of the Ca–Cu looping process into a NGCC (50.7%, 8.1% points of penalty) is similar to those values reported in literature for the SER process (50.2%, 8.4% points of penalty)<sup>40</sup> and for the SEWGS (50.0%, 8.3% points of penalty).<sup>43</sup> It is reasonable that similar efficiencies to those reported for the SER concept are obtained, because both concepts are similar. Higher turbine output is obtained for the SER case, as there is no air derived from the air compressor to the SER process like in the Ca–Cu looping process, and due to the lower amount of steam bled from the steam turbine to the process (S/C ratio of 4.5 for reforming in SER has been chosen, but higher S/C is required in the

Ca–Cu case due to the steam fed into Stage C' to perform further reforming). However, similar efficiency results in both cases, because ASU power consumption in the SER layout contributes to increase penalty to the reference NGCC. Compared with the results reported for the SEWGS process, it can be observed that, making the correspondent changes to be in the same order of magnitude, similar gas turbine sizes but higher steam turbine power output are reported for the SEWGS case with respect to the results in this work. Air extraction is made for both cases from the gas turbine compressor to the H<sub>2</sub> production island, but a highly efficient gas heater reformer is used in the SEWGS case, operating with a very low steam excess (low steam bled from steam turbine). However, slightly higher efficiency is obtained in the Ca–Cu looping scheme, as the O<sub>2</sub>-depleted air extracted from the gas turbine compressor is used to drive an external expander, producing additional power.

To summarize, efficiency penalty obtained in this work for the integration of the Ca–Cu looping process into a NGCC is among the lowest values reported in the literature for similar technologies, whereas the CO<sub>2</sub> capture efficiency can be as high as 90%. Process simplification with respect to the other competing technologies, derived mainly because of the thermally neutral character of the reactions involved, allows for fewer fixed-bed reactors (of larger diameter) using similar pressure and temperature swing modes of operation as in other existing processes, but without the need of heat supply surfaces. Moreover, from an operational point of view, the Ca–Cu looping system shows a simplified layout with respect to ATR and POX technologies that required at least five different stages (prereformer for ATR, ATR/POX reactor, HT, and LT WGS reactors, and the absorber-stripper amine absorption plant), and it also avoids the operating problems derived from the ATR/POX stringent conditions of temperature and pressure. Concerning the integration of the SEWGS process with a combined cycle, it must be pointed out that the capital intensive steam reforming reaction stage is still required to produce a suitable H<sub>2</sub>/CO gas stream. In addition, high carbon capture rates force to include a high temperature shift reactor previous to the SEWGS stage to

Table 5. Comparison Between the Results Obtained in This Work and Those from Literature for Other H<sub>2</sub>-Production Technologies Integrated into a NGCC

| Technology | Cu–Ca loop      |                  | Kvamdsal et al. <sup>30</sup> |             | ATR                          |                    | Nord et al. <sup>33</sup> |                            | Romano et al. <sup>34</sup> |                               | Lozza and Chiesa <sup>32</sup>                |   | Lozza and Chiesa <sup>31</sup> |   | Manzolini et al. <sup>43</sup> |          | SEWGS |     | SER |           | Romano et al. <sup>40</sup> |   |    |       |     |      |     |     |     |           |      |  |   |       |       |     |      |     |      |     |           |      |   |       |       |     |      |     |      |     |           |      |   |       |       |     |      |      |     |     |        |     |   |       |       |     |      |      |     |     |        |     |   |       |       |     |      |     |     |   |        |     |   |       |       |      |      |     |     |   |        |     |   |       |       |      |      |     |     |     |        |          |       |       |     |      |     |     |     |        |          |       |       |     |      |     |     |   |        |          |       |       |     |      |     |     |   |        |          |       |       |     |
|------------|-----------------|------------------|-------------------------------|-------------|------------------------------|--------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---|---|--------------------------------|---|--------------------------------|----------|-------|-----|-----|-----------|-----------------------------|---|----|-------|-----|------|-----|-----|-----|-----------|------|--|---|-------|-------|-----|------|-----|------|-----|-----------|------|---|-------|-------|-----|------|-----|------|-----|-----------|------|---|-------|-------|-----|------|------|-----|-----|--------|-----|---|-------|-------|-----|------|------|-----|-----|--------|-----|---|-------|-------|-----|------|-----|-----|---|--------|-----|---|-------|-------|------|------|-----|-----|---|--------|-----|---|-------|-------|------|------|-----|-----|-----|--------|----------|-------|-------|-----|------|-----|-----|-----|--------|----------|-------|-------|-----|------|-----|-----|---|--------|----------|-------|-------|-----|------|-----|-----|---|--------|----------|-------|-------|-----|
|            | S/C molar ratio | Temperature (°C) | Oxidant used                  | Prereformer | CO <sub>2</sub> removal unit | Absorption solvent | Capture heat duty         | Overall carbon capture (%) | Net efficiency (%)          | Efficiency penalty (% points) | Specific emissions (gCO <sub>2</sub> /[kW h]) | 5 | 650                            | – | Absent                         | Inherent | 2     | 900 | Air | Adiabatic | DEA                         | – | 83 | 47.40 | 9.8 | 60.4 | 1.5 | 950 | Air | Adiabatic | MDEA | 1.5 MJ <sub>th</sub> /kg CO <sub>2</sub> | 0.99 MJ <sub>th</sub> /kg CO <sub>2</sub> | 91.60 | 50.65 | 7.9 | 34.2 | 1.5 | 1050 | Air | Adiabatic | MDEA | 0.99 MJ <sub>th</sub> /kg CO <sub>2</sub> | 91.60 | 50.65 | 7.9 | 34.2 | 1.5 | 1050 | Air | Adiabatic | MDEA | 0.99 MJ <sub>th</sub> /kg CO <sub>2</sub> | 91.60 | 50.65 | 7.9 | 34.2 | 0.95 | 980 | Air | Absent | DEA | 1.78 MJ <sub>th</sub> /kg CO <sub>2</sub> | 85.20 | 48.50 | 7.6 | 40.9 | 0.95 | 980 | Air | Absent | DEA | 1.78 MJ <sub>th</sub> /kg CO <sub>2</sub> | 85.20 | 48.50 | 7.6 | 40.9 | 2.9 | 700 | – | Absent | DEA | 2.29 MJ <sub>th</sub> /kg CO <sub>2</sub> | 84.60 | 46.10 | 10.0 | 43.4 | 2.9 | 700 | – | Absent | DEA | 2.29 MJ <sub>th</sub> /kg CO <sub>2</sub> | 84.60 | 46.10 | 10.0 | 43.4 | 1.1 | 950 | Air | Absent | Inherent | 95.10 | 50.00 | 8.3 | 17.1 | 1.1 | 950 | Air | Absent | Inherent | 95.10 | 50.00 | 8.3 | 17.1 | 4.5 | 700 | – | Absent | Inherent | 88.00 | 50.20 | 8.4 | 49.2 | 4.5 | 700 | – | Absent | Inherent | 88.00 | 50.20 | 8.4 |

favor high CO<sub>2</sub> yields, and, therefore, process simplification is affected. These results validate the Ca–Cu looping process as a technology suitable to be integrated with a combined cycle to produce power.

## Conclusions

This article proposes the integration of a novel process for H<sub>2</sub> production based on a double chemical Ca–Cu loop in a NGCC. The inclusion of the Cu-chemical loop in this process leads to an efficient heat transfer between the calcination of CaCO<sub>3</sub> and the CuO reduction and contributes to enhance the efficiency of the process. A possible integration between this novel chemical process and a NGCC has been detailed and used to carry out an analysis of the influence of the operating conditions in the overall plant performance. A plant efficiency decay between 7.8 and 9.9% points results from the operating conditions analyzed, when compared to a NGCC of similar technology level. Evaluating this loss, it is noticed that the contribution of the inherent characteristics of the Ca–Cu looping process account for the largest penalty to the reference NGCC (between 4.4 and 6.9% points). Optimizing the operating conditions in the Ca–Cu looping process to achieve a high efficiency value with low CO<sub>2</sub> emissions, it has been concluded that best operating conditions for this process are:  $T_{max,B}$  of 830°C,  $T_{max,C}$  of 850°C, and a S/C molar ratio of 5 in Stage A. Under these conditions, an efficiency as high as 50.7% can be obtained, 8.1% points less than the efficiency of the reference NGCC considered, with CO<sub>2</sub> emissions as low as 40.1 gCO<sub>2</sub>/(kW h). Compared with other precombustion routes applied to NGCC, the Ca–Cu looping process emerges as a technology suitable to be integrated into a combined cycle, with efficiency penalties similar to the lowest reported in the literature for the other precombustion routes and a CO<sub>2</sub> capture efficiency as high as 90%, with the great advantage of relying on a simplified layout and compact design inherent to the Ca–Cu looping system technology.

## Acknowledgments

This work is supported by the R+D Spanish National Program from the former Spanish Ministry of Science and Innovation and PlanE under project ENE2009–11353 and from CSIC 201280E017. Financial support for I. Martínez during her PhD studies is provided by the FPU programme of the Spanish Ministry of Education (reference AP2009–3575).

## Notation

### Acronyms

- ASU = air separation unit
- ATR = autothermal reforming
- CPU = compression and purification unit
- DEA = diethanolamine
- EBTF = European Benchmarking Task Force
- ECO = economizer
- EVA = evaporator
- HP = high pressure
- HRSR = heat recovery steam generator
- IP = intermediate pressure
- LHV = low heating value
- LP = low pressure
- MDEA = *N*-methyldiethanolamine
- MEA = monoethanolamine



NG = natural gas  
 NGCC = natural gas combined cycle  
 POX = partial oxidation  
 RH = reheater  
 SER = sorption-enhanced reforming  
 SEWGS = sorption-enhanced water-gas shift  
 SH = superheater  
 SMR = steam methane reforming  
 TIT = turbine inlet temperature  
 UMR = unmixed reforming  
 VGV = variable guide vanes

## Literature Cited

- IEA. World Energy Outlook 2011. IEA, 2011; Available at <http://www.worldenergyoutlook.org/>. Paris: OECD Publishing. Last accessed December 3, 2012.
- Sims REH, Schock RN, Adegbulugbe A, Fenhann J, Konstantinavičiute I, Moomaw W, Nimir HB, Schlamadinger B, Torres-Martínez J, Turner C, Uchiyama Y, Vuori SJV, Wamukonya N, Zhang X. In Metz B, Davidson OR, Bosch PR, Dave R, Meyer LA, editors. Energy Supply. Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change. Cambridge and New York: Cambridge University Press, 2007.
- Kvamsdal HM, Maurstad K, Jordal K, Bolland O. Benchmarking of gas-turbine cycles with CO<sub>2</sub> capture. In: Rubin ES, Keith DW, Gilboy CF, editors. Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, I: Peer Reviewed Papers and Overviews. Oxford, UK: Elsevier Science, 2005:233–242.
- Lozza G, Chiesa P, Romano M, Valenti G. CO<sub>2</sub> capture from natural gas combined cycles. In: 1st International Conference on Sustainable Fossil Fuels for Future Energy, Rome, 2009.
- Bolland O, Mathieu P. Comparison of two CO<sub>2</sub> removal options in combined cycle power plants. *Energy Convers Manage.* 1998;39(16–18):1653–1663.
- Bolland O, Undrum H. A novel methodology for comparing CO<sub>2</sub> capture options for natural gas-fired combined cycle plants. *Adv Environ Res.* 2003;7(4):901–911.
- Chiesa P, Consonni S. Natural gas fired combined cycles with low CO<sub>2</sub> emissions. *J Eng Gas Turbines Power.* 2000;122(3):429–436.
- Karimi M, Hillestad M, Svendsen HF. Natural gas combined cycle power plant integrated to capture plant. *Energy Fuels.* 2012;26(3):1805–1813.
- Kanniche M, Gros-Bonnivard R, Jaud P, Valle-Marcos J, Amann J-M, Bouallou C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO<sub>2</sub> capture. *Appl Therm Eng.* 2010;30(1):53–62.
- Bolland O, Sæther S. New concepts for natural gas fired power plants which simplify the recovery of carbon dioxide. *Energy Convers Manage.* 1992;33(5–8):467–475.
- Kvamsdal HM, Jordal K, Bolland O. A quantitative comparison of gas turbine cycles with capture. *Energy.* 2007;32(1):10–24.
- Ertesvåg IS, Kvamsdal HM, Bolland O. Exergy analysis of a gas-turbine combined-cycle power plant with precombustion CO<sub>2</sub> capture. *Energy.* 2005;30(1):5–39.
- Metz B, Davidson O, de Coninck H, Loos M, Meyer L. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2005.
- Lisbona P, Romeo LM. Enhanced coal gasification heated by unmixed combustion integrated with a hybrid system of SOFC/GT. *Int J Hydrogen Energy.* 2008;33(20):5755–5764.
- Chiesa P, Lozza G. CO<sub>2</sub> emission abatement in IGCC power plants by semiclosed cycles: part A—with oxygen-blown combustion. *J Eng Gas Turbines Power.* 1999;121(4):635–641.
- Chan SH, Ho HK, Tian Y. Modelling of simple hybrid solid oxide fuel cell and gas turbine power plant. *J Power Sources.* 2002;109(1):111–120.
- Inui Y, Matsumae T, Koga H, Nishiura K. High performance SOFC/GT combined power generation system with CO<sub>2</sub> recovery by oxygen combustion method. *Energy Convers Manage.* 2005;46(11–12):1837–1847.
- Consonni S, Lozza G, Pelliccia G, Rossini S, Saviano F. Chemical-looping combustion for combined cycles with CO<sub>2</sub> capture. *J Eng Gas Turbines Power.* 2006;128(3):525–534.
- Naqvi R, Wolf J, Bolland O. Part-load analysis of a chemical looping combustion (CLC) combined cycle with CO<sub>2</sub> capture. *Energy.* 2007;32(4):360–370.
- Franco F, Anantharaman R, Bolland O, Booth N, van Dorst E, Ekstrom C, Sanchez-Fernades E, Macchi A, Manzolini G, Nikolic D, Pfeffer A, Prins M, Rezvani S, Robinson L. European best practice guidelines for assessment of CO<sub>2</sub> capture technologies, 2011.
- Peeters ANM, Faaij APC, Turkenburg WC. Techno-economic analysis of natural gas combined cycles with post-combustion CO<sub>2</sub> absorption, including a detailed evaluation of the development potential. *Int J Greenhouse Gas Control.* 2007;1(4):396–417.
- Manzolini G, Macchi E, Binotti M, Gazzani M. Integration of SEWGS for carbon capture in natural gas combined cycle. Part B: reference case comparison. *Int J Greenhouse Gas Control.* 2011;5(2):214–225.
- Fluor Daniel I. Improvement in power generation with post-combustion capture of CO<sub>2</sub>. IEA Report Number PH4/33, 2004.
- Aroonwilas A, Veawab A. Integration of CO<sub>2</sub> capture unit using single- and blended-amines into supercritical coal-fired power plants: implications for emission and energy management. *Int J Greenhouse Gas Control.* 2007;1(2):143–150.
- Rao AB, Rubin ES. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO<sub>2</sub> capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environ Sci Technol.* 2002;36(20):4467–4475.
- Nguyen T, Hilliard M, Rochelle GT. Amine volatility in CO<sub>2</sub> capture. *Int J Greenhouse Gas Control.* 2010;4(5):707–715.
- Thitakamol B, Veawab A, Aroonwilas A. Environmental impacts of absorption-based CO<sub>2</sub> capture unit for post-combustion treatment of flue gas from coal-fired power plant. *Int J Greenhouse Gas Control.* 2007;1(3):318–342.
- Chiesa P, Lozza G, Mazzocchi L. Using hydrogen as gas turbine fuel. *J Eng Gas Turbines Power.* 2005;127(1):73–80.
- Eide LI, Bailey DW. Precombustion decarbonisation processes. *Oil Gas Sci Technol—Rev IFP.* 2005;60(3):475–484.
- Kvamsdal HM, Andersen T, Bolland O. Natural gas fired power plants with CO<sub>2</sub>-capture-process integration for high fuel-to-electricity conversion efficiency. In: Sauro P, editor. *Comput Chem Eng*, Vol. 8. Elsevier, 2000:331–336.
- Lozza G, Chiesa P. Natural gas decarbonization to reduce CO<sub>2</sub> emission from combined cycles—part II: steam-methane reforming. *J Eng Gas Turbines Power.* 2002;124(1):89–95.
- Lozza G, Chiesa P. Natural gas decarbonization to reduce CO<sub>2</sub> emission from combined cycles—part I: partial oxidation. *J Eng Gas Turbines Power.* 2002;124(1):82–88.
- Nord LO, Anantharaman R, Bolland O. Design and off-design analyses of a pre-combustion CO<sub>2</sub> capture process in a natural gas combined cycle power plant. *Int J Greenhouse Gas Control.* 2009;3(4):385–392.
- Romano MC, Chiesa P, Lozza G. Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture from natural gas power plants, with ATR and MDEA processes. *Int J Greenhouse Gas Control.* 2010;4(5):785–797.
- Harrison DP. Sorption-enhanced hydrogen production: a review. *Ind Eng Chem Res.* 2008;47(17):6486–6501.
- Williams R. Hydrogen Production, US Patent 1,938,202. 1933.
- Gorin RL, Retallick WB. Method for the Production of Hydrogen. US Patent 3,108,857. 1963.
- Soliman AAA, Dijkstra JW, Haije WG, Cobden PD, van den Brink RW. Calcium oxide for CO<sub>2</sub> capture: operational window and efficiency penalty in sorption-enhanced steam methane reforming. *Int J Greenhouse Gas Control.* 2009;3(4):393–400.
- Reijers HTJ, van Beurden P, Elzinga GD, Kluiters SCA, Dijkstra JW, van den Brink RW. A new route for hydrogen production with simultaneous CO<sub>2</sub> capture. In: 16th World Hydrogen Energy Conference, Lyon, France, 2006.
- Romano MC, Cassotti EN, Chiesa P, Meyer J, Mastin J. Application of the sorption enhanced-steam reforming process in combined cycle-based power plants. *Energy Procedia.* 2011;4:1125–1132.
- van Selow ER, Cobden PD, Verbraeken PA, Hufton JR, van den Brink RW. Carbon capture by sorption-enhanced water-gas shift reaction process using hydrotalcite-based material. *Ind Eng Chem Res.* 2009;48(9):4184–4193.
- Cobden PD, van Beurden P, Reijers HTJ, Elzinga GD, Kluiters SCA, Dijkstra JW, Jansen D, van den Brink RW. Sorption-enhanced hydrogen production for pre-combustion CO<sub>2</sub> capture: thermodynamic analysis and experimental results. *Int J Greenhouse Gas Control.* 2007;1(2):170–179.

