

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Tecnologías de captura de CO ₂	2
1.2. Oxicombustión.	2
1.2.1 Tecnología de oxicombustión en lechos fluidizados.	3
1.2.2. Desulfuración con sorbentes cálcicos.	5
1.3. Objetivo.	5
2. EXPERIMENTACIÓN.	6
2.1. Materiales.	7
2.1.1. Sorbentes cálcicos.	7
2.1.2. Carbón.	9
2.2. Instalaciones experimentales.	9
2.2.1. Análisis termogravimétrico (ATG).	9
2.2.2. Planta de Lecho Fluidizado Discontinuo.	12
2.2.3. Planta Piloto de Lecho Fluidizado Burbujeante (LF).	16
3. RESULTADOS.....	19
3.1. Análisis Termogravimetrico.	19
3.2. Lecho Fluidizado Discontinuo.	21
3.2.1. Efecto de la temperatura.	21
3.2.2. Efecto de la concentración de CO ₂	22
3.2.3. Efecto del tamaño de partícula	23
3.2.4. Efecto de la concentración de SO ₂	25
3.2.5. Efecto de la velocidad del gas de reacción.	25
3.2.6. Comparación de sorbentes cálcicos.	27
3.3. Planta Piloto de Lecho Fluidizado.	27
3.3.1. Retención de SO ₂ en las cenizas del carbón.	27
3.3.2. Retención de SO ₂ por la caliza Granicarb	28
4. CONCLUSIONES.....	30
4.1. Análisis temogravimétrico.	30
4.2. Lecho Fluidizado Discontinuo.	30
4.3. Planta Piloto de Lecho Fluidizado.	31
5. TRABAJO FUTURO.....	32
5.1. Termobalanza y Lecho Fluidizado Discontinuo.	32
5.2. Planta Piloto de Lecho Fluidizado.	32
5.3. Diseño de Lechos Fluidizados.	32
6. BIBLIOGRAFÍA.....	33
ANEXOS	35

1. INTRODUCCIÓN.

En los últimos años, las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero a la atmósfera están recibiendo una gran atención por parte de la comunidad internacional. El efecto de estos gases sobre el cambio climático ha sido reconocido mundialmente y el interés por la reducción de sus emisiones a la atmósfera está llegando a incrementarse de manera considerable. De entre los gases de efecto invernadero existentes en la atmósfera, las emisiones de CO₂ tienen un especial interés debido a las grandes cantidades generadas por el ser humano. Según el Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC.), las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) pueden producir un aumento del efecto invernadero, lo que traería consigo un incremento de la temperatura media de La Tierra,[IPCC, 2007]. Por ello, existe un acuerdo general en la necesidad de reducir las emisiones de estos gases a la atmósfera.

Las principales emisiones debidas a actividades humanas proceden casi por partes iguales de los sectores de la generación de energía, transporte e industria. Las emisiones de CO₂ procedentes de la generación de energía eléctrica proceden en su mayor parte del uso de combustibles fósiles en grandes instalaciones de combustión. Con el fin de reducir sus emisiones, se han planteado varias opciones de entre las que destacan la mejora de la eficiencia de las plantas, reemplazar los combustibles fósiles por recursos renovables o la energía nuclear, utilizar en mayor medida combustibles con un menor contenido en carbono –por ejemplo, el gas natural– y la captura y almacenamiento del CO₂ generado en el uso de combustibles fósiles en las instalaciones de generación de energía.

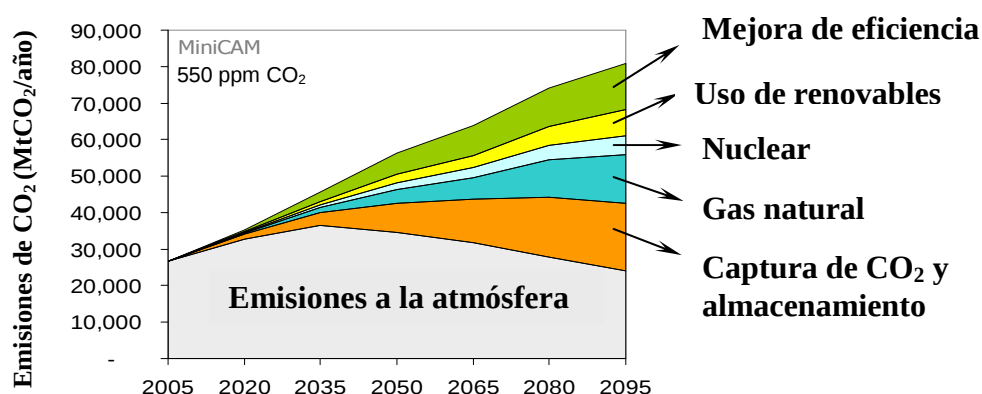


Figura.1.1. Estrategias necesarias para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera y estabilizar la concentración de CO₂ en la atmósfera en 550 ppmv en el año 2100.

El IPCC [IPCC, 2005] ha elaborado varios modelos para predecir la evolución con el tiempo de las emisiones de CO₂ a la atmósfera. Las conclusiones son dispares dependiendo del escenario supuesto, el cual depende del desarrollo económico y social global, de la intensidad del uso de los combustibles fósiles y de las alternativas disponibles para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera. En la Figura 1.1 se indican las diferentes alternativas para conseguir una reducción de las emisiones de CO₂ en un escenario plausible en el que se fija un límite de la concentración de CO₂ en la atmósfera de 550 ppmv en el año 2100. Se observa que para llegar a tener una reducción de dichas emisiones es necesaria la utilización de diferentes estrategias, entre las que se encuentra la captura y almacenamiento de CO₂ (CAC). Cabe decir, no obstante, que la CAC es una

opción transitoria hasta que se desarrollen y sean competitivas otras tecnologías no emisoras de CO₂.

La CAC comprende el uso de tecnología para separar el CO₂ producido en las fuentes industriales y generadoras de energía –lo que se denomina etapa de captura– y transportarlo a un lugar de almacenamiento apropiado, aislándolo de la atmósfera durante un largo período de tiempo. Así pues, la CAC permitiría que los combustibles fósiles fueran utilizados produciendo bajas emisiones de gases de efecto invernadero. Lo más probable sería que la CAC se aplicara a fuentes puntuales de CO₂ de grandes dimensiones, como las centrales eléctricas o los grandes procesos industriales.