43. Manzolini G, Macchi E, Binotti M, Gazzani M. Integration of SEWGS for carbon capture in natural gas combined cycle. Part A: thermodynamic performances. *Int J Greenhouse Gas Control*. 2011;5(2):200–213.
44. Lyon RK. Method and apparatus for unmixed combustion as an alternative to fire. Patent Number 5,509,362. 1996.
45. Kumar RV, Cole JA, Lyon RK. Unmixed reforming: an advanced steam reforming process. In: Proceedings of 218th ACS National Meeting, New Orleans, LA, Vol. 44, no. 4. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry: Washington, 1999:894–898.
46. Lyon RK, Cole JA. Unmixed combustion: an alternative to fire. *Combust Flame*. 2000;121(1–2):249–261.
47. Abanades JC, Murillo R, Fernandez JR, Grasa G, Martínez I. New CO<sub>2</sub> capture process for hydrogen production combining Ca and Cu chemical loops. *Environ Sci Technol*. 2010;44(17):6901–6904.
48. Fernández JR, Abanades JC, Murillo R, Grasa G. Conceptual design of a hydrogen production process from natural gas with CO<sub>2</sub> capture using a Ca–Cu chemical loop. *Int J Greenhouse Gas Control*. 2012;6:126–141.
49. Abanades JC, Murillo R. Method for recovering CO<sub>2</sub> by means of CaO and the exothermic reduction of a solid. PCT/ES2010/0705852009, 2009.
50. Balasubramanian B, Lopez Ortiz A, Kaytakoglu S, Harrison DP. Hydrogen from methane in a single-step process. *Chem Eng Sci*. 1999;54(15–16):3543–3552.
51. Alstrup I, Tavares MT, Bernardo CA, Sorensen O, Rostrup-Nielsen JR. Carbon formation on nickel and nickel–copper alloy catalysts. *Mater Corros*. 1998;49:367–372.
52. García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J, Abad A, Gayán P. Reduction and oxidation kinetics of a copper-based oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion. *Ind Eng Chem Res*. 2004;43(26):8168–8177.
53. Nord LO, Bolland O. HRSG Design for integrated reforming combined cycle with CO<sub>2</sub> capture. *J Eng Gas Turbines Power*. 2011; 133(1):011702.
54. Martelli E, Nord LO, Bolland O. Design criteria and optimization of heat recovery steam cycles for integrated reforming combined cycles with CO<sub>2</sub> capture. *Appl Energy*. 2012;92(5):255–268.
55. Darde A, Prabhakar R, Tranier J-P, Perrin N. Air separation and flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems. *Energy Procedia*. 2009;1(1):527–534.

Manuscript received Aug. 10, 2012, and revision received Jan. 21, 2013.



## 7.8. Publicación VIII



### Publicación VIII.

Reduction kinetics of a high load Cu-based pellet suitable for Ca/Cu chemical loops. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, 52 (4): 1481-1490



# Reduction Kinetics of a High Load Cu-based Pellet Suitable for Ca/Cu Chemical Loops

Ana L. García-Lario,<sup>†</sup> Isabel Martínez,<sup>†</sup> Ramón Murillo,<sup>†</sup> Gemma Grasa,<sup>\*,†</sup> J. Ramón Fernández,<sup>‡</sup> and J. Carlos Abanades<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>Instituto de Carboquímica, CSIC-ICB Spanish Research Council, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

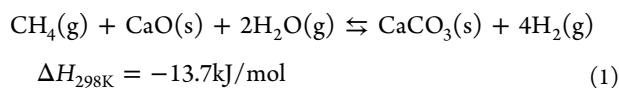
<sup>‡</sup>Instituto Nacional del Carbón, CSIC-INCAR Spanish Research Council, Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

**ABSTRACT:** A Cu-loaded pellet presenting 60 wt % Cu has been synthesized via impregnation of an alumina support. The base material shows a relatively low surface area and EDX analysis revealed that CuO is well-distributed across the particles. Cylindrical pellets have been produced from the original impregnated particles in order to reduce the typical pressure drop that would occur operating in fixed bed reactors in a novel Ca/Cu chemical looping system for hydrogen production and/or power generation. The materials have been characterized, and their reactivity with CH<sub>4</sub>, CO, and H<sub>2</sub> was determined. Regardless of the gas used, a full reduction of CuO occurs and the oxygen transport capacity of the material is not affected by the number of cycles. The kinetic parameters for the reduction reactions of CuO in this material were calculated and are consistent with the data presented in the literature. A shrinking core model at particle level fit the experimental results available for the pellet.

## INTRODUCTION

There is a continuous increase of H<sub>2</sub> demand from chemical and energy industries and fossil fuels are the primary source of energy for H<sub>2</sub> production. Hydrogen production combined with CO<sub>2</sub> capture and permanent CO<sub>2</sub> storage (precombustion) is one of the possible major routes to decarbonize the energy sector, especially in scenarios where H<sub>2</sub> is deployed to the transport and power generation sectors.<sup>1</sup> Steam methane reforming is the established and commercial method to produce H<sub>2</sub> at large scale. However, the CO<sub>2</sub> emissions produced by this commercial process are high since it has been reported that around 9 tons CO<sub>2</sub> per ton of H<sub>2</sub> are generated.<sup>2</sup> There are well-established routes to obtain the CO<sub>2</sub> in a concentrated form suitable for permanent geological storage.<sup>1</sup> However, as with other CO<sub>2</sub> capture technology routes; there is also a great interest for the development of new technologies that can reduce drastically the CO<sub>2</sub> capture cost with respect to more mature H<sub>2</sub> technologies.

In the sorption enhanced methane reforming (SER) a reforming catalyst is combined with a CO<sub>2</sub> sorbent (usually CaO) in order to remove in situ the CO<sub>2</sub> as soon as it is formed (see review by Harrison<sup>3</sup>).



The overall process is slightly exothermic so no additional energy is required for the production of H<sub>2</sub>. Moreover, the presence of a CO<sub>2</sub> sorbent shifts the equilibrium to the right, so complete methane and CO conversion can be closely approached, leading to higher hydrogen yield at relatively mild conditions of pressure and temperature. More benefits can be achieved from the SER process, and they are widely reported in the literature.<sup>3–10</sup> However, it is necessary to regenerate the sorbent by calcination of CaCO<sub>3</sub> to CaO in a CO<sub>2</sub> rich atmosphere in order to fulfill the cyclic operation of the

process. This is a very endothermic reaction ( $\Delta H_{298\text{K}} = 178\text{ kJ/mol}$ ), and additional energy is required to reach the high calcination temperatures that equilibrium demands (above 1173 K in pure CO<sub>2</sub> and atmospheric pressure). Several options have been proposed in the literature, such as the SER process explored by Chevron,<sup>11</sup> that uses high temperature streams of combustion gases to provide the heat required for the CaCO<sub>3</sub> calcination, or the redox looping process (“unmixed reforming”), investigated by General Electric,<sup>12,13</sup> in which the exothermic oxidation of Fe or Ni with air supplies the energy for the regeneration of the sorbent. However, in these conditions, CO<sub>2</sub> is not captured because it is released in a highly diluted form in the outlet flue gases.

On the basis of the “unmixed reforming” concept of Lyon,<sup>13</sup> a novel Ca/Cu chemical loop process has been described in some recent publications<sup>14,15</sup> for H<sub>2</sub> production and/or power generation. The use of a Cu/CuO chemical loop after the SER operation solves the problem of the endothermic CaCO<sub>3</sub> calcination and produces a CO<sub>2</sub>-rich stream that can be easily separated for subsequent transport and geological storage. Figure 1 shows the general scheme of the proposed Ca/Cu chemical loop process, where the energy for the calcination of CaCO<sub>3</sub> is supplied by the exothermic reduction of CuO with a fuel gas (CH<sub>4</sub>, CO and/or H<sub>2</sub> from an additional reforming step in Stage C).

The process, recently described in detail by Fernández et al. (2012),<sup>15</sup> has been design for large-scale H<sub>2</sub> production and/or power generation, and it is proposed to be carried out in fixed bed reactors that will have to alternate pressure and temperature conditions to accommodate the required reaction steps outlined in Figure 1.

**Received:** May 14, 2012

**Revised:** October 25, 2012

**Accepted:** December 11, 2012

**Published:** December 11, 2012

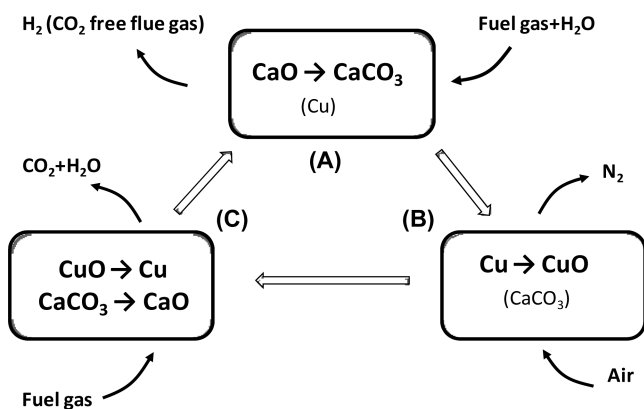


Figure 1. General scheme of the proposed Ca/Cu chemical loop for hydrogen production.<sup>14</sup>

In the first stage of the process (A in Figure 1), a high  $H_2$  purity stream is obtained via the sorption enhanced steam reforming of methane in the presence of a Ca-based sorbent, a conventional Ni-based reforming catalyst, and a Cu-supported material. Typical operating pressures of about 20–35 bar and temperatures of around 650 °C allow high  $H_2$  yields and promote carbonation reaction. Once the  $CO_2$ -sorbent is totally carbonated, a Cu oxidation stage (B in Figure 1) takes place in order to produce the CuO necessary for the subsequent sorbent regeneration (C in Figure 1). The high exothermicity of Cu oxidation reaction permits the generation of a product gas at high temperature and high pressure suitable to drive efficiently a gas turbine for power generation. A careful control of temperature ( $T_{max}$  lower than 830 °C) is required in order to minimize the loss of  $CO_2$  by partial  $CaCO_3$  calcination and also avoid the irreversible loss of Cu activity and CaO active surface. Low concentrations of  $O_2$  and low gas temperatures in the inlet gas limit the appearance of undesirable hot spots during stage B. Therefore, a large part of the product gas (mainly composed by  $N_2$ ) must be recycled and cooled down before being mixed with compressed air and then fed into oxidizing reactor. An additional heat exchange step needs to be included to extract the excess of heat from the recycled gas and at the same time raising the temperature of the oxidized bed up to a value that allows the reduction of CuO to Cu.<sup>15</sup> During stage C, the calcination of the  $CaCO_3$  formed in stage A is carried out by means of the exothermic reduction of the CuO formed in stage B with a fuel gas. By coupling an endothermic and exothermic reaction in the same solid matrix, a higher efficiency is achieved and lower equipment costs are required, since the heat is directly transferred from the metal to the carbonate. The operation pressure must decrease to atmospheric pressure in order to allow the  $CaCO_3$  calcination at reasonable temperatures (below 900 °C). The product gas is composed by  $CO_2$  and  $H_2O$ , that are easily separable. A conventional steam methane reforming during the final stage C' (see Figure 2) permits to reduce the temperature of the solid bed from around 900 to 650 °C, which is in the range for the optimal SER performance in a new cycle, and produce a flue gas with high content of  $H_2$  and CO that can be fed into stage C, minimizing the amount of Cu required to accomplish the sorbent regeneration.<sup>15</sup>

A critical issue for the development of the Ca/Cu looping process is the availability of materials with the right proportions of Ca and Cu to sustain the  $H_2$  production via SER and the regeneration of the  $CO_2$  sorbent.<sup>14</sup> There are incipient works

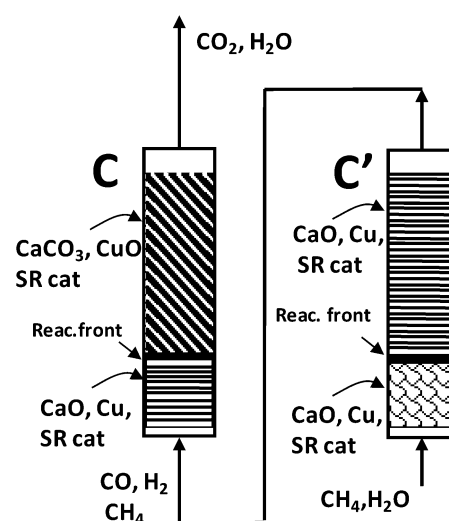


Figure 2. Detailed scheme of stages C' and C in the proposed Ca/Cu chemical loop.

that are aimed at obtaining solids that incorporate Cu and Ca in the same matrix via coprecipitation at nanomolar scale of mixing<sup>16</sup> and by the preparation of pellets containing both oxides ( $CaO$  and  $CuO$ ) as reported by Manovic and Anthony.<sup>17–19</sup> In both cases, the works are at an early stage of development and the materials have been tested in TGA apparatus for only a limited number of cycles.

Taking into account the energy requirements for  $CaCO_3$  calcination and for heating up solid and gas reactants to the high calcination temperature required in step C to maintain the thermal neutrality, a typical Cu/Ca molar ratio between 1.3 and 1.9 is required depending on the  $CO/H_2$  ratio present in the gas stream exiting stage C' that will act as CuO reducing agent.<sup>15</sup> With such a high Cu proportion, the first target in the present work was to obtain a Cu-based material of about 60 wt % of Cu and test its reactivity during the critical reduction step. Several preparation methods of these types of materials have been reported in the field of chemical looping combustion.<sup>20–26</sup> Mechanical mixing, coprecipitation, spray drying, freeze granulation, and impregnation over different inert supports have been considered in the literature as suitable routes to obtain solids with high load of Cu (up to 82.5 wt %). In every case, the Cu-based materials exhibited high CuO reduction reaction rate either with  $CH_4$ , CO, and  $H_2$ . However contradictory results have been published regarding to the mechanical and chemical stability of materials depending on the synthesis routes employed. Cu-based oxygen carriers synthesized by mechanical mixing over sepiolite,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , and  $TiO_2$  presented initially high reactivity and excellent chemical stability. However, partial agglomeration and/or significant fall in mechanical stability were detected after several oxidizing/reducing cycles carried out in TGA and fluidized bed apparatus.<sup>25,27</sup> Freeze granulation has been also proposed as a valid process to produce oxygen carriers with high metal load. However, Cu-based carriers produced by this method also showed important agglomeration problems after several reduction and oxidation periods in a fixed bed reactor operating at temperatures around 1123 K.<sup>22</sup> The successive impregnations of an inert matrix (dry impregnation<sup>20</sup> or wet impregnation methods<sup>25</sup>) in a saturated aqueous solution of  $Cu(NO_3)_2$  followed by calcination stages has been proved as a valid method to obtain solids with a high content in Cu

depending on the number of impregnations carried out. These solids have shown good chemical stability, reactivity, oxygen transport capacity, and mechanical stability<sup>25,28,29</sup> as example and works reviewed by Adánez et al.<sup>26</sup>

Therefore, the main objective in this paper has been the synthesis of stable and reactive materials containing a Cu load over 60 wt % in order to sustain the energy requirements of the regeneration of a Ca-based CO<sub>2</sub> sorbent in the Ca/Cu chemical loop of Figure 1. The materials have been pelletized to allow for their utilization in fixed bed reactor, which are considered the natural choice for high pressure operation desired for H<sub>2</sub> production routes from natural gas, aimed at high energy efficiency applications.<sup>14,15</sup> An objective of the paper is also the investigation of the reduction kinetics of these Cu-based materials (both in particles and pellets form) because this is the critical, overall rate controlling step, in the Ca/Cu process showed in Figure 1. A reaction model based on the shrinking core model first proposed by Yagi and Kunii<sup>30</sup> is applied to describe the reduction conversion of this solid, and the effect of gas composition of the reducing agent is discussed.

## ■ EXPERIMENTAL SECTION

**Preparation of Cu-based Materials and Characterization Techniques.** The synthesis route selected for the materials forming the pellets prepared in this work basically follows the procedure described by de Diego et al.<sup>29</sup> It involves successive impregnations of an inert matrix in a saturated aqueous solution of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> followed by several calcination stages at low temperature (around 923 K) to decompose the impregnated nitrate to copper oxide. Commercial  $\gamma$ -alumina Puralex WNa-550 particles were calcined for 3 h at 1423 K to form  $\alpha$ -alumina (particle diameter cut 200–400  $\mu\text{m}$ , 3.76 g/cm<sup>3</sup> density, and 52% porosity presenting a BET surface area of 24 m<sup>2</sup>/g) to reduce the interaction between active metal and support.<sup>31</sup> The impregnation method consisted on the immersion of  $\alpha$ -alumina particles with stirring, during 24 h and at room temperature, in an almost saturated aqueous solution of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (~5 M). An excess volume of solution with respect to the pore volume was added on every impregnation. After every impregnation stage the solids were filtered, dried in a muffle oven overnight at 393 K, and calcined for 1 h at 823 K. A final calcination stage at 1148 K has been carried out as reference temperature to stabilize the materials for the typical conditions in which the Ca/Cu looping process is performed. Several analytical techniques have been applied to characterize the materials obtained in the intermediate impregnation steps as well as to the final synthesized material.

As indicated above, the Ca/Cu chemical loop process described in this work contemplates the use of fixed bed reactors for hydrogen and/or electricity production at large scale. Therefore, an effort on pelletizing the Cu-based material has been carried out in order to reduce the pressure drop along the reactors during operation.<sup>15</sup> In this work, a steel matrix was designed and built in order to obtain pellets from the Cu60 particles. The matrix consisted of 40 hollow cylinders to be charged with the powder (50 mg). A metallic piston in each cylinder was pushed by a hydraulic press (compression conditions: 24 500 kPa, 3 h) to form 40 pellets with the characteristics shown in Table 1.

The solids were characterized by using a Hg Porosimeter Quantachrome Pore Master to estimate the pore volume and the pore-size distribution, and N<sub>2</sub> adsorption (Micromeritics ASAP2020) at 77 K was used to calculate the surface area by

**Table 1. Main Physical Properties of the Cu60 Solid, for Both Particles and Pellet**

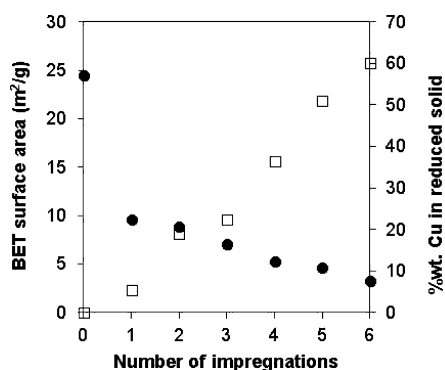
| sample                                      | Cu60                  |
|---|-----------------------|
| wt % Cu in the reduced solid                | 60                    |
| % OTC                                       | 13.2                  |
| particles                                   |                       |
| particle diameter                           | 200–400 $\mu\text{m}$ |
| % porosity                                  | 20                    |
| $\rho_{\text{true}}$ (kg/m <sup>3</sup> )   | 5200                  |
| $\rho_{\text{b}}$ (mol CuO/m <sup>3</sup> ) | 43852                 |
| BET surface area (m <sup>2</sup> /g)        | 3.3                   |
| pellet                                      |                       |
| $d$ (m)                                     | $2.5 \times 10^{-3}$  |
| $h$ (m)                                     | $2 \times 10^{-3}$    |
| weight oxidized (kg)                        | $50 \times 10^{-6}$   |
| $\rho_{\text{b}}$ (mol CuO/m <sup>3</sup> ) | 42922                 |

means of the Brunauer, Emmett, and Teller equation which was applied to the adsorption isotherm. Materials density was determined with a He picnometer AccuPyc II 1340 by measuring the amount of He displaced by the sample. X-ray powder diffraction (XRD) was used to carry out the determination of the crystalline chemical species in a Bruker AXSD8 equipped with monochromatic beam diffracted graphite. Temperature-programmed reduction (TPR) tests were carried out in an AutoChemII Micromeritics equipment to assess the reversibility of the species present in the solid. The solid was heated in a 10% H<sub>2</sub>/Ar flow from 328 to 1273 K at 10 K/min. Scanning electron microscopy (SEM) using a Hitachi S-3400 N was applied to some samples in order to determine the morphology of the particles, and also energy dispersive X-ray (EDX) analysis was carried out to estimate the element distribution in the solid. With this purpose, some samples (particles and pellets) have been cross cut to analyze their cross-section. The content of active Cu in the material after every impregnation was determined via repetitive oxidation/reduction tests in the thermogravimetric analyzer (CI Electronics Ltd.), with 10 vol % H<sub>2</sub> as the reducing agent at 1073 K. This equipment was also employed to accomplish the kinetic study. This equipment consists of two concentrically quartz tubes located inside a furnace. The samples were introduced in a platinum basket placed at the bottom. Preliminary tests varying the gas flow in the reactor and mass sample in the platinum basket were carried out to avoid resistance to external gas diffusion or interparticle diffusion and to ensure the kinetic control during the determination of the kinetic parameters. Around 6.5 mg of particles or 50 mg (one individual pellet) of the Cu60 material were loaded in the platinum basket in every test. A stream of 4.75 cm<sup>3</sup>/s STP of reacting gas was fed in at the top of the reactor, after being preheated by flowing through the external reactor tube along the furnace. CuO reduction kinetics was determined for streams containing diluted CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, and CO and also mixtures containing both H<sub>2</sub> and CO. The effect of temperature (from 823 to 1123 K) and reacting gas partial pressure (up to 50 vol %) on reduction reaction rates was analyzed. For the experiments with CH<sub>4</sub>, around 20 vol % steam in the reaction atmosphere was introduced to avoid carbon deposition on the solid. Reaction temperature and gas composition were maintained constant in each test. Successive reduction/oxidation cycles were carried out in order to ensure the consistency of the kinetics results, consisting each cycle of a



reduction stage at set temperature and gas composition, 1 min of inert N<sub>2</sub>, and an oxidation stage at 10 vol % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>.

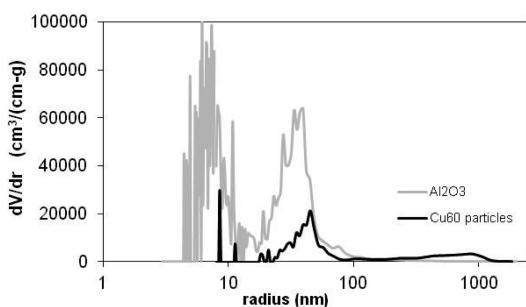
**Characterization of Cu-based Materials.** The evolution of the Cu content in the material with the number of impregnations is shown in Figure 3. As it can be seen, six



**Figure 3.** BET solid surface area (m<sup>2</sup>/g) and weight percent Cu in the reduced solid vs the number of impregnations.

impregnations were necessary to achieve the approximately 60 wt % of Cu in the solid (named from now Cu60 sample). This figure also shows the reduction of BET surface area that presents the material with increasing the Cu content. As it can be observed, there has been a significant fall of the BET area from 24 m<sup>2</sup>/g measured to the  $\alpha$ -alumina support, to the final 3 m<sup>2</sup>/g that presents the Cu-based material after six impregnations. The low values observed after the successive impregnations are in agreement with the values reported in the literature for materials presenting a high load of CuO.<sup>23</sup>

This reduction in surface area may be caused by the progressive filling of the pore volume available in the  $\alpha$ -alumina support that presents a bimodal distribution as it can be seen in Figure 4, with an important fraction of pore volume below 20



**Figure 4.** Pore size distribution vs pore radius for the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support and the Cu60 particles.

nm diameters and a second important fraction of pores below 200 nm. Consequently, the pore size distribution of the impregnated material Cu60 shows that the porosity below 20 nm has disappeared, and the volume of pores below 200 nm has been significantly reduced. However, there is a fraction of pore volume in this material in the range of 1000–2000 nm that might be related to voidage associated to the deposition of CuO on multilayers on the surface of the particles.

The SEM and EDX analysis carried out to the samples loaded with 36.5 and 60 wt % of Cu (in the reduced solid) showed that there is Cu allocated across the whole particle, but especially in the inner core of the particle, which confirms the

progressive filling of the pore network of the alumina support. The light areas correspond to the presence of Cu, and the dark gray zones indicate the presence of Al (Figure 5).

The calcination temperature may affect the structure of the solid and its reactivity and/or the chemical stability might be altered. Therefore, the effect of this variable was studied on the sample with a 36.5 wt % Cu. A batch of this solid was divided into four samples, and each one was calcined for 1 h in air in a muffle oven at 1148, 1173, 1198, and 1223 K, respectively, in order to evaluate the effect of the final calcination temperature on the solid structure. The crystalline structures of the resulting samples were identified by X-ray powder diffraction (XRD). The diffraction patterns, represented in Figure 6, showed that the CuO and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were the species present in the samples calcined at 1148 and 1173 K. However, there was an increasing presence of CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in the samples calcined at the highest temperatures tested (1198 and 1223 K).

These results were corroborated via temperature programmed reduction of the samples, as it can be seen in Figure 7. The samples calcined at temperatures below 1198 K showed a unique peak between 450 and 550 K, which is attributed to the consumption of H<sub>2</sub> at the typical bulk CuO reduction temperatures.<sup>32</sup> For calcination temperatures of 1198 K or higher, the presence of a second peak due to consumption of H<sub>2</sub> between 625 and 710 K indicates the presence of CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in the samples.<sup>32</sup> This second reduction peak corresponding to the reduction of copper aluminates corroborates the reversible character of these species.<sup>26,29</sup>

Both XRD analysis and TPR results corroborate, as it is reported in the literature, that for a given Cu content in the sample, higher calcination temperatures result in an increasing presence of aluminum spinel species.<sup>20,22,29</sup> A batch of Cu60 was calcined at 1148 K in order to minimize the formation of aluminum spinel species in the solid considered for the kinetic study. However, XRD analysis made to Cu60 still showed a relative small amount of CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystalline specie, which indicates that materials with high Cu contents require lower calcination temperature in order to avoid the interaction of CuO with the support. In view of these results, the upper limit for the Cu60 solid, object of the kinetic study, during oxidation and reduction of the solid will be 1123 K. Table 1 shows the main characteristics of Cu60, which presents a considerably high oxygen transport capacity (OTC) of 13.2%, calculated according to eq 2, with respect to the 20% OTC that pure CuO would theoretically present:

$$\text{OTC} = 100 \times (m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}) / m_{\text{ox}} \quad (2)$$

Where  $m_{\text{ox}}$  is the weight of the material completely oxidized and  $m_{\text{red}}$  is the weight of material completely reduced.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Solid Chemical Stability.** To prove the stability of the Cu60 material, 100 reduction/oxidation cycles have been carried out in the TGA apparatus described in the Experimental Section. Results indicated that solid oxygen transport capacity (OTC) was stable during the experimental campaign and total conversion in each reduction/oxidation cycle was achieved, which demonstrates the high chemical stability of the synthetic material tested. Figure 8 shows the oxidation (left) and reduction (right) conversion curves for cycles 10, 50, and 100 which were carried out at 1123 K and 15 vol % O<sub>2</sub> for the oxidation, and 50% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> for the reduction reaction.

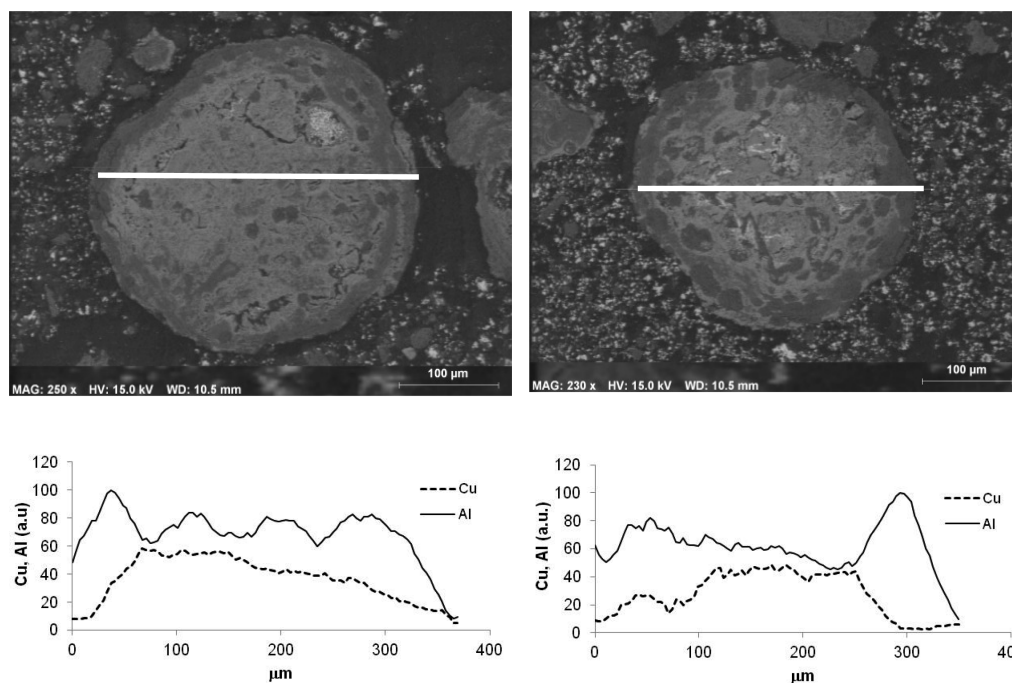


Figure 5. SEM images and EDX analysis of the Cu-material 36.5 wt % Cu (left) and 60 wt % Cu (right).

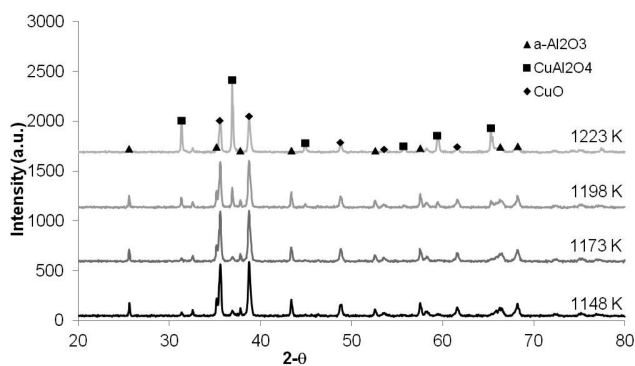


Figure 6. X-ray diffraction analysis of four samples of the 36.5 wt % Cu material, calcined at 1148, 1173, 1198, and 1223 K, respectively.

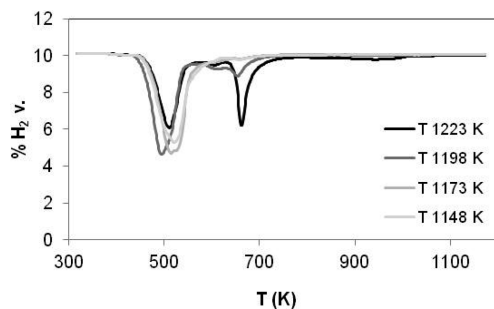


Figure 7. Consumption of  $H_2$  in a temperature programmed reduction (TPR) for the batches of Cu-based material, 36.5 wt % Cu, calcined at temperatures between 1148 and 1223 K.

**Determination of Kinetic Parameters.** The kinetic study carried out in this paper is focused on the determination of the kinetic parameters that govern the reduction reactions involved in the stage C of the Ca/Cu chemical loop process (Figure 1), under the operating conditions of temperature and reaction atmosphere that allow its optimal performance.<sup>15</sup> The

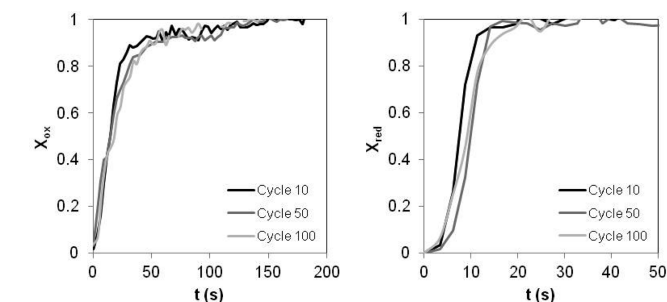


Figure 8. Oxidation and reduction conversion curves of the Cu60 material, carried out at 1123 K, under 15 vol %  $O_2$  for the oxidation, and 50 vol %  $H_2$  for the reduction.

exothermic reduction of CuO can be carried out by feeding pure streams, or mixtures of mainly  $H_2$  and CO. The Cu60 solid described in Table 1 has been the object of the kinetic study carried out in this work, and it was presented in two types of solids: Cu60 particles with 300  $\mu m$  mean particle diameter and Cu60 pellet of 2.5 mm diameter.

Figures 9 and 10 show the effect of temperature on Cu60 reduction rates, particles, and pellet, respectively. For the range of temperatures studied, 873–1023 K, the reaction is fast and the conversion of the solid was complete for all the three gases employed ( $H_2$ , CO, and  $CH_4$ ). These experiments have been carried out at a relatively low reacting gas partial pressure (5 vol %  $CH_4$ ,  $H_2$ , and CO for the Cu60 particles and 3 vol %  $H_2$ , 5 vol % CO, and 15%  $CH_4$  for the Cu60 pellet, in  $N_2$ ) to slow down the reaction, and therefore allowing for a better determination of the intrinsic kinetic parameters.

The reduction rate of CuO with  $H_2$  and CO presents a low dependence with temperature, whereas reduction rate with  $CH_4$  shows a stronger variation with temperature, which may indicate higher activation energy for the reaction. The slope of the conversion curves in Figures 9 and 10 is almost constant up to solid conversions of 0.8 especially for reductions carried out

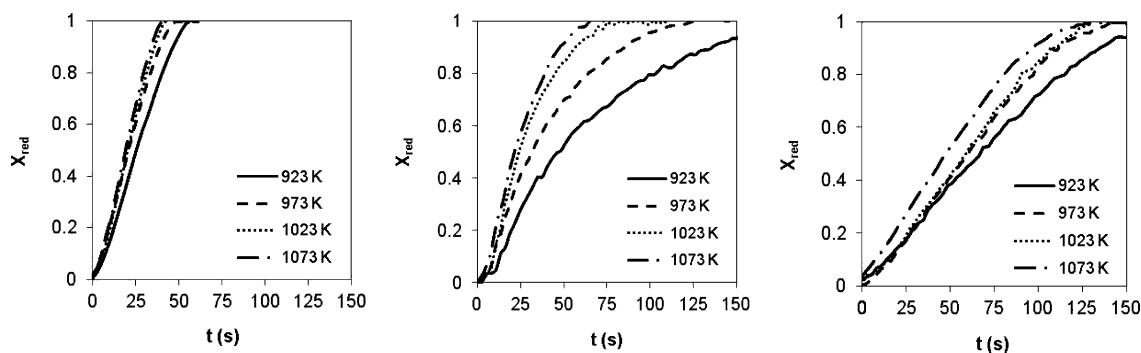


Figure 9. Effect of temperature on Cu60 particles reduction conversion curves: (left) 5 vol % H<sub>2</sub>; (center) 5 vol % CH<sub>4</sub>; (right) 5% CO in N<sub>2</sub>.