1.1. Tecnologías de captura de CO₂.

Las tecnologías de captura de CO₂ se pueden clasificar en tres clases dependiendo de la manera en la que se llega a obtener una corriente concentrada de CO₂. La Figura 1.2 muestra un esquema de los principales procesos y sistemas de captura: postcombustión, precombustión y oxidación. Estos sistemas se encuentran explicados más ampliamente en el Anexo 1. Cada vía para la captura de CO₂ tendrá su aplicación según sea el proceso que utilice una instalación de combustión para la generación de energía.

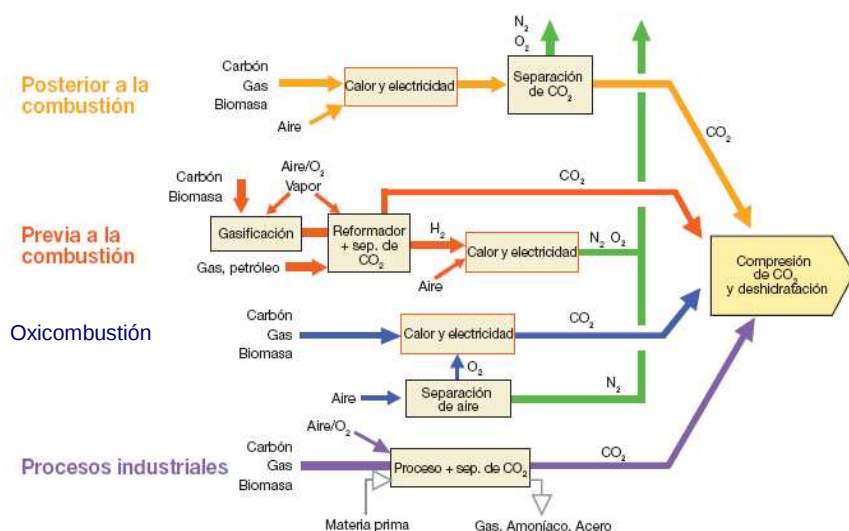


Figura 1.2. Clasificación de los sistemas de captura de CO₂.

Los procesos de captura de CO₂ requieren una fase de separación del CO₂ u O₂ de un flujo de gas (como el gas de combustión, el gas de síntesis, el gas natural, o el aire). Estas fases de separación pueden llevarse a término por medio de solventes físicos o químicos, membranas, absorbentes sólidos o mediante separación criogénica. La elección de una tecnología de captación específica viene determinada, en gran parte, por las condiciones del proceso en que deba aplicarse.

1.2. Oxidación.

Los sistemas de oxidación utilizan oxígeno en lugar de aire para la combustión del combustible primario con el objetivo final de producir un gas de salida tras la combustión compuesto principalmente por vapor de agua y CO₂. El vapor de agua se separa del CO₂ simplemente por condensación, tras la que se obtiene un gas de combustión con altas concentraciones de CO₂ (superior al 80 % en volumen).

En la oxidación se utiliza la combinación de una corriente de alimentación de oxígeno de alta pureza (>95%) y de otra de gas de salida recirculado para oxidar el combustible (Figura 1.3). Al realizar la combustión en una mezcla O_2/CO_2 la temperatura de la caldera se sitúa a niveles adecuados para los materiales usualmente utilizados en la construcción de las calderas. A medida que se desarrollen materiales que soporten mayores temperaturas, la mezcla O_2/CO_2 podrá ser más rica en oxígeno.

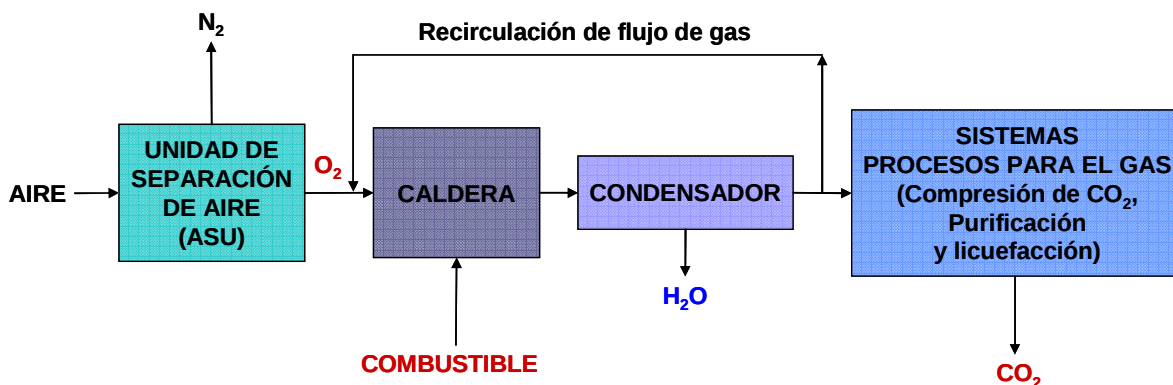


Figura 1.3. Esquema de las principales etapas existentes en un sistema de oxidación.

Esta tecnología cuenta con una serie de ventajas entre las que destacan:

- Se dispone de una tecnología para la obtención de oxígeno a gran escala: separación criogénica.
- Conceptualmente es similar a grandes centrales térmicas de carbón pulverizado (mismo ciclo de vapor y similares equipos de potencia).
- Existe una reducción del gas a tratar en procesos de separación y purificación.
- Reducción de emisiones de SO_x y NO_x .
- Posibilidad de aumentar las eficacias con materiales que soporten altas temperaturas.

Pero también cuenta con una serie de desventajas entre las que se encuentran:

- Alto coste energético (6-12%) y económico de la unidad de separación de aire.
- Dudas sobre la aplicación a plantas actuales, debido a la intrusión de aire dentro del sistema de combustión.

Una ampliación de esta tecnología de captura de CO_2 se encuentra en el Anexo 2.

1.2.1 Tecnología de oxidación en lechos fluidizados.

Como se ha comentado, los sistemas de oxidación pueden ser interesantes debido a que no hay obstáculos evidentes para llevar a cabo su implantación. Este tipo de combustión se ha estado investigando en calderas de carbón pulverizado (Figura 1.4), las cuales son ampliamente utilizadas para la obtención de energía de manera convencional (combustión con aire). Sin embargo, se piensa que los lechos fluidizados y en especial los lechos fluidizados circulantes utilizando O_2 en lugar de aire pueden ser una gran alternativa para las plantas energéticas basadas en la combustión del carbón, debido a que la recirculación de sólidos puede ser utilizada para controlar la temperatura de la

combustión de una manera más eficaz mediante el enfriamiento de los sólidos antes de regresar al lecho. En definitiva, ésto podría llevar a una reducción importante del gas de recirculación de salida, además de reducir inversiones y costes de operación.

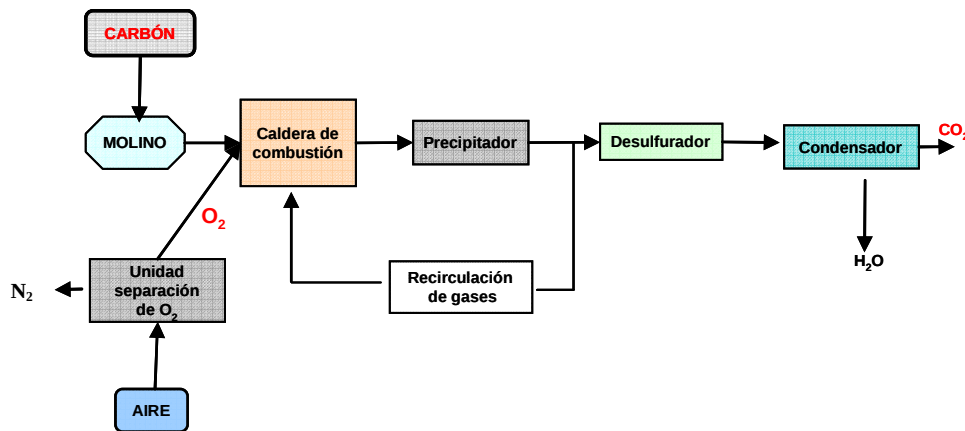


Figura1.4. Esquema de la tecnología de oxidación aplicada a la combustión de carbón en una caldera carbón pulverizado.

La combustión en un lecho fluidizado circulante (LFC) se caracteriza por ser una tecnología simple y de fácil operación, siendo útil para una gran variedad de combustibles. Las condiciones de operación son similares a los procesos convencionales de combustión, respecto a temperatura y transferencia de calor. El flujo de calor a través de las paredes de agua de la caldera está bien distribuido, eliminando los riesgos para los puntos en donde existe una alta intensidad de radiación en el área de quemado, como en el caso de caldera de carbón pulverizado. Gracias a la menor temperatura de combustión respecto a la caldera de carbón pulverizado, se consiguen reducir considerablemente la cantidad de NO_x térmico emitido a la atmósfera. Además, debido a que el tiempo de residencia de las partículas de carbón en el sistema es alto, se pueden llegar a obtener elevadas eficacias de combustión. En definitiva, por la simplicidad del diseño y su versatilidad en combustibles hacen que esta tecnología sea muy competitiva desde el punto de vista económico.

La combustión en LFC quemando con aire ya ha sido demostrada a nivel industrial. Sin embargo, con el fin de conseguir buenos resultados trabajando en condiciones de oxidación, es necesario seguir trabajando para obtener un buen diseño de la caldera. Una reducción de la energía necesaria para la producción de oxígeno y la separación del CO₂ producido son muy importantes para mejorar la eficiencia de la planta. La Figura 1.5 muestra el esquema del proceso de oxidación en LFC.

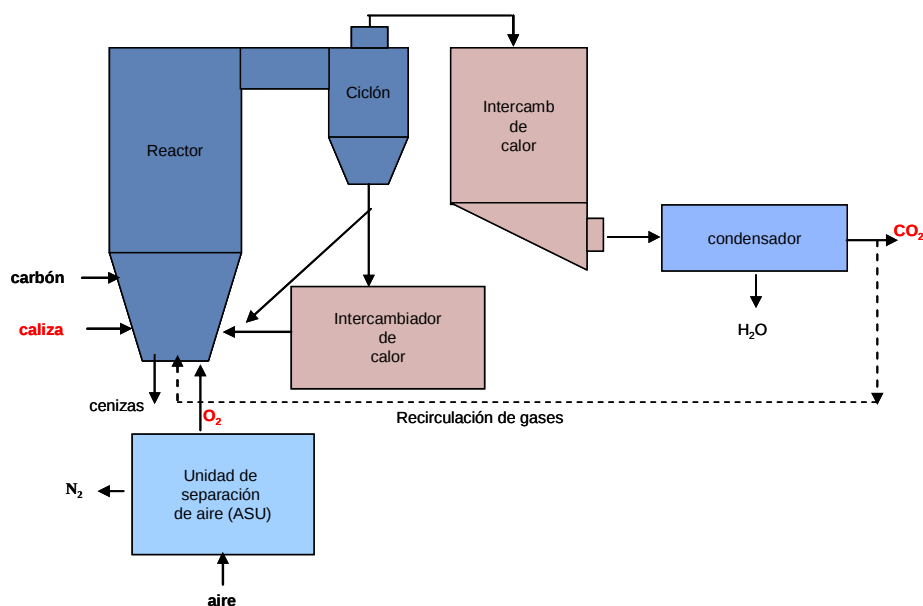


Figura 1.5. Esquema del proceso de oxidación en lecho fluidizado circulante.