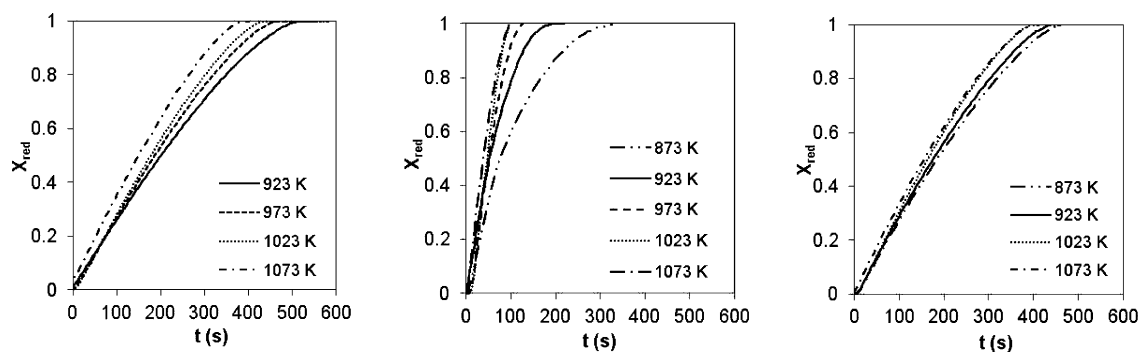


Figure 10. Effect of temperature on Cu60 pellets reduction conversion curves: (left) under 3 vol % H<sub>2</sub>; (center) under 15 vol % CH<sub>4</sub>; (right) under 5 vol % CO in N<sub>2</sub>.

with H<sub>2</sub> or CO. In contrast, the shape of reduction curve with CH<sub>4</sub> at the lowest temperature evaluated might indicate that the diffusion resistance of the gas to the interior of the particle plays a role at temperatures below 923 K. The conversion curves show that at 1073 K, which is a feasible operation temperature in the Ca/Cu looping process, the material reacts faster with H<sub>2</sub> than CH<sub>4</sub>, and CO is the slowest reacting gas, in agreement with previous results reported in the literature.<sup>27,33,34</sup>

Figure 11 includes a cross-section photograph of three different pellets that present a different conversion level in

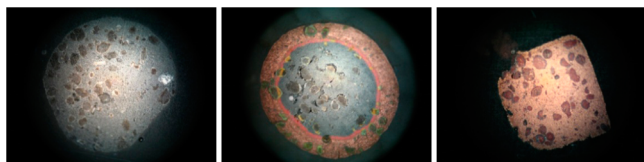


Figure 11. Cross-section photograph of (left) oxidized pellet, (center) half reduced pellet, and (right) completely reduced pellet.

order to give an insight about the reaction pattern followed by the Cu60 pellets. The pellet in the left is a completely oxidized pellet, the pellet in the center is a half reduced pellet, and the pellet on the right is a completely reduced pellet. In the half reduced pellet there is a clear external rim of reduced material with a reddish color with an inner core of black oxidized solid that confirms the progress of the reaction front toward the interior of the particle, resulting in an important amount of material that do not react until the external layers are converted. In this way, the pellet seems to behave as nonporous solid with a clear interphase for the reduction reaction which is determined by an intense diffusion resistance in the limiting

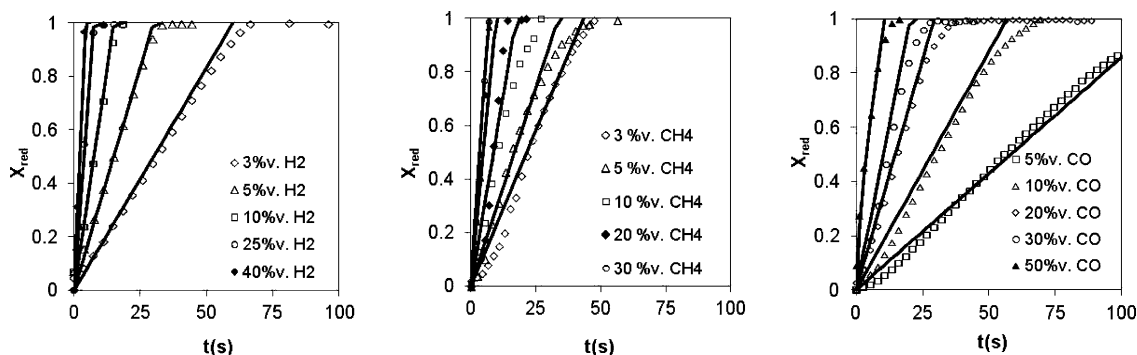
layer of nonreacted material. In contrast, once the solid has reacted, it leaves behind a highly porous material (50% porosity according to Hg porosimetry) that does not result in resistance to gas diffusion toward the unreacted core. This would explain the linear slope in conversion curves showed in Figures 9 and 10 that might indicate that the reaction could be described as chemically controlled.

To investigate the effect of gas composition on reaction rates, for the different reducing gases (H<sub>2</sub>, CO, and CH<sub>4</sub>), several reduction–oxidation cycles have been carried out at 1073 K, employing different concentrations (between 3 and 50%) for each reducing gas. The reduction conversion curves of the solid are represented in Figures 12 and 13 for the particles and pellets, respectively.

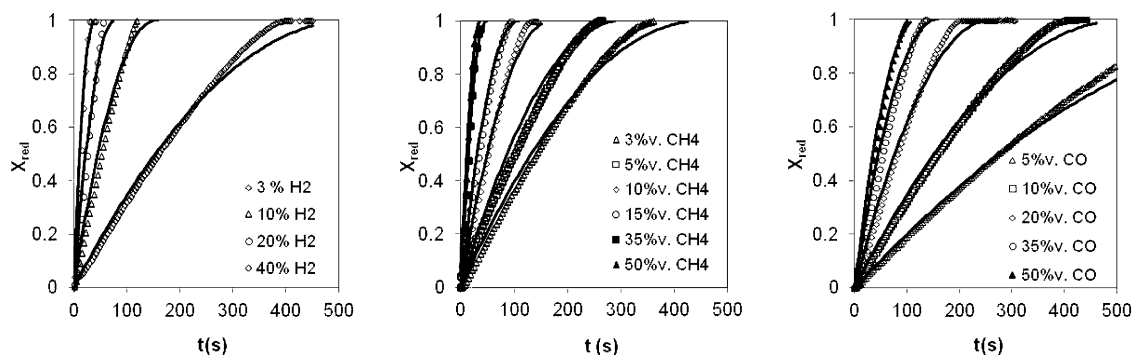
As can be seen in Figure 13, the time to achieve complete conversion for the Cu60 pellets is about 5–6 times the complete conversion time of the particles. These pellets show a CuO molar density rather similar to the CuO molar density reported for the particles that form the pellet; this might indicate that due to the preparation method the interparticle porosity of the oxidized pellet is relatively low.

Different gas–solid reaction models such as the changing grains size model (CGSM), the shrinking core model (SCM), nucleation models, and advanced numerical models have been reported in the literature to describe successfully the evolution the conversion with time of Cu-based materials and the effect of temperature and gas composition on reaction rates.<sup>26,27,33–36</sup>

As mentioned above, materials loaded with high percentage of Cu have low surface area and porosity due to the progressive filling of pore volume of the support. For this reason, a shrinking core model (SCM) at particle level, first proposed by Yagi and Kunii,<sup>30</sup> which is able to describe situations of high resistance to gas diffusion to the unreacted particle could be



**Figure 12.** Effect of gas concentration on Cu60 particle conversion curves, reaction temperature 1073 K. Experimental results are represented by symbols, and kinetic model predictions are represented by lines.



**Figure 13.** Effect of gas concentration on Cu60 pellet conversion curves, reaction temperature 1073 K. Experimental results are represented by symbols, and kinetic model results are represented by lines.

suitable to describe the experimental results obtained in this work. Two different geometries have been considered for the two types of solid evaluated.

A plate-like geometry<sup>28,34</sup> has been considered for the Cu60 particles, 200–400  $\mu\text{m}$  particle diameter, where the conversion of the solid,  $X_{\text{red}}$ , according to the kinetic model under chemical reaction control can be represented as:

$$\frac{t}{\tau} = X_{\text{red}} \quad (3)$$

where  $\tau$  represents the time required to achieve complete conversion of the solid ( $i = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{or } \text{H}_2$ ):

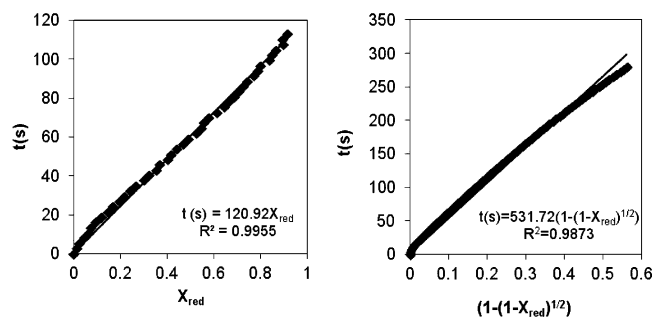
$$\tau_i = \frac{\rho_b L}{b_i k_{si} C_{gi}^n} \quad (4)$$

In eq 4,  $L$  represents the particle radius (cm),  $\rho_b$  represents the molar density of CuO in the particle ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $b$  represents the stoichiometric coefficient of the CuO reduction reactions with the different gases tested,  $C_{gi}$  represents the reducing gas concentration ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) for gas  $i$ ,  $k_{si}$  is the reaction kinetic constant for gas  $i$ , and  $n$  is the reaction order for the different gases.

Cylindrical geometry has been considered for the Cu60 pellets (cylindrical shape and 2.5 mm diameter), and therefore, eq 5 describes the evolution of solid conversion with time, for a given set of conditions (reacting gas concentration, temperature) included in the parameter  $\tau$  (see eq 4).  $\tau$  represents the time required to achieve complete conversion of the solid, but this time  $L$  represents the pellet radius and  $\rho_b$  the molar density of CuO in the pellet.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_{\text{red}})^{1/2} \quad (5)$$

Reaction time versus the right-hand term in eqs 3 and 5 was represented in order to prove the suitability of the proposed model (SCM model at particle level under kinetic control) to fit the experimental results. The case showed in Figure 14

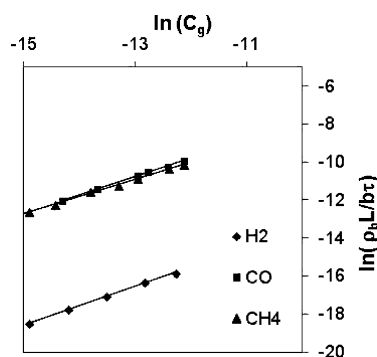


**Figure 14.** Representation of reaction time (s) versus solid reduction conversion according to eqs 3 and 5: (left) Cu60 particles, (right) Cu60 pellet, both reduced at 1023 K under 5 vol % CO in  $\text{N}_2$ .

corresponds to a reduction carried out at 1023 K in 5 vol % CO in  $\text{N}_2$ , for particles (left) and pellet (right). As it can be seen, the experimental data present a linear trend with constant slope and can be well-represented by eq 3 for the case of particles and eq 5 for the case of the pellet. From the slope of the curves  $\tau$  has been determined, being 120.9 s in the case of the particles and 531.7 s in the case of the pellet.

Once the model has been proved to represent the experimental results, the kinetic parameters  $n$  and  $k_{si}$  involved

in eq 4, have been determined for the experiments carried out with Cu60 particles. In first place, the reaction orders were determined from the slope of the logarithmic representation of  $(\rho_b L/b\tau)$  vs  $C_g$  plotted in Figure 15. They have been compiled



**Figure 15.** Representation of  $\ln(\rho_b L/b\tau)$  vs  $\ln(C_g)$  to determine the order of the CuO reduction reaction with  $H_2$ , CO, and  $CH_4$ , respectively.

**Table 2. Kinetic Parameters for the CuO Reduction Reaction with  $H_2$ , CO, and  $CH_4$**

| Cu60   | $H_2$ | CO   | $CH_4$ |
|--|-------|------|--------|
| $b$  | 1     | 1    | 4      |
| $n$  | 1     | 0.95 | 0.9    |
| $K_0$ ( $\text{mol}^{1-n} \text{cm}^{3n-2}/\text{s}$ ) | 417   | 90   | 6002   |
| $E_a$ (kJ/mol)   | 23.3  | 25.5 | 74.5   |

in Table 2 together with the rest of kinetic parameters for the reactions studied. The reaction orders determined in this work are close to 1 for the three gases (0.9 for  $CH_4$ , 0.95 for CO, and 1 for  $H_2$ ), and although reaction orders are slightly higher (especially for  $CH_4$  and  $H_2$ ) than those reported in the literature for oxygen carriers with a much lower Cu content,<sup>28,34</sup> these are in close agreement with results presented by different groups on the reduction kinetics of solids with high CuO content.<sup>27,33</sup>

The kinetic constants for the individual reactions have been determined from the effect that reduction temperature has on reaction rates (see Figure 9 for example), and they have been described according to Arrhenius expressions, where  $k_0$  is the pre-exponential factor and  $E_a$  is the activation energy of the reaction.

$$k_{si} = k_0 e^{(-E_a/RT)} \quad (6)$$

The activation energies determined for the reduction reactions with  $CH_4$ , CO, and  $H_2$  are in close agreement with values reported in the literature.<sup>26–28,33,34,37</sup> Figure 12 shows the experimental results and the model predictions on the effect of gas concentration on particles conversion curves. The predictions of the kinetic model are a good representation of the experimental results for the three gases, the wide range of concentrations tested, and at the temperatures of interest for the process.

To prove the intrinsic character of the kinetic parameters determined, they have been included in eq 4 but adapted to the pellet geometry. In this way, the combination of eqs 4 and 5 served to predict the evolution of the pellet conversion with

time as function of temperature and the partial pressure of the gas. The results predicted by the model represent fairly well the experimental data obtained in the TGA. Both experimental and model predictions are represented in Figure 13.

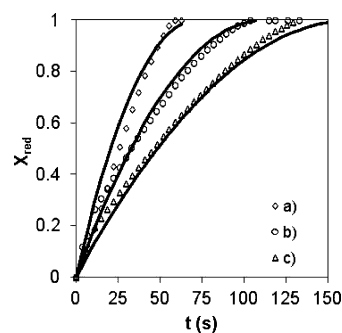
Finally, three series of reduction/oxidation tests with mixtures of CO and  $H_2$  were carried out with the Cu60 pellets in order to investigate the effect of the presence of both gases in reaction atmosphere. Table 3 includes the composition of the

**Table 3. Gas Composition for the Series of Tests Including Mixtures of CO +  $H_2$**

| vol % | $H_2$ | CO | $CO_2$ | $N_2$ | $\tau_{H_2}$ (s) | $\tau_{CO}$ (s) |
|-------|-------|----|--------|-------|------------------|-----------------|
| a     | 20    | 5  | 5      | 70    | 77               | 979             |
| b     | 5     | 15 | 30     | 50    | 328              | 169             |
| c     | 5     | 30 | 55     | 10    | 328              | 333             |

series (a, b, and c) and also includes the  $\tau$  associated to the individual gases.  $\tau$  has been calculated introducing the kinetic parameters  $k_0$  and  $E_a$  from Table 2, in eq 6 calculated at 1073 K, and including the  $k_{si}$  calculated together with gas composition and temperature in eq 4. For example, according to the gas composition in part a, 77 s are required to achieve complete conversion of the solid according only to the 20 vol %  $H_2$ ; on the other hand, 979 s would be necessary to achieve complete conversion of the particle in the presence of only 5 vol % CO. On view of the values of  $\tau$ , the gas composition in series a results in a faster reaction with  $H_2$  than CO, series b composition results in a faster reaction rate for CO, and finally, both gases react with similar rate for composition c.

Figure 16 shows the experimental results together with model predictions. To simulate the theoretical curve it has been



**Figure 16.** Experimental results (symbols) and model predictions (line) on pellet reduction conversion vs time for the gas compositions present in Table 3: reduction temperature 1073 K.

assumed that the reactivity of the pellet in the gas mixture is the sum of reactivities of each gas separately, as it has been proved by Abad et al.<sup>37</sup> In this case, the time to achieve complete conversion of the solid in the experiments with gas mixtures,  $\tau_{mix}$  was calculated according to eq 7 taking into account the  $\tau$  that would be necessary to achieve complete conversion of the solid in presence only of one of the gaseous species (compiled in Table 3).

$$\tau_{mix} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\tau_{H_2}} + \frac{1}{\tau_{CO}}\right)} \quad (7)$$

The assumption in eq 7, which considers that both reactions (reduction with  $H_2$  and CO) take place simultaneously and that

the reaction rate is “additive”, is correct as it can be seen in Figure 16. No matter which of both reactions is favored by kinetics, the conversion curve of the solid is represented by the sum of both contributions to the reaction.

## CONCLUSIONS

A Cu-based material with a 60 wt % Cu in the reduced material has been synthesized by repetitive impregnation of an inert alumina support. Textural analysis of the solids after the consecutive impregnations showed a dramatic decrease in BET solid surface area and in solid porosity. The EDX analysis showed that the Cu is well-distributed across the inert support and that there has been a progressive filling of the pore volume of the support. The effect that the final calcination temperature of the solid had on its structure was determined by XRD; this analysis revealed that calcination temperatures over 1148 K led to the formation of spinel species. The material has been successfully pelletized. The kinetic parameters for the reduction reactions of the Cu-based material with H<sub>2</sub>, CO, and CH<sub>4</sub> were determined, and a shrinking core model at particle level was successfully applied to fit the experimental data considering plate-like geometry for the powdered material and cylindrical geometry for the pellet particles. The kinetic parameters determined (in terms of reaction order and activation energy) are in close agreement with those reported in the literature. The effect of mixtures of CO and H<sub>2</sub> on reaction kinetics has been also evaluated, concluding that the presence of both species have an additive effect of reaction rate. From the point of view of process design future work has to be oriented to improve the characteristics of the pellet to increase the porosity of the pellet allowing for better diffusion of the gas to the interior of the pellet.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: gga@icb.csic.es.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors want to thank C. Escuer for the experimental work carried out in this work. The work presented in this paper has been partially funded by the project ENE2009-11353 and from CSIC 201280E017.

## REFERENCES

- (1) Metz, B.; Davidson, O.; de Coninck, H.; Loos, M.; Meyer, L. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*; Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2005; p 442.
- (2) Rostrup-Nielsen, J. R.; Sehested, J. Hydrogen and synthesis gas by steam and CO<sub>2</sub> reforming. *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 65–139.
- (3) Harrison, D. P. Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (17), 6486–6501.
- (4) Balasubramanian, B.; Lopez Ortiz, A.; Kaytakoglu, S.; Harrison, D. P. Hydrogen from methane in a single-step process. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54* (15–16), 3543–3552.
- (5) Lee, D. K.; Baek, I. H.; Yoon, W. L. Modeling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in situ CO<sub>2</sub> removal utilizing the CaO carbonation for H<sub>2</sub> production. *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 931–942.

- (6) Lopez Ortiz, A.; Harrison, D. P. Hydrogen Production Using Sorption-Enhanced Reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 5102–5109.

- (7) Martavaltzi, C. S.; Lemonidou, A. A. Hydrogen production via sorption enhanced reforming of methane. Development of a novel hybrid material reforming catalyst and CO<sub>2</sub> sorbent. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 4134–4140.

- (8) Ramkumar, S.; Phalak, N.; Fan, L. S. Calcium Looping Process (CLP) for Enhanced Steam Methane Reforming. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *51*, 1186–1192.

- (9) Yi, K. B.; Harrison, D. P. Low-Pressure Sorption-Enhanced Hydrogen Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 1665–1669.

- (10) Yoon, Y. I.; Baek, I. H.; Park, S. D. Enhancement of H<sub>2</sub> production by combination with CO<sub>2</sub> absorption in steam methane reforming in bench scale. *J. Ind. Eng. Chem.* **2007**, *13* (5), 842–849.

- (11) Stevens, J. F.; Krishnamurthy, B.; Atanassova, P.; Spilker, K. *Development of 50 kW Fuel Processor for Stationary Fuel Cell Applications*; Final Report; USDOE - Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (EE): Washington, D.C., 2007; DOE/GO/13102-1.

- (12) Kumar, R. V.; Lyon, R. K.; Cole, J. A. *Unmixed reforming: a novel autothermal cycling steam reforming process*; Kluwer Academic: Higham, MA USA, 2000.

- (13) Lyon, R. K. Method and apparatus for unmixed combustion as an alternative to fire. U.S. patent 5509362, Apr 23, 1996.

- (14) Abanades, J. C.; Murillo, R.; Fernández, J. R.; Grasa, G.; Martínez, I. New CO<sub>2</sub> capture process for hydrogen production combining Ca and Cu chemical loops. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (17), 6901–6904.

- (15) Fernández, J. R.; Abanades, J. C.; Murillo, R.; Grasa, G. Conceptual design of a hydrogen production process from natural gas with CO<sub>2</sub> capture using a Ca–Cu chemical loop. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2012**, *6* (0), 126–141.

- (16) Kierzkowska, A. M.; Müller, C. R. Development of calcium-based, copper-functionalised CO<sub>2</sub> sorbents to integrate chemical looping combustion into carbonate looping. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6061–6065.

- (17) Manovic, V.; Wu, Y.; He, I.; Anthony, E. J. Core-in-shell CaO/CuO-based composite for CO<sub>2</sub> capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 12384–12391.

- (18) Manovic, V.; Anthony, E. J. Integration of Calcium and Chemical Looping Combustion using Composite CaO/CuO-Based Materials. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 10750–10756.

- (19) Manovic, V.; Anthony, E. J. CaO-based pellets with oxygen carriers and catalyst. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 4846–4853.

- (20) Mattisson, T.; Järnäs, A.; Lyngfelt, A. Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen - application for chemical looping combustion. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 643–651.

- (21) Adánez, J.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Abad, A. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 371–377.

- (22) Cho, P.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* **2004**, *83*, 1215–25.

- (23) Chuang, S. Y.; Dennis, J. S.; Hayhurst, A. N.; Scott, S. A. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Combust. Flame* **2008**, *154*, 109–121.

- (24) Roux, S.; Bensakhria, A.; Antonini, G. Study and improvement of the regeneration of metallic oxides used as oxygen carriers for a new combustion process. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2006**, *4* (1), 38.

- (25) de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Adánez, J.; Gayán, P.; Abad, A.; Corbella, B. M.; Palacios, J. M. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* **2004**, *83* (13), 1749–1757.

- (26) Adánez, J.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L. F. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38* (2), 215–282.

(27) Chuang, S. Y.; Dennis, J. S.; Hayhurst, A. N.; Scott, S. A. Kinetics of the chemical looping oxidation of H<sub>2</sub> by a co-precipitated mixture of CuO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, *89*, 1511–1523.

(28) Abad, A.; Adánez, J.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P. Modeling of the chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen carrier. *Combust. Flame* **2010**, *157*, 602–6015.

(29) de Diego, L. F.; Gayán, P.; F., G.-L.; Celaya, J.; Abad, A.; Adánez, J. Impregnated CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion: Avoiding Fluidized Bed Agglomeration. *Energy Fuels* **2005**, *19*, 1850–1856.

(30) Yagi, D.; Kunii, D., Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. In *Fifth Symposium (International) on Combustion*; Reinhold: New York, 1955; pp 231–244.

(31) Gayán, P.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Adánez, J.; Abad, A.; Dueso, C. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* **2008**, *87*, 2641–2650.

(32) Luo, M. F.; Fang, P.; He, M.; Xie, Y. L. In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *239*, 243–248.

(33) Chuang, S. Y.; Dennis, J. S.; Hayhurst, A. N.; Scott, S. A. Kinetics of the chemical looping oxidation of CO by a co-precipitated mixture of CuO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 2633–2640.

(34) García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Adánez, J.; Abad, A.; Gayán, P. Reduction and Oxidation Kinetics of a Copper-Based Oxygen Carrier Prepared by Impregnation for Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (26), 8168–8177.

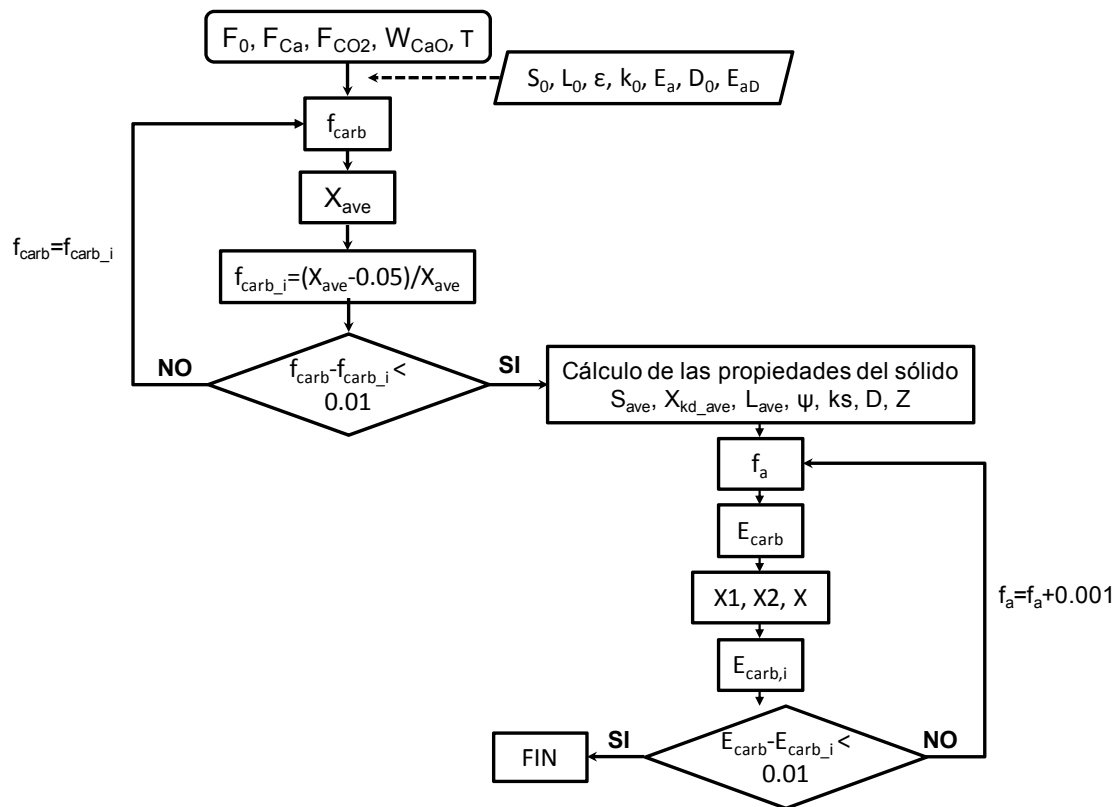
(35) García-Labiano, F.; Adánez, J.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Abad, A. Effect of pressure on the behavior of copper-, iron-, and nickel-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy Fuels* **2006**, *20* (1), 26–33.

(36) Noorman, A.; Gallucci, F.; van Sint Annaland, M.; Kuipers, J. A. M. A theoretical investigation of CLC in packed beds. Part 1: Particle model. *Chem. Eng. J.* **2011**, *167*, 297–307.

(37) Abad, A.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Adánez, J. Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based Oxygen Carriers Using Syngas (CO+H<sub>2</sub>) for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 1843–1853.

## Apéndice 1. Modelo de reactor de carbonatación

En la figura A1.1 se representa la secuencia de cálculo seguida para el cálculo de la conversión carbonatación ( $X$ ) y de la eficacia de captura de  $\text{CO}_2$  en el carbonatador ( $E_c$ ). En el código se denomina  $E_{\text{carb}}$  a dicha eficacia de captura de  $\text{CO}_2$  en el carbonatador.



**Figura A1.1.** Secuencia de cálculo de la conversión de carbonatación según el modelo de reactor propuesto

Como se ha comentado en la sección 3.2.1, se utilizó una adaptación del modelo cinético propuesto por Bathia y Perlmutter (Bhatia and Perlmutter, 1983) adaptado por Grasa y cols. para partículas de  $\text{CaO}$  que han sido sometidas a múltiples ciclos de carbonatación/calcinación (Grasa et al., 2009). Este modelo cinético contempla una primera etapa de reacción rápida controlada por la reacción química y una segunda etapa de reacción más lenta en la que predomina el control de la difusión del  $\text{CO}_2$  a través de la capa de  $\text{CaCO}_3$  formado. La forma de calcular  $X$  es análoga a la propuesta en modelo de calcinación descrito en la sección 3.2.3.2: se considera una fracción de sólidos  $f_a$ , que tienen



un tiempo de residencia inferior o igual a  $t_{K-D,ave}$  y cuya velocidad de reacción está controlada exclusivamente por la cinética, y el resto de los sólidos ( $1-f_a$ ) reaccionan en control cinético más difusional. Así pues, la conversión  $X$  vendrá dada por la suma de la conversión de los sólidos con un tiempo de residencia inferior a  $t_{K-D,ave}$  (denominada  $X1$  en el código en Visual Basic) y la conversión de los sólidos con un tiempo de residencia superior a  $t_{K-D,ave}$  ( $X2$  en el código en Visual Basic).  $X1$  y  $X2$  se calculan resolviendo las respectivas integrales, al igual que se explica en la *Publicación IV* correspondiente al modelo de calcinación. Una vez se conoce un valor para  $X$ , se recalcula un nuevo valor de  $E_{carb_i}$  que se compara con el valor inicial considerado de  $E_{carb}$  hasta que dos valores consecutivos de  $E_{carb}$  sean similares (se considera un error relativo de 0.001). Este procedimiento iterativo se repite para distintos valores de  $f_a$ , que toma un valor inicial de 0 y se va incrementando 0.001 en cada repetición del bucle.

A continuación en las siguientes páginas se recoge el código en lenguaje Visual Basic tal y como se introdujo en la herramienta de simulación 'User Unit Operation' en Aspen Hysys. En este código se introducen comentarios (texto en color verde) con el fin de que resulte más sencillo seguir la secuencia de cálculo. Como se puede apreciar el código tiene dos bloques. El primer bloque denominado *Initialize* sirve para definir las corrientes que van a estar activas en esta unidad y aquellas que no van a emplearse. El segundo bloque llamado *Execute* es el que recoge todo el procedimiento de cálculo de las propiedades de las corrientes de salida del carbonatador siguiendo la secuencia de cálculo de la figura A1.1.

```

Sub Initialize()
    ActiveObject.Feeds1Name = "gases caldera"
    ActiveObject.Products1Name = "gas limpio"
    ActiveObject.Feeds2Name = "solido in"
    ActiveObject.Feeds2Active=True
    ActiveObject.Products2Name = "solido out"
    ActiveObject.Products2Active =True
    ActiveObject.EnergyFeedsName = "Inactive Energy In"
    ActiveObject.EnergyFeedsActive = False
    ActiveObject.EnergyProductsName = "Qcarbonatador"
    ActiveObject.EnergyProductsActive = True
End Sub

Sub Execute()
On Error GoTo EarlyExit

'Se dimensiona la corriente 'gases caldera'.
    Dim gas_in As Object
    Set gas_in=ActiveObject.Feeds1.Item(0)
    If gas_in Is Nothing Then GoTo EarlyExit

'Se dimensiona la corriente 'reciclo'.
    Dim recicló As Object
    Set recicló=ActiveObject.Feeds2.Item(0)
    If recicló Is Nothing Then GoTo EarlyExit

'Se dimensiona la corriente 'gas limpio'.
    Dim gas_out As Object
    Set gas_out=ActiveObject.Products1.Item(0)
    If gas_out Is Nothing Then GoTo EarlyExit

'Se dimensiona la corriente 'sólido salida'.
    Dim solid_out As Object
    Set solid_out=ActiveObject.Products2.Item(0)
    If solid_out Is Nothing Then GoTo EarlyExit

'Se dimensiona la corriente de energía.
    Dim Qcarbonatador As Object
    Set Qcarbonator=ActiveObject.EnergyProducts.Item(0)
    If Qcarbonator Is Nothing Then GoTo EarlyExit

'Se encuentra la posición de cada compuesto en la lista de
componentes del Fluid Package empleado.
Dim theComps As Object
Set theComps=ActiveObject.Flowsheet.FluidPackage.Components
CO2Posn=theComps.index("CO2")
SO2Posn=theComps.index("SO2")
O2Posn=theComps.index("oxygen")
N2Posn=theComps.index("nitrogen")
H2OPosn=theComps.index("H2O")
CaOPosn=theComps.index("CaO*")
CaCO3Posn=theComps.index("CaCO3*")
CaSO4Posn=theComps.index("CaSO4*")
AshPosn=theComps.index("Ash*")
OMcalcinerPosn=theComps.index("OM calciner*")
OMboilerPosn=theComps.index("OM boiler*")

```

```

'Se crea un vector con las fracciones molares de la corriente
'gases caldera'.
Dim CMFgi As Variant
CMFgi=gas_in.ComponentMolarFractionValue
fCO2=CMFgi(CO2Posn) 'Fracción molar de CO2 a la entrada del
carbonatador
fSO2=CMFgi(SO2Posn)
fO2=CMFgi(O2Posn)
fH2O=CMFgi(H2OPosn)
fN2=CMFgi(N2Posn)

'Se toma la temperatura, flujo molar y presión de la corriente
'gases caldera'. HYSYS toma estas variables con unidades de °C,
kmol/s y kPa.
Tgi_celsius=gas_in.TemperatureValue
Tgi=Tgi_celsius+273 '(°K)
Fgi=gas_in.MolarFlowValue '(kmol/s)
Pg=gas_in.PressureValue '(kPa)

'Se crea un vector con los flujos molares de cada componente de
la corriente 'reciclo' para calcular el flujo molar de CaO,
CaSO4, cenizas y la fracción OM del combustible.
Dim CMFsi As Variant
CMFsi=reciclo.ComponentMolarFlowValue
fcao_rec=CMFsi(CaOPosn) '(kmol/s)
mfash=CMFsi(AshPosn) '(kmol/s)
mfOMcalciner=CMFsi(OMcalcinerPosn) '(kmol/s)
mfOMboiler=CMFsi(OMboilerPosn) '(kmol/s)
mfCaSO4_rec=CMFsi(CaSO4Posn) '(kmol/s)

'Se toma el valor de temperatura y flujo molar de la corriente
'reciclo'.
Tsi_celsius=reciclo.TemperatureValue
Tsi=Tsi_celsius+273 '(°K)
Fsi=reciclo.MolarFlowValue '(kmol/s)

'A continuación se crean las variables necesarias para los
parámetros que aparecen en el modelo del carbonatador.

'Propiedades del CaO.
d_CaO=3300 'kg/m3
PM_CaO=56 'kg/kmol

'Propiedades del CaCO3.
d_CaCO3=2740 'kg/m3
PM_CaCO3=100 'kg/kmol

'Cálculo de los volúmenes molares de CaO y CaCO3
'Se calculan como el inverso de la densidad molar expresada en
kmol/m3, que se calcula dividiendo la densidad másica por el
peso molecular
V_CaCO3=1/(d_CaCO3/PM_CaCO3) '(m3/kmol)

```

```

V_CaO=1/(d_CaO/PM_CaO)          '(m3/kmol)

'Temperatura de operación del carbonatador.
'Aunque a HYSIS habrá que dársela en °C, en las ecuaciones en
las que aparece T sus unidades son °K, por eso se trabaja con
923°K.
T=650+273 '(°K)

'Propiedades del gas efluente de la caldera (Gases caldera).
Fgas=Fgi '(kmol/s) Flujo molar del gas.
F_CO2=Fgas*fCO2 '(kmol/s) Flujo molar de CO2 que entra al
carbonatador.
d_fg=Pg/(8.314*T) '(kmol/m3) Densidad molar del gas que entra
al carbonatador. Se calcula a 650°C porque al ser un lecho
fluidizado el gas alcanzará la temperatura final de 650°C
prácticamente desde su entrada al reactor.
Q=Fgas*22.4*(T/273) '(m3/s) Caudal volumétrico entrada del
carbonatador.

'Se crean las variables F0 y FCaO necesarias en el modelo de
reactor con los flujos molares anteriores.
'El parámetro 0,1 es el ratio F0/FCO2 y se modificó en cada caso
según las condiciones de operación escogidas.
F0=0.1*F_CO2 '(kmol/s) Flujo molar de CaCO3 fresco que entra al
calcinador
FCa=fcao_rec'(kmol/s) Flujo molar de CaO que entra al
carbonatador proveniente del calcinador

'Inventario de CaO en el carbonatador. En cada caso se modificó
este dato según cual fueran las condiciones de operación
escogidas.
W_CaO=90000 '(kg)

'Tiempo de residencia del CaO en el carbonatador a partir del
inventario establecido
tau=W_CaO/(PM_CaO*FCa) '(s)

'Calculamos Xave empleando la expresión de Rodríguez et al.
(2010) que tiene en cuenta que la carbonatación no es completa
(fcarb distinto de 1) y la calcinación completa (fcalc=1)

fcarb=0.5
a1=0.1045
f1=0.9822
a2=0.7786
f2=0.7905
b=0.07709
fcarb_i=0

While Abs(fcarb-fcarb_i)>0.01

Xave=(a1*f1^2*F0)/(F0+FCa*fcarb*(1-
f1))+a2*f2^2*F0)/(F0+FCa*fcarb*(1-f2))+b