1.2.2. Desulfuración con sorbentes cálcicos.

Una opción habitual en calderas de lecho fluidizado (LF) es la de introducir un sorbente cálcico para llevar a cabo la desulfuración de los gases de combustión en la propia caldera. Desde el punto de vista de la operación de un combustor de LF, un parámetro básico es la relación Ca/S necesaria para conseguir una retención elevada de S en el lecho. Dicha relación indica la cantidad de sorbente que hay que alimentar al lecho cuando se utiliza carbón con un determinado contenido de S. Se necesitan relaciones molares mayores de 1 debido a la incompleta utilización del sorbente, ya que el bloqueo de los poros impide la sulfatación de las partes más internas del sorbente. No obstante, en la utilización de sorbentes cálcicos en un sistema de combustión en LFC se logran relativamente altas utilidades del sorbente debido a que el tiempo de residencia de las partículas de sorbente en el reactor suelen ser elevadas, del orden de varias horas.

1.3. Objetivo.

Para optimizar la relación Ca/S necesaria para obtener un elevado grado de desulfuración en los lechos fluidizados, es necesario conocer la capacidad de sulfatación y la reactividad de los sorbentes cálcicos que se van a utilizar en el proceso. El objetivo del presente trabajo es evaluar la capacidad de sulfatación de tres sorbentes cálcicos, dos calizas y una dolomita, de la región de Teruel y León, en condiciones de oxidación en LF de cara a conocer cómo se comportaría en el proceso de retención de SO_2 . Para conseguir dicho objetivo, se ha realizado en un reactor de lecho fluidizado discontinuo un estudio de la reacción de sulfatación, analizando el efecto de las principales variables de operación: temperatura, concentración de CO_2 , concentración de SO_2 y tamaño de partícula del sorbente. Asimismo, en este trabajo también se ha estudiado en una planta piloto de LF burbujeante operando en continuo en condiciones de oxidación, el efecto de la temperatura de operación sobre la retención del SO_2 generado en la combustión de un lignito de la cuenca de Teruel.

2. EXPERIMENTACIÓN.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la reactividad de sorbentes cálcicos para la retención de SO_2 en condiciones de oxidación en calderas de combustión de lecho fluidizado circulante. Para lograr este objetivo, se han realizado experimentos en una planta de LF discontinuo estudiando la reacción de sulfatación sólido-gas mediante la variación de SO_2 que ocurre durante su reacción con el sorbente. Además, también se ha evaluado la retención de SO_2 de la caliza “Granicarb” operando en una planta de LF burbujeante trabajando en continuo en condiciones de oxidación.

En la utilización de los sorbentes cálcicos para la eliminación de SO_2 a elevadas temperaturas, dependiendo de las condiciones del proceso (T y P_{CO_2}) puede ocurrir que la calcinación se produzca antes o durante la sulfatación del sorbente, o puede que el sorbente no calcine y se produzca la sulfatación directa del carbonato cálcico. Esto se debe a las características del equilibrio de calcinación:



La reacción de calcinación es endotérmica ($\Delta H^0 = 178 \text{ kJ mol}^{-1}$) y la constante de equilibrio de esta reacción, obtenida a partir de datos termodinámicos (Barin, 1989), es la siguiente:

$$K_{\text{eq C}} = P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} = 4.137 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{20474}{T}\right) \quad (2.2)$$

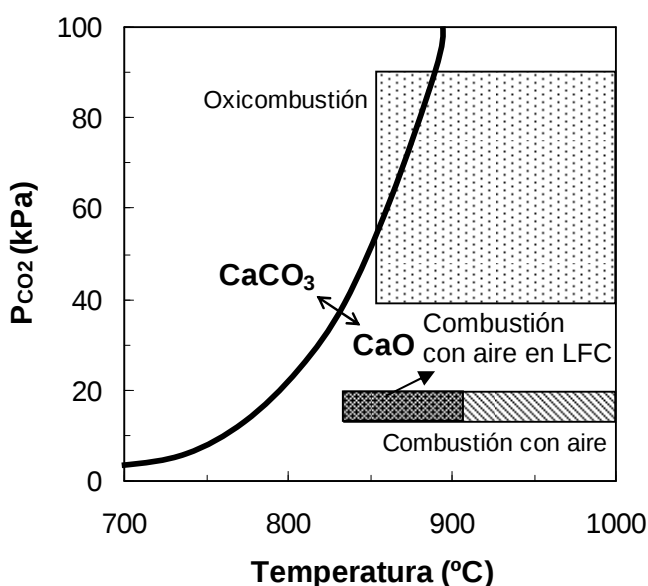
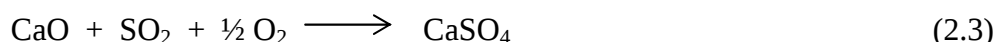


Figura 2.1. Equilibrio CaCO_3 - CaO en función de la temperatura y de la presión parcial de CO_2 .

En la Figura 2.1 se muestran las condiciones a las que tiene lugar la calcinación del sorbente cálcico, determinada por la presión parcial del CO_2 en el sistema y la temperatura de operación. La caliza se descompone en CaO y CO_2 cuando la presión parcial de CO_2 en el sistema, es más baja que la presión de equilibrio de la caliza a la misma temperatura. En

las calderas convencionales de combustión con aire las condiciones de operación son siempre calcinantes, por lo que tiene lugar la sulfatación del sorbente calcinado:



Sin embarbo, en condiciones de oxidación, la presión parcial de CO_2 en la caldera es mayor que en la combustión con aire, pudiendo existir condiciones calcinantes o no calcinantes. En condiciones no calcinantes tendrá lugar la sulfatación directa del sorbente:



Incluso puede suceder que aunque el sorbente se encuentre en condiciones calcinantes, la presión parcial sea muy próxima a la del equilibrio, por lo que la velocidad de calcinación será tan lenta (García-Labiano y col., 2002) que prevalezca la sulfatación directa del carbonato de calcio antes de que se calcine. Este hecho se ha observado anteriormente en la reacción de calizas con H_2S (de Diego et al., 2004).

Cada una de estas situaciones –sulfatación de calcinados, sulfatación directa y calcinación-sulfatación simultáneas– se han analizado en este trabajo.