```

```

Xhipo=Xave-0.05 'Se asume una diferencia de 5 puntos
porcentuales entre Xave y Xcarb con el fin de calcular un valor
de fcarb que permita calcular Xave
fcarb_i=Xhipo/Xave
fcarb=fcarb_i

Wend

'En el cálculo de Xave se toma el ratio F0/FCO2 en referencia a
la caliza introducida únicamente para capturar el CO2, sin tener
en cuenta la caliza adicional introducida por el SO2.

'Superficie media máxima de reacción de las partículas de CaO
del sistema
Save=(Xave*d_CaO/PM_CaO)/(0.00000005*d_CaCO3/PM_CaCO3) '(m2/m3)
En el cálculo de Save hay que emplear el espesor máximo de la
capa de caCo3 formada sobre el CaO que es de 50nm.

Xkd_ave=Save*PM_CaO*0.000000038/(V_CaCO3*d_CaO)

'Calculamos cte_1 que es el término constante de la velocidad de
reacción en control cinético que multiplica a la concentración
media de CO2 en el reactor

'Características estructurales para la caliza empleada
S0=35000000 '(m2/m3) superficie inicial de reacción por unidad
de volumen
L0=26300000000000 '(m/m3) Longitud inicial total de poro por
unidad de volumen
Lave=L0*Xave 'Simplificación, se toma un valor de dpN/dp0=1 a
pesar de que este valor es cierto para partículas muy poco
cicladadas.
eps=0.46 'Porosidad
fi=4*3.14159*Lave*(1-eps)/(Save^2) 'parámetro estructural que
tiene en cuenta la estructura interna de la partícula
'Este parámetro tiene que calcularse a partir de Save y Lave
porque se tiene un sólido con unas características estructurales
medias, no con S0 y L0.

'Dependencia de la constante de velocidad de reacción
superficial con la temperatura
ks=0.00000529*Exp(-19200/(8.314*T)) 'm4/kmol.s

'La constante cte_1 es el término que multiplica a la
concentración media de CO2 en la ecuación de la velocidad de
carbonatación en la primera etapa de control cinético
cte_1=ks*Save*(1-Xkd_ave)*((1-fi*Log(1-Xkd_ave))^(1/2))/(1-eps)

'LA CTE_2 SE CALCULA DESPUÉS CUANDO SE TOMA UN PRIMER VALOR DE
ECARB PARA COMENZAR A ITERAR

'Calculamos la fracción de CO2 en el equilibrio
P=1 '(atm) Presión en el carbonatador
fe=(10^(7.079-8308/T))/P '(-) Expresión Barker 1973

'INICIO DEL PROCESO ITERATIVO

```

```

D=0.00000432*Exp(-163000/(8.314*T))      'm2/s Coeficiente de
difusión efectivo
Z=1+d_CaO*(V_CaCO3-V_CaO)/PM_CaO

'Se calcula la eficacia de carbonatación con el equilibrio y con
Xave para ver cuál es la menor ya que ésta marcará el límite de
Ecarb
Ecarb_eq=(fCO2-fe)/fCO2
Ecarb_max=FCa*Xave/F_CO2

If Ecarb_eq>Ecarb_max Then Ecarb_ref=Ecarb_max Else
Ecarb_ref=Ecarb_eq

'(1) Se toma un valor inicial de fa con el que comenzar a iterar
fa=0
Check=True
Do

Do While fa<1
fa=fa+0.001
X2=Xkd_ave

Do While X2<Xave
'X2=X2+0.01
Ecarb=0.005

C=d_fg*Ecarb/((fCO2*(fCO2-1))/((fCO2*fe-
fCO2)^2))*Log(((fCO2-fe)+(fCO2*fe-fCO2)*Ecarb)/(fCO2-fe))-
fCO2*Ecarb/(fCO2*fe-fCO2))

Dp=PM_CaO*D*C/d_CaO 'm2/s
beta=2*ks*d_CaO*(1-eps)/(PM_CaO*Dp*Save)

cte_2=ks*Save*(1-1*X2)*((1-fi*Log(1-1*X2))^(1/2))/((1-
eps)*(1+(beta*Z/fi)*((1-fi*Log(1-1*X2))^(1/2)-1)))

T1=F_CO2*PM_CaO/(d_fg*W_CaO*(fa*cte_1+(1-fa)*cte_2))

T2=(fCO2*(fCO2-1))/((fCO2*fe-fCO2)^2))*Log(((fCO2-
fe)+(fCO2*fe-fCO2)*Ecarb)/(fCO2-fe))-fCO2*Ecarb/(fCO2*fe-
fCO2)

G=T1*T2-1

While Ecarb<Ecarb_ref And G<0
Ecarb=Ecarb+0.001

'Al modificarse Ecarb, cambia tanto T1 como T2
C=d_fg*Ecarb/((fCO2*(fCO2-1))/((fCO2*fe-
fCO2)^2))*Log(((fCO2-fe)+(fCO2*fe-fCO2)*Ecarb)/(fCO2-fe))-
fCO2*Ecarb/(fCO2*fe-fCO2))

Dp=PM_CaO*D*C/d_CaO 'm2/s

beta=2*ks*d_CaO*(1-eps)/(PM_CaO*Dp*Save)

```

```

cte_2=ks*Save*(1-1*X2)*((1-fi*Log(1-
1*X2))^(1/2))/((1-eps)*(1+(beta*Z/fi)*((1-fi*Log(1-1*X2))^(1/2)-
1)))
T1=F_CO2*PM_CaO/(d_fg*W_CaO*(fa*cte_1+(1-fa)*cte_2))
T2=(fCO2*(fCO2-1)/((fCO2*fe-fCO2)^2))*Log(((fCO2-
fe)+(fCO2*fe-fCO2)*Ecarb)/(fCO2-fe))-fCO2*Ecarb/(fCO2*fe-fCO2)
G=T1*T2-1
If Abs(Ecarb-ecarb_eq)<0.001 Then
Check=False
Exit Do
End If
Wend
'(5) Calculamos la conversión en la primera etapa
X1=(cte_1*C/fa)*tau*(1-(1-fa)*(Log(1/(1-fa))+1))
'(6) Calculamos un nuevo valor de Ecarb con los balances de
materia globales
cte_2=ks*Save*(1-1*X2)*((1-fi*Log(1-1*X2))^(1/2))/((1-
eps)*(1+(beta*Z/fi)*((1-fi*Log(1-1*X2))^(1/2)-1)))
r2=cte_2*C
X2_ave=Xkd_ave+(r2*tau*(Log(1/(1-fa))+1))
Ecarb_i=FCa*(X1*fa+X2_ave*(1-fa))/F_CO2
If Abs(Ecarb-Ecarb_i)<0.01 Then
Check=False
Exit Do
End If
X2=X2+0.01
Loop
If Check=False Then Exit Do
Loop
Loop Until Check=False
If Abs(Ecarb-ecarb_eq)<0.001 Then
X=Ecarb_eq*F_CO2/FCa
Else
X=X1*fa+X2_ave*(1-fa)
End If
'Conocida la conversión de CaO en el carbonatador y la eficacia
de carbonatación, ya se puede calcular la composición de las
corrientes de salida

```

'Cálculo de la composición de la corriente de sólido a la salida  
(antes de purgar)

Dim CMFso As Variant

CMFso=solid\_out.ComponentMolarFlowValue

mfCaCO3=FCa\*X '(kmol/h) Flujo molar de CaCO3 que sale  
del carbonatador

mfCaSO4=Fgas\*fSO2+mfCaSO4\_rec '(kmol/h) El SO2 que entra  
reacciona en su totalidad con el CaO

mfCaO=(FCa-mfCaCO3-Fgas\*fSO2) '(kmol/h) Flujo molar de  
CaO que sale del carbonatador

Fso=mfCaCO3+mfCaO+mfCaSO4+mflash

CMFso(AshPosn)=mflash

CMFso(OMcalcinerPosn)=mfOMcalciner

CMFso(OMboilerPosn)=mfOMboiler

CMFso(CaCO3Posn)=mfCaCO3

CMFso(CaOPosn)=mfCaO

CMFso(CaSO4Posn)=mfCaSO4

solid\_out.ComponentMolarFlow.Calculate(CMFso)

solid\_out.MolarFlow.Calculate(Fso)

solid\_out.Pressure.Calculate(gas\_in.PressureValue)

solid\_out.Temperature.Calculate(650)

'Cálculo de la composición de la corriente de gas limpio

Dim CMFgo As Variant

CMFgo=gas\_in.ComponentMolarFlowValue

mfCO2=F\_CO2\*(1-Ecarb) '(kmol/h) Flujo molar de CO2 que abandona  
el carbonatador

mfSO2=0 '(kmol/h) Todo el SO2 ha reaccionado con el CaO

mfO2=Fgas\*fO2-(Fgas\*fSO2\*0.5)

CMFgo(CO2Posn)=mfCO2

CMFgo(SO2Posn)=mfSO2

CMFgo(O2Posn)=mfO2

'El resto de flujos molares permanecen iguales que a la entrada

Fgo=(Fgas-F\_CO2\*Ecarb-Fgas\*fSO2\*1.5) '(kmol/h) de gases  
limpios que abandonan el carbonatador

gas\_out.ComponentMolarFlow.Calculate(CMFgo)

gas\_out.MolarFlow.Calculate(Fgo)

gas\_out.Pressure.Calculate(gas\_in.PressureValue)

gas\_out.Temperature.Calculate(650)

'BALANCE DE ENERGÍA

'Entalpías de los compuestos a 25°C en kcal/kmol

HSO2=-70940\*4.184/64 'kJ/kg

HCO2=-94052\*4.184/44

HH2O=-57797.9\*4.184/18 'en fase gas



H<sub>CaO</sub>=-151700\*4.184/56  
H<sub>CaCO3</sub>=-289500\*4.184/100  
H<sub>ash</sub>=-203350\*4.184/60  
H<sub>CaSO4</sub>=-338730\*4.184/136

'Capacidades caloríficas a la temperatura de entrada T<sub>gi</sub> y T<sub>si</sub>

C<sub>pSO2gi</sub>=0.50338\*(T<sub>gi</sub>-298)+(3.464875e-4/2)\*(T<sub>gi</sub><sup>2</sup>-298<sup>2</sup>)-  
(5.42612e-8/3)\*(T<sub>gi</sub><sup>3</sup>-298<sup>3</sup>) 'kJ/kg  
C<sub>pCO2gi</sub>=0.98324\*(T<sub>gi</sub>-298)+(2.60549e-4/2)\*(T<sub>gi</sub><sup>2</sup>-  
298<sup>2</sup>)+(18590.27)\*(1/T<sub>gi</sub>-1/298) 'kJ/kg  
C<sub>pH2Ogi</sub>=1.9107\*(T<sub>gi</sub>-298)+(3.4867e-5/2)\*(T<sub>gi</sub><sup>2</sup>-298<sup>2</sup>)+(3.1147e-  
7/3)\*(T<sub>gi</sub><sup>3</sup>-298<sup>3</sup>) 'kJ/kg  
C<sub>pO2gi</sub>=1.0813\*(T<sub>gi</sub>-298)+(3.3733e-5/2)\*(T<sub>gi</sub><sup>2</sup>-  
298<sup>2</sup>)+(245417.75)\*(1/T<sub>gi</sub>-1/298) 'kJ/kg  
C<sub>pN2gi</sub>=0.97128\*(T<sub>gi</sub>-298)+(1.49428e-4/2)\*(T<sub>gi</sub><sup>2</sup>-298<sup>2</sup>) 'kJ/kg  
C<sub>pCaOsi</sub>=0.845198\*(T<sub>si</sub>-298)+(1.068e-4/2)\*(T<sub>si</sub><sup>2</sup>-298<sup>2</sup>) 'kJ/kg  
C<sub>pCaCO3si</sub>=0.926122\*(T<sub>si</sub>-298)+(3.14911e-4/2)\*(T<sub>si</sub><sup>2</sup>-298<sup>2</sup>) 'kJ/kg  
C<sub>pashsi</sub>=1.32088\*(T<sub>si</sub>-298) 'kJ/kg  
C<sub>pCaSO4si</sub>=0.554429\*(T<sub>si</sub>-298)+(6.86429e-4/2)\*(T<sub>si</sub><sup>2</sup>-298<sup>2</sup>) 'kJ/kg

'Entalpías a la entrada

H<sub>SO2gi</sub>=(H<sub>SO2</sub>+C<sub>pSO2gi</sub>)\*64\*F<sub>gas</sub>\*f<sub>SO2</sub> 'kJ/s  
H<sub>CO2gi</sub>=(H<sub>CO2</sub>+C<sub>pCO2gi</sub>)\*44\*F<sub>CO2</sub> 'kJ/s  
H<sub>H2Ogi</sub>=(H<sub>H2O</sub>+C<sub>pH2Ogi</sub>)\*18\*F<sub>gas</sub>\*f<sub>H2O</sub> 'kJ/s  
H<sub>N2gi</sub>=(C<sub>pN2gi</sub>)\*28\*F<sub>gas</sub>\*f<sub>N2</sub> 'kJ/s  
H<sub>O2gi</sub>=(C<sub>pO2gi</sub>)\*32\*F<sub>gas</sub>\*f<sub>O2</sub> 'kJ/s  
  
H<sub>CaOsi</sub>=(H<sub>CaO</sub>+C<sub>pCaOsi</sub>)\*56\*f<sub>cao\_rec</sub> 'kJ/s  
H<sub>ashsi</sub>=(H<sub>ash</sub>+C<sub>pashsi</sub>)\*60\*m<sub>fash</sub> 'kJ/s  
H<sub>CaSO4si</sub>=(H<sub>CaSO4</sub>+C<sub>pCaSO4si</sub>)\*136\*m<sub>fCaSO4\_rec</sub> 'kJ/s

H<sub>entrada</sub>=H<sub>SO2gi</sub>+H<sub>CO2gi</sub>+H<sub>H2Ogi</sub>+H<sub>N2gi</sub>+H<sub>O2gi</sub>+H<sub>CaOsi</sub>+H<sub>ashsi</sub>+H<sub>CaSO4si</sub>  
'kj/s

'Capacidades caloríficas a la temperatura de 650°C

T<sub>go</sub>=923  
T<sub>so</sub>=923

C<sub>pSO2go</sub>=0.50338\*(T<sub>go</sub>-298)+(3.464875e-4/2)\*(T<sub>go</sub><sup>2</sup>-298<sup>2</sup>)-  
(5.42612e-8/3)\*(T<sub>go</sub><sup>3</sup>-298<sup>3</sup>) 'kJ/kg  
C<sub>pCO2go</sub>=0.98324\*(T<sub>go</sub>-298)+(2.60549e-4/2)\*(T<sub>go</sub><sup>2</sup>-  
298<sup>2</sup>)+(18590.27)\*(1/T<sub>go</sub>-1/298) 'kJ/kg  
C<sub>pH2Ogo</sub>=1.9107\*(T<sub>go</sub>-298)+(3.4867e-5/2)\*(T<sub>go</sub><sup>2</sup>-298<sup>2</sup>)+(3.1147e-  
7/3)\*(T<sub>go</sub><sup>3</sup>-298<sup>3</sup>) 'kJ/kg  
C<sub>pO2go</sub>=1.0813\*(T<sub>go</sub>-298)+(3.3733e-5/2)\*(T<sub>go</sub><sup>2</sup>-  
298<sup>2</sup>)+(245417.75)\*(1/T<sub>go</sub>-1/298) 'kJ/kg  
C<sub>pN2go</sub>=0.97128\*(T<sub>go</sub>-298)+(1.49428e-4/2)\*(T<sub>go</sub><sup>2</sup>-298<sup>2</sup>) 'kJ/kg  
  
C<sub>pCaOso</sub>=0.845198\*(T<sub>so</sub>-298)+(1.068e-4/2)\*(T<sub>so</sub><sup>2</sup>-298<sup>2</sup>) 'kJ/kg  
C<sub>pCaCO3so</sub>=0.926122\*(T<sub>so</sub>-298)+(3.14911e-4/2)\*(T<sub>so</sub><sup>2</sup>-298<sup>2</sup>) 'kJ/kg  
C<sub>pashso</sub>=1.32088\*(T<sub>so</sub>-298)  
C<sub>pCaSO4so</sub>=0.554429\*(T<sub>so</sub>-298)+(6.86429e-4/2)\*(T<sub>so</sub><sup>2</sup>-298<sup>2</sup>) 'kJ/kg

'Entalpías a la entrada

H<sub>SO2go</sub>=(H<sub>SO2</sub>+C<sub>pSO2go</sub>)\*64\*m<sub>fSO2</sub> 'kJ/s  
H<sub>CO2go</sub>=(H<sub>CO2</sub>+C<sub>pCO2go</sub>)\*44\*m<sub>fCO2</sub> 'kJ/s

```

HH2Ogo=(HH2O+CpH2Ogo)*18*Fgas*fH2O           'kJ/s
HN2go=(CpN2go)*28*Fgas*fN2                   'kJ/s
HO2go=(CpO2go)*32*mfO2                       'kJ/s

HCaOso=(HCaO+CpCaOso)*56*mfCaO              'kJ/s
Hashso=(Hash+Cpashso)*60*mfash              'kJ/s
HCaSO4so=(HCaSO4+CpCaSO4so)*136*mfCaSO4    'kJ/s
HCaCO3so=(HCaCO3+CpCaCO3so)*100*mfCaCO3    'kJ/s

Hsalida=HSO2go+HCO2go+HH2Ogo+HN2go+HO2go+HCaOso+Hashso+HCaSO4so+
HCaCO3so                                       'kJ/s

Q=(-1)*(Hsalida-Hentrada)                     'kJ/s

Qcarbonator.HeatFlow.Calculate(Q)

ActiveObject.SolveComplete
    Exit Sub
    EarlyExit:

End Sub

```



## Apéndice 2. Índices de impacto de las revistas

El índice de impacto incluido en la relación de revistas del *Journal of Citation Reports* para las revistas científicas en las que se han publicado los artículos que componen esta Tesis Doctoral se recoge a continuación.

| Revista   | Factor impacto 2012 | Ranking 2012                   |
|---|---------------------|--------------------------------|
| AICHE Journal                                   | 2.493               | 24/133 Chemical Engineering    |
| International Journal of Greenhouse Gas Control | 3.944               | 4/42 Environmental Engineering |
| Energy & Fuels                                  | 2.853               | 16/133 Chemical Engineering    |
| Chemical Engineering Journal                    | 3.473               | 10/133 Chemical Engineering    |
| International Journal of Hydrogen Energy        | 3.548               | 38/135 Physical Chemistry      |
| Applied Energy                                  | 4.781               | 6/133 Chemical Engineering     |
| Industrial & Engineering Chemistry Research     | 2.206               | 30/133 Chemical Engineering    |



## Referencias

- Abanades, J.C., **2002**. The maximum capture efficiency of CO<sub>2</sub> using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO<sub>3</sub>. *Chemical Engineering Journal* 90, 303-306.
- Abanades, J.C., Alonso, M., Rodríguez, N., **2011**. Experimental validation of in situ CO<sub>2</sub> capture with CaO during the low temperature combustion of biomass in a fluidized bed reactor. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 512-520.
- Abanades, J.C., Alonso, M., Rodríguez, N., González, B., Grasa, G., Murillo, R., **2009**. Capturing CO<sub>2</sub> from combustion flue gases with a carbonation calcination loop. Experimental results and process development. *Energy Procedia* 1, 1147-1154.
- Abanades, J.C., Alvarez, D., **2003**. Conversion Limits in the Reaction of CO<sub>2</sub> with Lime. *Energy & Fuels* 17, 308-315.
- Abanades, J.C., Anthony, E.J., Lu, D.Y., Salvador, C., Alvarez, D., **2004a**. Capture of CO<sub>2</sub> from combustion gases in a fluidized bed of CaO. *AIChE Journal* 50, 1614-1622.
- Abanades, J.C., Anthony, E.J., Wang, J., Oakey, J.E., **2005**. Fluidized Bed Combustion Systems Integrating CO<sub>2</sub> Capture with CaO. *Environmental Science & Technology* 39, 2861-2866.
- Abanades, J.C., Arias, B., de Diego, M.E., Martínez, I., **2013**. System for CO<sub>2</sub> capture from a combustion flue gas using a CaO/CaCO<sub>3</sub> chemical loop.
- Abanades, J.C., Grasa, G., Alonso, M., Rodríguez, N., Anthony, E.J., Romeo, L.M., **2007**. Cost structure of a postcombustion CO<sub>2</sub> capture system using CaO. *Environmental Science and Technology* 41, 5523-5527.
- Abanades, J.C., Murillo, R., **2009**. Method for recovering CO<sub>2</sub> by means of CaO and the exothermic reduction of a solid, WO/2011/033156 ed.
- Abanades, J.C., Murillo, R., Fernandez, J.R., Grasa, G., Martínez, I., **2010**. New CO<sub>2</sub> capture process for hydrogen production combining Ca and Cu chemical loops. *Environmental Science and Technology* 44, 6901-6904.
- Abanades, J.C., Rubin, E.S., Anthony, E.J., **2004b**. Sorbent cost and performance in CO<sub>2</sub> capture systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43, 3462-3466.
- Adanez, J., Abad, A., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., de Diego, L.F., **2012**. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* 38, 215-282.
- Alonso, M., Rodríguez, N., González, B., Grasa, G., Murillo, R., Abanades, J.C., **2010**. Carbon dioxide capture from combustion flue gases with a calcium oxide chemical loop. Experimental results and process development. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 167-173.
- Alonso, M., Rodríguez, N., Grasa, G., Abanades, J.C., **2009**. Modelling of a fluidized bed carbonator reactor to capture CO<sub>2</sub> from a combustion flue gas. *Chemical Engineering Science* 64, 883-891.
- Alvarez, D., Abanades, J.C., **2005a**. Determination of the Critical Product Layer Thickness in the Reaction of CaO with CO<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 5608-5615.
- Alvarez, D., Abanades, J.C., **2005b**. Pore-size and shape effects on the recarbonation performance of calcium oxide submitted to repeated calcination/recarbonation cycles. *Energy and Fuels* 19, 270-278.
- Amrollahi, Z., Ystad, P.A.M., Ertesvåg, I.S., Bolland, O., **2012**. Optimized process configurations of post-combustion CO<sub>2</sub> capture for natural-gas-fired power plant – Power plant efficiency analysis. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 8, 1-11.
- Arias, B., Diego, M.E., Abanades, J.C., Lorenzo, M., Diaz, L., Martínez, D., Alvarez, J., Sánchez-Biezma, A., **2013**. Demonstration of steady state CO<sub>2</sub> capture in a 1.7 MW<sub>th</sub> calcium looping pilot. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 18, 237-245.
- Arias, B., Grasa, G.S., Alonso, M., Abanades, J.C., **2012**. Post-combustion calcium looping process with a highly stable sorbent activity by recarbonation. *Energy & Environmental Science* 5, 7353-7359.
- Aroonwilas, A., Veawab, A., **2007**. Integration of CO<sub>2</sub> capture unit using single- and blended- amines into supercritical coal-fired power plants: Implications for emission and energy management. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1, 143-150.

- Arstad, B., Prostack, J., Blom, R., **2012**. Continuous hydrogen production by sorption enhanced steam methane reforming (SE-SMR) in a circulating fluidized bed reactor: Sorbent to catalyst ratio dependencies. *Chemical Engineering Journal* 189–190, 413-421.
- Balasubramanian, B., Lopez Ortiz, A., Kaytakoglu, S., Harrison, D.P., **1999**. Hydrogen from methane in a single-step process. *Chemical Engineering Science* 54, 3543-3552.
- Ball, R., Sceats, M.G., **2010**. Separation of carbon dioxide from flue emissions using Endex principles. *Fuel* 89, 2750-2759.
- Barker, R., **1973**. The reversibility of the reaction  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ . *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 23, 733-742.
- Battersby, S., Smart, S., Ladewig, B., Liu, S., Duke, M.C., Rudolph, V., Costa, J.C.D.d., **2009**. Hydrothermal stability of cobalt silica membranes in a water gas shift membrane reactor. *Separation and Purification Technology* 66, 299-305.
- Berstad, D., Anantharaman, R., Jordal, K., **2012**. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture from a natural gas combined cycle by CaO/CaCO<sub>3</sub> looping. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 11, 25-33.
- Bhatia, S.K., Perlmutter, D.D., **1983**. Effect of the product layer on the kinetics of the CO<sub>2</sub>-lime reaction. *AIChE Journal* 29, 79-86.
- Blamey, J., Anthony, E.J., Wang, J., Fennell, P.S., **2010**. The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture. *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 260-279.
- Bolland, O., Undrum, H., **2003**. A novel methodology for comparing CO<sub>2</sub> capture options for natural gas-fired combined cycle plants. *Advances in Environmental Research* 7, 901-911.
- Borgwardt, R.H., **1985**. Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles. *AIChE Journal* 31, 103-111.
- Bressan, L., Davis, C., **2013**. Driving down costs in hydrogen production. *Processing Shale Feedstocks*, 23-27.
- Broda, M., Müller, C.R., **2012**. Synthesis of Highly Efficient, Ca-Based, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized, Carbon Gel-Templated CO<sub>2</sub> Sorbents. *Advanced Materials* 24, 3059-3064.
- Brunetti, A., Barbieri, G., Drioli, E., Granato, T., Lee, K.H., **2007a**. A porous stainless steel supported silica membrane for WGS reaction in a catalytic membrane reactor. *Chemical Engineering Science* 62, 5621-5626.
- Brunetti, A., Barbieri, G., Drioli, E., Lee, K.H., Sea, B., Lee, D.W., **2007b**. WGS reaction in a membrane reactor using a porous stainless steel supported silica membrane. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46, 119-126.
- Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., Drioli, E., **2010**. Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation. *Journal of Membrane Science* 359, 115-125.
- Casero, P., Peña, F.G., Coca, P., Trujillo, J., **2014**. ELCOGAS 14 MW<sub>th</sub> pre-combustion carbon dioxide capture pilot. Technical & economical achievements. *Fuel* 116, 804-811.
- Curran, G.P., Fink, C.E., Gorin, E., **1967**. CO<sub>2</sub> Acceptor Gasification Process. Studies of Acceptor Properties, Fuel Gasification. American Chemical Society, pp. 141-165.
- Chamberlain, J.R., Perez Ros, C., **2011**. Capture of CO<sub>2</sub> during low temperature biomass combustion in a fluidized bed using CaO. A new larger scale experimental facility, International Conference on Coal Science & Technology, Oviedo, Spain.
- Charitos, A., Hawthorne, C., Bidwe, A.R., Sivalingam, S., Schuster, A., Spliethoff, H., Scheffknecht, G., **2010**. Parametric investigation of the calcium looping process for CO<sub>2</sub> capture in a 10 kW<sub>th</sub> dual fluidized bed. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 776-784.
- Charitos, A., Rodríguez, N., Hawthorne, C., Alonso, M., Zieba, M., Arias, B., Kopanakis, G., Scheffknecht, G., Abanades, J.C., **2011**. Experimental validation of the calcium looping CO<sub>2</sub> capture process with two circulating fluidized bed carbonator reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50, 9685-9695.
- Chen, Z., Po, F., Grace, J.R., Jim Lim, C., Elnashaie, S., Mahecha-Botero, A., Rakib, M., Shirasaki, Y., Yasuda, I., **2008**. Sorbent-enhanced/membrane-assisted steam-methane reforming. *Chemical Engineering Science* 63, 170-182.
- Chen, Z., Prasad, P., Yan, Y., Elnashaie, S., **2003a**. Simulation for steam reforming of natural gas with oxygen input in a novel membrane reformer. *Fuel Processing Technology* 83, 235-252.
- Chen, Z., Song, H.S., Portillo, M., Lim, C.J., Grace, J.R., Anthony, E.J., **2009**. Long-Term Calcination/Carbonation Cycling and Thermal Pretreatment for CO<sub>2</sub> Capture by Limestone and Dolomite. *Energy & Fuels* 23, 1437-1444.

- Chen, Z., Yan, Y., Elnashaie, S.S.E.H., **2003b**. Novel circulating fast fluidized-bed membrane reformer for efficient production of hydrogen from steam reforming of methane. *Chemical Engineering Science* 58, 4335-4349.
- Chiesa, P., Lozza, G., Mazzocchi, L., **2005**. Using Hydrogen as Gas Turbine Fuel. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 127, 73-80.
- Chiesa, P., Romano, M.C., Kreutz, T.G., **2013a**. Use of membranes in systems for electric energy and hydrogen production from fossil fuels, in: Basile, A. (Ed.), Handbook of membrane reactors. Woodhead Publishing Limited.
- Chiesa, P., Romano, M.C., Spallina, V., Turi, D.M., Mancuso, L., **2013b**. Efficient low CO<sub>2</sub> emissions power generation by mixed conducting membranes. *Energy Procedia* 37, 905-913.
- Choudhary, V.R., Mayadevi, S., Singh, A.P., **1995**. Sorption isotherms of methane, ethane, ethene and carbon dioxide on NaX, NaY and Na-mordenite zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91, 2935-2944.
- Chuang, S.Y., Dennis, J.S., Hayhurst, A.N., Scott, S.A., **2008**. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Combustion and Flame* 154, 109-121.
- Darde, A., Prabhakar, R., Tranier, J.-P., Perrin, N., **2009**. Air separation and flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems. *Energy Procedia* 1, 527-534.
- Davison, J., **2007**. Performance and costs of power plants with capture and storage of CO<sub>2</sub>. *Energy* 32, 1163-1176.
- de Diego, L.F., García-Labiano, F., Adánez, J., Gayán, P., Abad, A., Corbella, B.M., María Palacios, J., **2004**. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* 83, 1749-1757.
- Dennis, J.S., Hayhurst, A.N., **1987**. The effect of CO<sub>2</sub> on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidised beds. *Chemical Engineering Science* 42, 2361-2372.
- Dieter, H., Hawthorne, C., Zieba, M., Scheffknecht, G., **2013**. Progress in Calcium Looping Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture: Successful Pilot Scale Demonstration. *Energy Procedia* 37, 48-56.
- Ding, Y., Alpay, E., **2000**. Adsorption-enhanced steam-methane reforming. *Chemical Engineering Science* 55, 3929-3940.
- Dybkjaer, I., **1995**. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas — an overview of available processes. *Fuel Processing Technology* 42, 85-107.
- EIA, **2013**. International Energy Outlook. U.S. Energy Information Administration (EIA).
- Epple, B., **2008**. Method and arrangement for separation of CO<sub>2</sub> from combustion flue gas, US 20100086456A1 ed, US 20100086456A1.
- Fang, F., Li, Z.-s., Cai, N.-s., **2009a**. Continuous CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gases Using a Dual Fluidized Bed Reactor with Calcium-Based Sorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 11140-11147.
- Fang, F., Li, Z.-S., Cai, N.-S., **2009b**. Experiment and Modeling of CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gases at High Temperature in a Fluidized Bed Reactor with Ca-Based Sorbents. *Energy & Fuels* 23, 207-216.
- Fauth, D.J., Frommell, E.A., Hoffman, J.S., Reasbeck, R.P., Pennline, H.W., **2005**. Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Fuel Processing Technology* 86, 1503-1521.
- Fayyaz, B., Harale, A., Park, B.-G., Liu, P.K.T., Sahimi, M., Tsotsis, T.T., **2005**. Design Aspects of Hybrid Adsorbent-Membrane Reactors for Hydrogen Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 9398-9408.
- Fernández, J.R., Abanades, J.C., Grasa, G., **2012a**. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming—Part II: Simulation within a novel Ca/Cu chemical loop process for hydrogen production. *Chemical Engineering Science* 84, 12-20.
- Fernandez, J.R., Abanades, J.C., Murillo, R., **2014**. Modeling of Cu oxidation in an adiabatic fixed-bed reactor with N<sub>2</sub> recycling. *Applied Energy* 113, 1945-1951.
- Fernández, J.R., Abanades, J.C., Murillo, R., **2012b**. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming in an adiabatic fixed bed reactor. *Chemical Engineering Science* 84, 1-11.
- Fernández, J.R., Abanades, J.C., Murillo, R., Grasa, G., **2012c**. Conceptual design of a hydrogen production process from natural gas with CO<sub>2</sub> capture using a Ca-Cu chemical loop. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 6, 126-141.



- Fink, C.E., Curran, G.P., Sudbury, J.D., **1974**. CO<sub>2</sub> acceptor process pilot plant-1974 Rapid City, South Dakota, Sixth Synthetic Pipeline Gas Symposium, Chicago, Illinois, pp. 1-19.
- Franco, F., Anantharaman, R., Bolland, O., Booth, N., van Dorst, E., Ekstrom, C., Sanchez-Fernades, E., Macchi, A., Manzolini, G., Nikolic, D., Pfeffer, A., Prins, M., Rezvani, S., Robinson, L., **2011**. European best practice guidelines for assesment of CO<sub>2</sub> capture technologies.
- Fuerstenau, M.C., Shen, C.M., Palmer, B.R., **1981**. Liquidus temperatures in the calcium carbonate-calcium hydroxide-calcium oxide and calcium carbonate-calcium sulfate-calcium sulfide ternary systems. 1. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 20, 441-443.
- Gallagher, P.K., Johnson Jr, D.W., **1973**. The effects of sample size and heating rate on the kinetics of the thermal decomposition of CaCO<sub>3</sub>. *Thermochimica Acta* 6, 67-83.
- Galloy, A., Ströhle, J., Epple, B., **2011**. Design and operation of a 1 MW<sub>th</sub> carbonate and chemical looping CCS test rig. *VGB PowerTech* 91, 64-68.
- Galloy, A., Ströhle, J., Epple, B., **2012**. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture experiments in a 1 MW<sub>th</sub> carbonate looping pilot. *VGB PowerTech* 92, 33-37.
- García-Calvo, E., Arranz, M.A., Letón, P., **1990**. Effects of impurities in the kinetics of calcite decomposition. *Thermochimica Acta* 170, 7-11.
- García-Labiano, F., Abad, A., de Diego, L.F., Gayán, P., Adánez, J., **2002**. Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO<sub>2</sub> concentrations. *Chemical Engineering Science* 57, 2381-2393.
- Giessler, S., Jordan, L., Diniz da Costa, J., Lu, G.Q.M., **2003**. Performance of hydrophobic and hydrophilic silica membrane reactors for the water gas shift reaction. *Separation and Purification Technology* 32, 255-264.
- González, B., Alonso, M., Abanades, J.C., **2010**. Sorbent attrition in a carbonation/calcination pilot plant for capturing CO<sub>2</sub> from flue gases. *Fuel* 89, 2918-2924.
- González, B., Grasa, G., Alonso, M., Abanades, J.C., **2008**. Modeling of the Deactivation of CaO in a Carbonate Loop at High Temperatures of Calcination. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 9256-9262.
- Grasa, G., Murillo, R., Alonso, M., Abanades, J.C., **2009**. Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction. *AIChE Journal* 55, 1246-1255.
- Grasa, G.S., Abanades, J.C., **2006**. CO<sub>2</sub> capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 8846-8851.
- Grasa, G.S., Abanades, J.C., **2007**. Narrow fluidised beds arranged to exchange heat between a combustion chamber and a sorbent regenerator. *Chemical Engineering Science* 62, 619-626.
- Grasa, G.S., Alonso, M., Abanades, J.C., **2008**. Sulfation of CaO particles in a carbonation/calcination loop to capture CO<sub>2</sub>. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47, 1630-1635.
- Hamers, H.P., Gallucci, F., Cobden, P.D., Kimball, E., van Sint Annaland, M., **2013**. A novel reactor configuration for packed bed chemical-looping combustion of syngas. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 16, 1-12.
- Han, C., Harrison, D.P., **1994**. Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen. *Chemical Engineering Science* 49, 5875-5883.
- Harrison, D.P., **2008**. Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 6486-6501.
- Hassanzadeh, A., Abbasian, J., **2010**. Regenerable MgO-based sorbents for high-temperature CO<sub>2</sub> removal from syngas: 1. Sorbent development, evaluation, and reaction modeling. *Fuel* 89, 1287-1297.
- Hawthorne, C., Dieter, H., Bidwe, A., Schuster, A., Scheffknecht, G., Unterberger, S., Käß, M., **2011**. CO<sub>2</sub> capture with CaO in a 200 kW<sub>th</sub> dual fluidized bed pilot plant. *Energy Procedia* 4, 441-448.
- Hawthorne, C., Trossmann, M., Galindo Cifre, P., Schuster, A., Scheffknecht, G., **2009**. Simulation of the carbonate looping power cycle. *Energy Procedia* 1, 1387-1394.
- Huften, J.R., Mayorga, S., Sircar, S., **1999**. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production. *AIChE Journal* 45, 248-256.