2.1. Materiales.

2.1.1. Sorbentes cálcicos.

Se han utilizado tres tipos de sorbentes cálcicos, dos calizas y una dolomita, con estrechos cortes de tamaños de partícula comprendidos entre 0.2 y 0.63 mm. Los sorbentes cálcicos pueden utilizarse para la eliminación de SO_2 en condiciones en las que calcinen o no calcinen, dependiendo de la presión parcial de CO_2 y la temperatura. Por lo tanto, deberán conocerse las propiedades físicas del sorbente, en forma de CaCO_3 , y del sorbente calcinado, en forma de CaO . Los sorbentes cálcicos se han caracterizado mediante porosimetría de Hg y microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X (SEM-EDX). Una descripción más detallada de estas técnicas y equipos utilizados en el instituto de carboquímica se muestran en el Anexo 3.

En la Tabla 2.1 se muestra el análisis químico de los sorbentes cálcicos y sus principales propiedades físicas tanto de los sorbentes frescos como una vez calcinados.

Tabla 2.1 Análisis químico y principales propiedades de las calizas Granicarb y Brecal y de la dolomita Sierra de Arcos.

Composición (%)	Granicarb	Brecal	Dolomita Sierra de Arcos
CaCO_3	97.1	96.3	52.5
MgCO_3	0.2	0.8	40.5
Na_2O	1.1	< 0.1	-
SiO_2	< 0.1	0.69	3.8
Al_2O_3	< 0.1	< 0.1	1.7
Fe_2O_3	< 0.1	< 0.1	0.6

Propiedades físicas Granicarb	Sorbente fresco	Sorbente calcinado
Porosidad (%)	3.7	49
Densidad real(kg m ⁻³)	2573	1578
Propiedades físicas Breca	Sorbente fresco	Sorbente calcinado
Porosidad (%)	2.1	46.5
Densidad real(kg m ⁻³)	2625	1681
Propiedades físicas Dolomita Sierra de Arcos	Sorbente fresco	Sorbente calcinado
Porosidad (%)	9.5	51
Densidad real(kg m ⁻³)	2511	1453

La reactividad de las calizas depende en gran medida de la variabilidad de la distribución de tamaño de los poros, la sinterización y la tendencia a la decrepitación y atrición. Dichos factores dependen en cierto grado de la estructura física de la caliza fresca y de las impurezas presentes en el sorbente, aunque resulta imposible establecer una relación directa entre ellos.

Los tres sorbentes presentan mayor porosidad cuando se encuentran calcinados. Esto es debido a que tras el proceso de calcinación se obtiene un sólido poroso de óxido de calcio cuyo volumen molar (16.9 cm³ mol⁻¹) es menor que el del carbonato de calcio (36.9 cm³ mol⁻¹).

La distribución de tamaño de poro de los sorbentes calcinados se muestra en la Figura 2.2. Todos ellos presentan una estructura principalmente constituida por mesoporos de pequeño tamaño con una distribución de tamaños unimodal. Este hecho tendrá importantes consecuencias en la reactividad de la caliza en condiciones calcinantes.

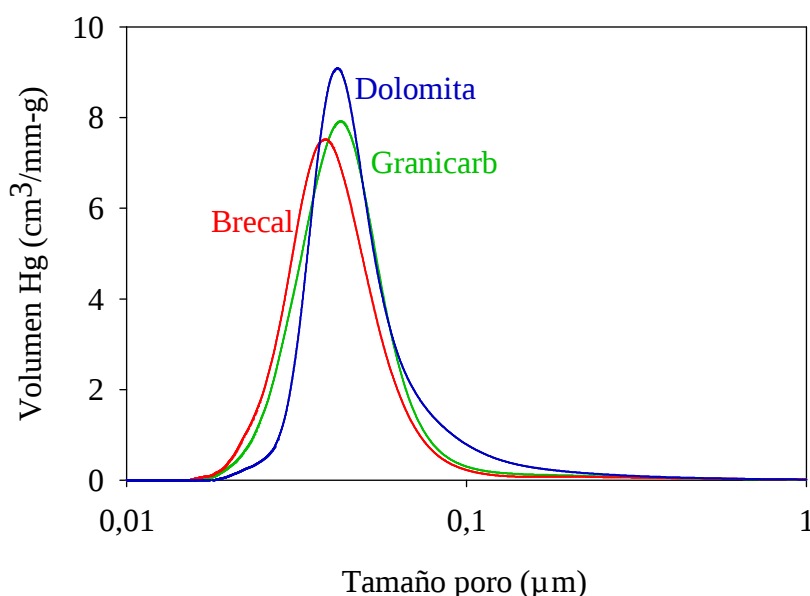


Figura 2.2. Porosimetría de mercurio realizada para los tres tipos de sorbentes cálcicos calcinados.

2.1.2. Carbón.

El carbón que se ha empleado es un lignito procedente de la cuenca de Teruel con un tamaño de partícula comprendido entre 0.3 y 1.0 mm. Para realizar el balance de materia para el proceso de combustión operando en condiciones de oxicomustión se realizó su análisis elemental e inmediato. Los resultados se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Análisis elemental e inmediato del carbón utilizado.

Análisis elemental (%)		Análisis inmediato (%)	
C	45,43	Humedad	12,55
H	3,9	Cenizas	25,17
N	0.65	Volátiles	28,65
S	5,17	C. fijo	33,63

Del análisis de este carbón cabe destacar sobre todo el elevado contenido en azufre, lo que generará una elevada concentración de SO_2 durante su combustión en el lecho fluidizado.

2.2. Instalaciones experimentales..

2.2.1. Análisis termogravimétrico (ATG).

La termogravimetría es una técnica que permite estudiar el comportamiento de las reacciones sólido/gas mediante las variaciones de masa que experimenta dicho sólido en el transcurso de su reacción con los gases, a unas condiciones de concentración y temperatura determinadas. Este método es el que se ha utilizado para la caracterización de los sorbentes cálcicos en su etapa de calcinación durante el proceso de la oxicomustión del carbón. Los resultados experimentales se han obtenido mediante la utilización de una termobalanza Setaram TGC-85 a presión atmosférica.