- Hughes, R.W., Lu, D.Y., Anthony, E.J., Macchi, A., **2005**. Design, process simulation and construction of an atmospheric dual fluidized bed combustion system for in situ CO<sub>2</sub> capture using high-temperature sorbents. *Fuel Processing Technology* 86, 1523-1531.
- IEA, **2008**. Energy Technology Analysis. CO<sub>2</sub> Capture and Storage - A key carbon abatement option.
- IEA, **2009**. World Energy Outlook 2009. International Energy Agency.
- IEA, **2012a**. Energy Technology Perspectives 2012. Pathways to a Clean Energy System.
- IEA, **2012b**. World Energy Outlook 2012. International Energy Agency.
- IEA, **2013a**. Redrawing the Energy-Climate Map. World Energy Outlook Special Report.
- IEA, **2013b**. Technology Roadmap Carbon Capture and Storage.
- IPCC, **2005**. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H.C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.
- IPCC, **2007**. Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, in: B. Metz, O.R.D., P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (Ed.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- IPCC, **2013**. Summary for Policymakers. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [T.F. Stocker, D. Qin, G.K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jansen, D., Dijkstra, J.W., van den Brink, R.W., Peters, T.A., Stange, M., Bredesen, R., Goldbach, A., Xu, H.Y., Gottschalk, A., Doukelis, A., **2009**. Hydrogen membrane reactors for CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia* 1, 253-260.
- Johansson, A., Johnsson, F., Leckner, B., **2007**. Solids back-mixing in CFB boilers. *Chemical Engineering Science* 62, 561-573.
- Johnsen, K., Grace, J.R., Elnashaie, S.S.E.H., Kolbeinsen, L., Eriksen, D., **2006a**. Modeling of Sorption-Enhanced Steam Reforming in a Dual Fluidized Bubbling Bed Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 4133-4144.
- Johnsen, K., Ryu, H.J., Grace, J.R., Lim, C.J., **2006b**. Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as -acceptor. *Chemical Engineering Science* 61, 1195-1202.
- Jordal, K., Bredesen, R., Kvamsdal, H.M., Bolland, O., **2004**. Integration of H<sub>2</sub>-separating membrane technology in gas turbine processes for CO<sub>2</sub> capture. *Energy* 29, 1269-1278.
- Junk, M., Reitz, M., Ströhle, J., Eppele, B., **2013**. Thermodynamic Evaluation and Cold Flow Model Testing of an Indirectly Heated Carbonate Looping Process. *Chemical Engineering & Technology* 36, 1479-1487.
- Karimi, M., Hillestad, M., Svendsen, H.F., **2012**. Natural Gas Combined Cycle Power Plant Integrated to Capture Plant. *Energy & Fuels* 26, 1805-1813.
- Kato, M., Essaki, K., Yoshikawa, S., Nakagawa, K., Uemoto, H., **2002a**. Novel CO<sub>2</sub> absorbents using Lithium containing oxides, 6th Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Kyoto, Japan.
- Kato, M., Yoshikawa, S., Nakagawa, K., **2002b**. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. *Journal of Materials Science Letters* 21, 485-487.
- Kohl, A.L., Nielsen, R.B., **1997**. Gas Purification (Fifth edition). Gulf Publishing Company.
- KOPECS.
- Koppatz, S., Pfeifer, C., Rauch, R., Hofbauer, H., Marquard-Moellenstedt, T., Specht, M., **2009**. H<sub>2</sub> rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO<sub>2</sub> absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input. *Fuel Processing Technology* 90, 914-921.
- Kremer, J., Galloy, A., Ströhle, J., Eppele, B., **2013**. Continuous CO<sub>2</sub> Capture in a 1-MW<sub>th</sub> Carbonate Looping Pilot Plant. *Chemical Engineering and Technology* 36, 1518-1524.

- Kvamsdal, H.M., Andersen, T., Bolland, O., **2000**. Natural gas fired power plants with CO<sub>2</sub>-capture-process integration for high fuel-to-electricity conversion efficiency, *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier, pp. 331-336.
- Lee, D.K., Baek, I.H., Yoon, W.L., **2004**. Modeling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in situ CO<sub>2</sub> removal utilizing the CaO carbonation for H<sub>2</sub> production. *Chemical Engineering Science* 59, 931-942.
- Li, Z.-s., Cai, N.-s., **2007**. Modeling of Multiple Cycles for Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming and Sorbent Regeneration in Fixed Bed Reactor. *Energy & Fuels* 21, 2909-2918.
- Li, Z.-s., Cai, N.-s., Huang, Y.-y., Han, H.-j., **2005**. Synthesis, Experimental Studies, and Analysis of a New Calcium-Based Carbon Dioxide Absorbent. *Energy & Fuels* 19, 1447-1452.
- Li, Z.-s., Cai, N.-s., Yang, J.-b., **2006**. Continuous Production of Hydrogen from Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming in Two Parallel Fixed-Bed Reactors Operated in a Cyclic Manner. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 8788-8793.
- Lin, S.-Y., Suzuki, Y., Hatano, H., Harada, M., **2002**. Developing an innovative method, HyPr-RING, to produce hydrogen from hydrocarbons. *Energy Conversion and Management* 43, 1283-1290.
- López-Ortiz, A., Rivera, N.G.P., Rojas, A.R., Gutierrez, D.L., **2004**. Novel carbon dioxide solid acceptors using sodium containing oxides. *Separation Science and Technology* 39, 3559-3572.
- Lopez Ortiz, A., Harrison, D.P., **2001**. Hydrogen Production Using Sorption-Enhanced Reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, 5102-5109.
- Lozza, G., Chiesa, P., **2002a**. Natural Gas Decarbonization to Reduce CO<sub>2</sub> Emission From Combined Cycles---Part I: Partial Oxidation. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 124, 82-88.
- Lozza, G., Chiesa, P., **2002b**. Natural gas decarbonization to reduce CO<sub>2</sub> emission from combined cycles - Part II: Steam-methane reforming. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 124, 89-95.
- Lu, D.Y., Hughes, R.W., Anthony, E.J., **2008**. Ca-based sorbent looping combustion for CO<sub>2</sub> capture in pilot-scale dual fluidized beds. *Fuel Processing Technology* 89, 1386-1395.
- Manzolini, G., Macchi, E., Binotti, M., Gazzani, M., **2011**. Integration of SEWGS for carbon capture in natural gas combined cycle. Part A: Thermodynamic performances. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 200-213.
- Martavaltzi, C.S., Lemonidou, A.A., **2008**. Parametric Study of the CaO–Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> Synthesis with Respect to High CO<sub>2</sub> Sorption Capacity and Stability on Multicycle Operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 9537-9543.
- Martínez, A., Lara, Y., Lisbona, P., Romeo, L.M., **2012**. Energy penalty reduction in the calcium looping cycle. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 7, 74-81.
- Martínez, A., Lara, Y., Lisbona, P., Romeo, L.M., **2013**. Operation of a Cyclonic Preheater in the Ca-Looping for CO<sub>2</sub> Capture. *Environmental Science & Technology* 47, 11335-11341.
- Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Carlos Abanades, J., **2011**. Integration of a Ca looping system for CO<sub>2</sub> capture in existing power plants. *AIChE Journal* 57, 2599-2607.
- Meerman, J.C., Hamborg, E.S., van Keulen, T., Ramírez, A., Turkenburg, W.C., Faaij, A.P.C., **2012**. Techno-economic assessment of CO<sub>2</sub> capture at steam methane reforming facilities using commercially available technology. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 9, 160-171.
- Meyer, J., Mastin, J., Bjørnebole, T.-K., Ryberg, T., Eldrup, N., **2011**. Techno-economical study of the Zero Emission Gas power concept. *Energy Procedia* 4, 1949-1956.
- Na, B.-K., Koo, K.-K., Eum, H.-M., Lee, H., Song, H., **2001**. CO<sub>2</sub> recovery from flue gas by PSA process using activated carbon. *Korean Journal of Chemical Engineering* 18, 220-227.
- Noorman, S., van Sint Annaland, M., Kuipers, **2007**. Packed Bed Reactor Technology for Chemical-Looping Combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 4212-4220.
- Noorman, S., van Sint Annaland, M., Kuipers, J.A.M., **2010**. Experimental validation of packed bed chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science* 65, 92-97.
- Nord, L.O., Anantharaman, R., Bolland, O., **2009**. Design and off-design analyses of a pre-combustion CO<sub>2</sub> capture process in a natural gas combined cycle power plant. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 385-392.
- Nord, L.O., Bolland, O., **2011**. HRSG Design for Integrated Reforming Combined Cycle With CO<sub>2</sub> Capture. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 133, 011702.

- Ochoa-Fernandez, E., Haugen, G., Zhao, T., Ronning, M., Aartun, I., Borresen, B., Rytter, E., Ronnekleiv, M., Chen, D., **2007**. Process design simulation of H<sub>2</sub> production by sorption enhanced steam methane reforming: evaluation of potential CO<sub>2</sub> acceptors. *Green Chemistry* 9, 654-662.
- Ohashi, T., Nakagawa, K., Kato, M., Yoshikawa, S., Essaki, K., **2000**. High Temperature CO<sub>2</sub> Removal Technique Using Novel Solid Chemical Absorbent, 5th Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Cairns, Australia.
- Paterson, N., Elphick, S., Dugwell, D.R., Kandiyoti, R., **2001**. Calcium-Based Liquid Phase Formation in Pressurized Gasifier Environments. *Energy & Fuels* 15, 894-902.
- Pfeifer, C., Puchner, B., Hofbauer, H., **2007**. In-situ CO<sub>2</sub>-absorption in a dual fluidized bed biomass steam gasifier to produce a hydrogen rich syngas. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 5.
- Pfeifer, C., Puchner, B., Hofbauer, H., **2009**. Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Science* 64, 5073-5083.
- Qin, C., Liu, W., An, H., Yin, J., Feng, B., **2012**. Fabrication of CaO-Based Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture by a Mixing Method. *Environmental Science & Technology* 46, 1932-1939.
- Rao, A.B., Rubin, E.S., **2002**. A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. *Environmental Science & Technology* 36, 4467-4475.
- Rao, T.R., Gunn, D.J., Bowen, J.H., **1989**. Kinetics of calcium carbonate decomposition. *Chemical Engineering Research and Design* 67, 38-47.
- Reijers, H.T.J., Valster-Schiermeier, S.E.A., Cobden, P.D., Van Den Brink, R.W., **2006**. Hydrotalcite as CO<sub>2</sub> sorbent for sorption-enhanced steam reforming of methane. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 2522-2530.
- Rodríguez, N., Alonso, M., Abanades, J.C., **2010**. Average activity of CaO particles in a calcium looping system. *Chemical Engineering Journal* 156, 388-394.
- Rodríguez, N., Alonso, M., Abanades, J.C., **2011**. Experimental investigation of a circulating fluidized-bed reactor to capture CO<sub>2</sub> with CaO. *AIChE Journal* 57, 1356-1366.
- Rodríguez, N., Alonso, M., Grasa, G., Abanades, J.C., **2008**. Heat requirements in a calciner of CaCO<sub>3</sub> integrated in a CO<sub>2</sub> capture system using CaO. *Chemical Engineering Journal* 138, 148-154.
- Romano, M., **2009**. Coal-fired power plant with calcium oxide carbonation for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia* 1, 1099-1106.
- Romano, M.C., Cassotti, E.N., Chiesa, P., Meyer, J., Mastin, J., **2011**. Application of the Sorption Enhanced-Steam Reforming process in combined cycle-based power plants. *Energy Procedia* 4, 1125-1132.
- Romano, M.C., Chiesa, P., Lozza, G., **2010**. Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture from natural gas power plants, with ATR and MDEA processes. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 785-797.
- Romeo, L.M., Abanades, J.C., Escosa, J.M., Paño, J., Giménez, A., Sánchez-Biezma, A., Ballesteros, J.C., **2008a**. Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO<sub>2</sub> capture in existing power plants. *Energy Conversion and Management* 49, 2809-2814.
- Romeo, L.M., Espatolero, S., Bolea, I., **2008b**. Designing a supercritical steam cycle to integrate the energy requirements of CO<sub>2</sub> amine scrubbing. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2, 563-570.
- Romeo, L.M., Lara, Y., Lisbona, P., Escosa, J.M., **2009**. Optimizing make-up flow in a CO<sub>2</sub> capture system using CaO. *Chemical Engineering Journal* 147, 252-258.
- Romero-Salvador, A., Calvo, E.G., Aparicio, C.B., **1989**. Effects of sample weight, particle size, purge gas and crystalline structure on the observed kinetic parameters of calcium carbonate decomposition. *Thermochimica Acta* 143, 339-345.
- Rostrup-Nielsen, J.R., Sehested, J., Nørskov, J.K., **2002**. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming, *Advances in Catalysis*. Academic Press, pp. 65-139.
- Rubin, E.S., Chen, C., Rao, A.B., **2007**. Cost and performance of fossil fuel power plants with CO<sub>2</sub> capture and storage. *Energy Policy* 35, 4444-4454.
- Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G.K.H., Sarkar, P., Gupta, R., **2012**. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using solid sorbents: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51, 1438-1463.

- Sánchez-Biezma, A., Ballesteros, J.C., Diaz, L., de Zárraga, E., Álvarez, F.J., López, J., Arias, B., Grasa, G., Abanades, J.C., **2011**. Postcombustion CO<sub>2</sub> capture with CaO. Status of the technology and next steps towards large scale demonstration. *Energy Procedia* 4, 852-859.
- Sánchez-Biezma, A., Paniagua, J., Diaz, L., Lorenzo, M., Alvarez, J., Martínez, D., Arias, B., Diego, M.E., Abanades, J.C., **2013**. Testing postcombustion CO<sub>2</sub> capture with CaO in a 1.7 MW<sub>t</sub> pilot facility. *Energy Procedia* 37, 1-8.
- Seggiani, M., Puccini, M., Vitolo, S., **2011**. High-temperature and low concentration CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> based sorbents: Study of the used silica and doping method effects. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 741-748.
- Shimizu, T., Hirama, T., Hosoda, H., Kitano, K., Inagaki, M., Tejima, K., **1999**. A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO<sub>2</sub> from Combustion Processes. *Chemical Engineering Research and Design* 77, 62-68.
- Silaban, A., Harrison, D.P., **1995**. High temperature capture of carbon dioxide: characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO<sub>2</sub>(g). *Chemical Engineering Communications* 137, 177-190.
- Siriwardane, R.V., Robinson, C., Shen, M., Simonyi, T., **2007**. Novel regenerable sodium-based sorbents for CO<sub>2</sub> capture at warm gas temperatures. *Energy and Fuels* 21, 2088-2097.
- Spallina, V., Gallucci, F., Romano, M.C., Chiesa, P., Lozza, G., van Sint Annaland, M., **2013**. Investigation of heat management for CLC of syngas in packed bed reactors. *Chemical Engineering Journal* 225, 174-191.
- Squires, A.M., **1967**. Cyclic Use of Calcined Dolomite to Desulfurize Fuels Undergoing Gasification, Fuel Gasification. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, pp. 205-229.
- Stevens, J.F., Krishnamurthy, B., Atanassova, P., Spilker, K., **2007**. Development of 50 kW Fuel Processor for Stationary Fuel Cell Applications.
- Ströhle, J., Lasheras, A., Galloy, A., Epple, B., **2009**. Simulation of the carbonate looping process for post-combustion CO<sub>2</sub> capture from a coal-fired power plant. *Chemical Engineering and Technology* 32, 435-442.
- Sun, P., Grace, J.R., Lim, C.J., Anthony, E.J., **2007**. The effect of CaO sintering on cyclic CO<sub>2</sub> capture in energy systems. *AIChE Journal* 53, 2432-2442.
- Symonds, R.T., Lu, D.Y., Hughes, R.W., Anthony, E.J., Macchi, A., **2009**. CO<sub>2</sub> capture from simulated syngas via cyclic Carbonation/Calcination for a naturally occurring limestone: Pilot-plant testing. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48, 8431-8440.
- Szekely, J., Evans, J.W., **1970**. A structural model for gas—solid reactions with a moving boundary. *Chemical Engineering Science* 25, 1091-1107.
- Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J., Ramshaw, C., **2011a**. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design* 89, 1609-1624.
- Wang, W., Ramkumar, S., Li, S., Wong, D., Iyer, M., Sakadjian, B.B., Statnick, R.M., Fan, L.S., **2010a**. Subpilot Demonstration of the Carbonation—Calcination Reaction (CCR) Process: High-Temperature CO<sub>2</sub> and Sulfur Capture from Coal-Fired Power Plants. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, 5094-5101.
- Wang, Y., Chao, Z., Chen, D., Jakobsen, H.A., **2011b**. SE-SMR process performance in CFB reactors: Simulation of the CO<sub>2</sub> adsorption/desorption processes with CaO based sorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 489-497.
- Wang, Y., Chao, Z., Jakobsen, H.A., **2010b**. 3D Simulation of bubbling fluidized bed reactors for sorption enhanced steam methane reforming processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2, 105-113.
- Weimer, T., Berger, R., Hawthorne, C., Abanades, J.C., **2008**. Lime enhanced gasification of solid fuels: Examination of a process for simultaneous hydrogen production and CO<sub>2</sub> capture. *Fuel* 87, 1678-1686.
- Yi, K.B., Harrison, D.P., **2005**. Low-Pressure Sorption-Enhanced Hydrogen Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 1665-1669.
- Ylätaalo, J., Ritvanen, J., Tynjälä, T., Hyppänen, T., **2014**. Model based scale-up study of the calcium looping process. *Fuel* 115, 329-337.
- Yongping, Y., Rongrong, Z., Liqiang, D., Kavosh, M., Patchigolla, K., Oakey, J., **2010**. Integration and evaluation of a power plant with a CaO-based CO<sub>2</sub> capture system. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 603-612.

- Zhao, C., Chen, X., Anthony, E.J., Jiang, X., Duan, L., Wu, Y., Dong, W., Zhao, C., **2013**. Capturing CO<sub>2</sub> in flue gas from fossil fuel-fired power plants using dry regenerable alkali metal-based sorbent. *Progress in Energy and Combustion Science* 39, 515-534.
- Zhao, T., Ochoa-Fernández, E., Rønning, M., Chen, D., **2007**. Preparation and high-temperature CO<sub>2</sub> capture properties of nanocrystalline Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. *Chemistry of Materials* 19, 3294-3301.
- Ziock, H.J., Lackner, K.S., Harrison, D.P., **2001**. Zero Emission Coal Power, a New Concept, First National Conference on Carbon Sequestration, Washington DC.