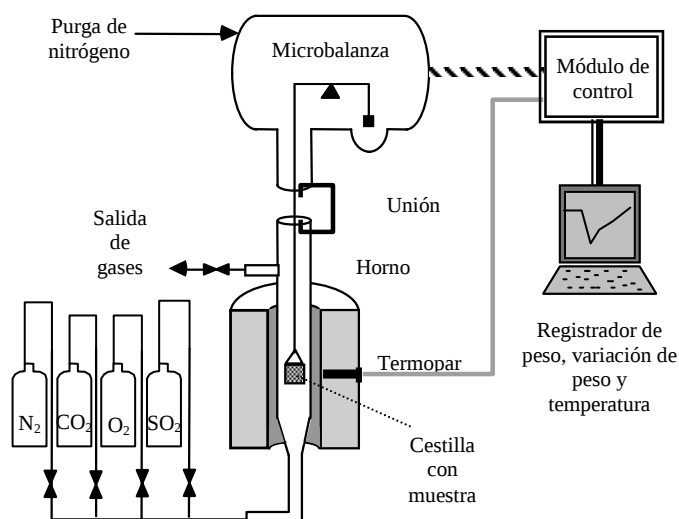


Figura 2.3. Esquema del sistema termogravimétrico Setaram TGC-85.

El sistema utilizado en la experimentación consta de un sistema de preparación del gas reactivo, una termobalanza SETARAM TG-85 y un sistema de recogida de datos. En la Figura 2.3 se muestra un esquema de la instalación utilizada.

La termobalanza consta fundamentalmente de una microbalanza situada en la cabeza o parte superior, un horno eléctrico donde está situado el tubo reactor y un sistema de medición y control de la temperatura en el interior del horno.

El horno puede operar a temperaturas de hasta 1000 °C, y se calienta por medio de resistencias eléctricas. En su interior se aloja el tubo de cuarzo, cuyo diámetro interno es de 15 mm. Posee un termopar que está conectado a un módulo de control de temperatura, que permite medir y controlar la velocidad de calentamiento del mismo, y por tanto, de la muestra. Este termopar se sitúa entre la pared interna del horno y la exterior del tubo reactor. Se comprobó con otro termopar la temperatura existente en el interior del tubo reactor a la altura donde se sitúa la cestilla con la muestra, observándose que la diferencia entre las temperaturas que registran ambos termopares nunca excedía los 4 °C en las condiciones utilizadas.

La muestra sólida se coloca en una cestilla suspendida de un brazo de la microbalanza y se sitúa en mitad del tubo de reacción. La cestilla utilizada está construida con malla de platino para prevenir su corrosión y para reducir la resistencia a la transferencia de materia en torno al sorbente. El gas reaccionante se prepara con la composición deseada por mezcla de CO₂, N₂ y O₂. Todos los gases provienen de botellas. El caudal de cada gas viene regulado por un medidor-controlador de flujo másico. Para prevenir la corrosión de los componentes electrónicos de la termobalanza se pasa un corriente de purga de N₂ por la cabeza del sistema, la cual se mezcla con los demás gases después de que éstos han reaccionado con la muestra sólida en la cestilla, por lo que no se suma a la mezcla de gases reaccionantes.

La termobalanza está conectada a un ordenador, que registra continuamente la temperatura, el peso de la muestra (w) y su variación con el tiempo (dw/dt). Desde el mismo ordenador también se controla la mezcla de gases reaccionante que entra en cada momento a la termobalanza, así como el caudal de cada uno de ellos. En la Figuras 2.4 y 2.5 se muestra un ejemplo del sistema de apertura de válvulas y control de flujo, y del programa de recogida de datos de la termobalanza.

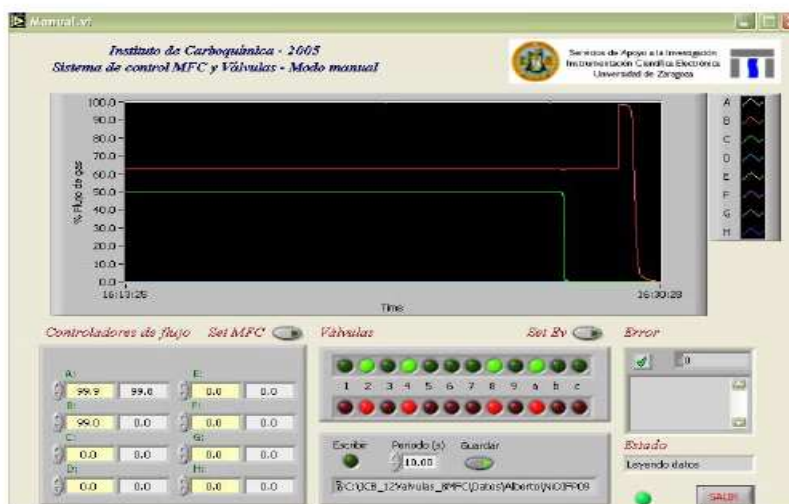


Figura 2.4. Sistema de apertura de válvulas y control de flujo.

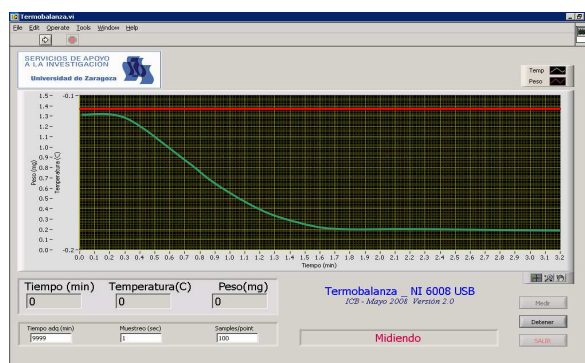


Figura 2.5. Programa de recogida de datos de la termobalanza.

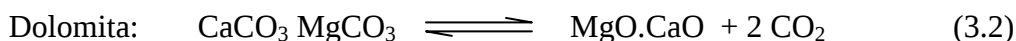
Experimentación en análisis termogravimétrico.

En el proceso de la sulfatación de las partículas de sorbente cálcico, especialmente en condiciones de oxidación, influyen muchos factores siendo uno de ellos la etapa de calcinación. Por lo tanto, para llevar a cabo un estudio de esta etapa con todos los sorbentes –calizas "Granicarb" y "Brecal" y dolomita de Sierra de Arcos- , se realizaron experimentos de calcinación en rampa de temperatura con diferentes concentraciones de CO₂ a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y un caudal constante de 5 l_N/h. En todos los casos se partió de temperatura ambiente hasta alcanzar 950°C y el tamaño de partícula empleado fue de +0.3-0.5 mm. En la Tabla 2.3. se muestra un listado de los experimentos realizados para los tres sorbentes cálcicos.

Tabla 2.3. Experimentos realizados en rampa de temperatura para los tres sorbentes cálcicos.

Granicarb – Brecal - Dolomita Sierra de Arcos.			Q = 5 l_N/h	u = 5°C/min
N ₂	100	40	20	10
CO ₂	0	60	80	90

El estudio de la reacción de calcinación de los sorbentes cálcicos se realizó a partir del análisis de las curvas peso vs tiempo y su derivada (dw/dt). En la figura 2.6. se muestra un termograma típico en rampa de temperatura hasta 950°C, en donde se aprecia que la pérdida de peso en la calcinación es aproximadamente el 44% del peso del sorbente cálcico, lo que se corresponde con la liberación de CO₂ durante esta etapa (3.1) ó (3.2).



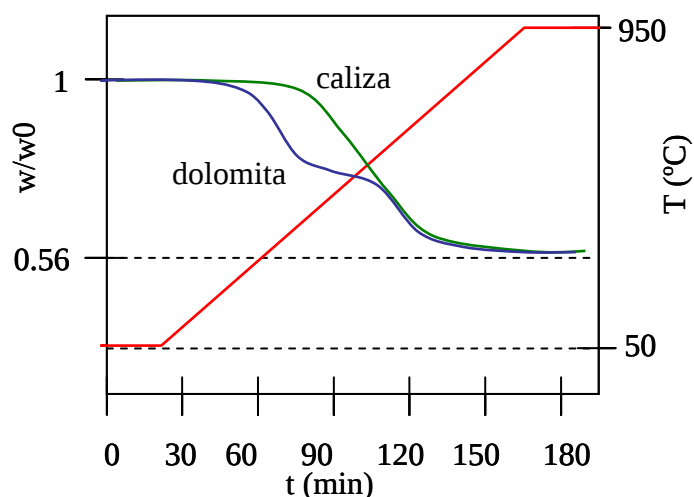


Figura 2.6. Termograma típico en rampa de temperatura.

Durante la calcinación del CaCO_3 , el peso de muestra viene dado por:

$$w = w_{\text{CaCO}_3}^0 (1 - X_c) + w_{\text{CaCO}_3}^0 X_c r_c$$

donde $w_{\text{CaCO}_3}^0$ es el peso inicial de CaCO_3 y $r_c = 0.56$ la relación entre los pesos moleculares de CaO y CaCO_3 .

La conversión de calcinación definida en función de los moles de CaO generados viene dada en función del peso en cada instante por medio de la siguiente expresión:

$$X_c = \frac{w_{\text{CaCO}_3}^0 - w_{\text{CaCO}_3}}{w_{\text{CaCO}_3}^0} = \frac{1}{1 - r_c} \left(1 - \frac{w}{w_{\text{CaCO}_3}^0} \right)$$

2.2.2. Planta de Lecho Fluidizado Discontinuo.

Un método muy utilizado para la caracterización de sorbentes con respecto a la retención de SO_2 es el lecho fluidizado discontinuo. La medida de la reactividad de un sorbente en lecho fluidizado discontinuo se realiza a través de la medida de la variación de la concentración de SO_2 que tiene lugar en el gas cuando se introduce instantáneamente una carga de caliza en el reactor. Este método de caracterización permite trabajar en condiciones muy similares a las existentes en los combustores de lecho fluidizado, produciéndose fenómenos tales como el shock térmico, la decrepitación, la atrición, etc...que pueden afectar a las características físicas de los sorbentes y que en termobalanza no se tienen en cuenta. Además, con este método se asegura que la calcinación y sulfatación pueden ser simultáneas.

La Figura 2.7 muestra el esquema de la instalación utilizada para la caracterización de los sorbentes cálcicos, que consta de un sistema de preparación de gases, un lecho fluidizado de arena y un sistema de análisis de gases en continuo.

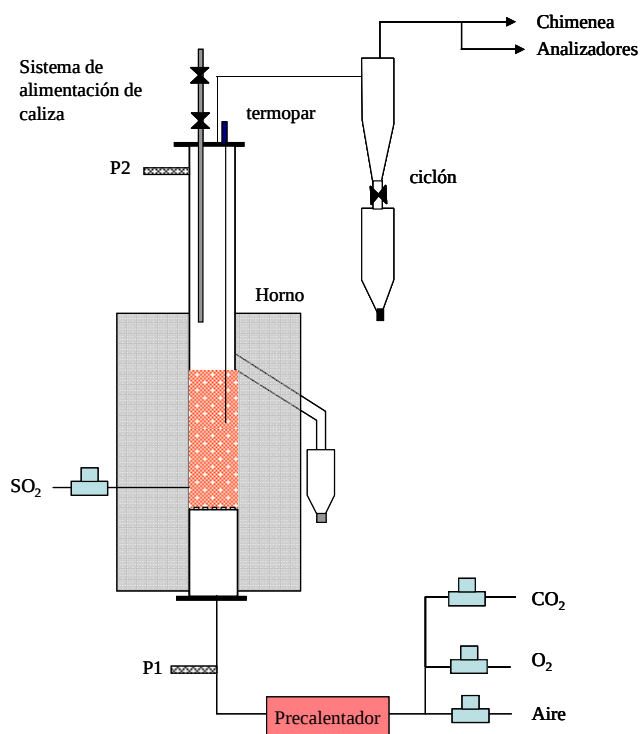


Figura 2.7. Instalación de lecho fluidizado discontinuo utilizada para la caracterización de los sorbentes cálcicos.

El gas reaccionante se prepara por mezcla de aire, SO_2 , O_2 y CO_2 por medio de medidores-controladores de flujo másico que controlan el caudal de cada gas individualmente. Una vez obtenida la mezcla en las proporciones deseadas de aire, O_2 y CO_2 , ésta pasa por un precalentador de resistencias para conseguir que el gas reaccionante entre caliente al reactor. El SO_2 se alimenta directamente en el lecho fluidizado justo encima de la placa distribuidora para evitar su reacción con ésta.

El reactor se encuentra rodeado por un horno que suministra el calor necesario para mantener el lecho fluidizado a la temperatura deseada. El reactor utilizado tiene 10 cm de D.I. y 90 cm de altura. A 28 cm por encima de la placa distribuidora de campanas de borboteo, se encuentra una salida lateral que determina la altura del lecho fluidizado. El lecho fluidizado estaba formado por arena con un tamaño de partícula comprendido entre 0.2 y 0.63 mm. y la velocidad de fluidización fue normalmente de 20 cm/s.

La corriente de salida de gas pasa a través un ciclón de alta eficacia para retener los posible finos que pudieran arrastrarse fuera del lecho para posteriormente derivar una parte de ésta hacia los analizadores, midiendo en continuo las concentraciones de CO_2 , SO_2 y O_2 .

Experimentación en Planta de Lecho Fluidizado Discontinuo.

Una vez ajustadas las condiciones de operación deseadas (concentración de CO_2 , concentración de SO_2 , temperatura y velocidad), los experimentos de caracterización de los sorbentes se realizaron inyectando instantáneamente una carga de sorbente cálcico de 5.0 g al lecho de arena y analizando de manera continua las composiciones de SO_2 y CO_2 a la salida del reactor.

En la Figura 2.8. se muestra un ejemplo de los perfiles de CO₂ y SO₂ que se obtienen en este tipo de experimentos.

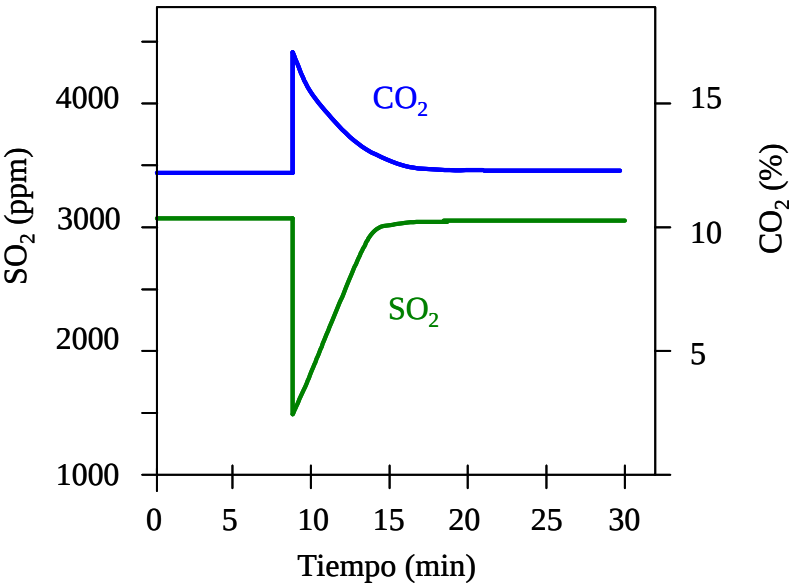


Figura 2.8. Perfiles de CO₂ y SO₂ en un experimento típico en el lecho fluidizado discontinuo

En el momento de inyección del sorbente se produce un brusco descenso de la concentración de SO₂ debido a la retención de SO₂ por parte del sorbente cálcico, así como un aumento de la concentración de CO₂ procedente de la calcinación del sorbente cuando se trabaja en condiciones calcinantes (reacción 2.1) o debido a la reacción del CaCO₃ a CaSO₄ cuando se trabaja en condiciones no calcinantes (reacción 2.4). Posteriormente la concentración de SO₂ aumenta progresivamente, considerándose el final del experimento cuando la concentración de SO₂ alcanza el valor inicial antes de la inyección del sorbente.

En la tabla 2.4. se muestra un listado de los experimentos llevados a cabo.

Tabla 2.4. Experimentos realizados en la planta de lecho fluidizado discontinuo.

Sorbente	T (°C)	CO ₂ (%)	dp (mm)	SO ₂ (ppm)	Wcaliza (g)	u _g (cm/s)
Granicarb	800	0	0.3-0.5	3000	5	20
		15				
		40				
		60				
		80				
		90				
	850	0	0.3-0.5	3000	5	20
		15				
		40				
		60				
		80				
		90				
	900	0	0.3-0.5	3000	5	20
		15				
		40				
		60				

Sorbente	T (°C)	CO ₂ (%)	dp (mm)	SO ₂ (ppm)	Wcaliza (g)	u _g (cm/s)
Granicarb		80				
		90				
	925	0	0.3-0.5	3000	5	20
		15				
		40				
		60				
		80				
		90				
	950	0	0.3-0.5	3000	5	20
		15				
		40				
		60				
		80				
		90				
	900	40	0.3-0.5	1500 3000 4500	5	20
	900	80	0.3-0.5	1500 3000 4500	5	20
	850	80	0.2-0.3 0.3-0.5 0.5-0.63	3000	5	20
	900	40	0.2-0.3 0.3-0.5 0.5-0.63	3000	5	20
	900	80	0.2-0.3 0.3-0.5 0.5-0.63	3000	5	20
	950	80	0.2-0.3 0.3-0.5 0.5-0.63	3000	5	20
	900	40	0.3-0.5	3000	4 5 6.5	16 20 26
Brecal	800	15 40 90	0.3-0.5	3000	5	20
	900	15 40 90	0.3-0.5	3000	5	20
Dolomita Sierra de arcos	800	15 40 90	0.3-0.5	3000	5	20
	900	15 40 90	0.3-0.5	3000	5	20

La conversión de sulfatación de los sorbentes en función del tiempo se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$X_s = \frac{Q_m RT}{m P} \int_0^{\tau} (C_{s0} - C_s) dt$$

Donde Q_m es el caudal molar de gas fluidizante utilizado, m moles de carga de caliza realizada en el experimento y C_{s0} y C_s la concentración inicial de SO_2 y en cada instante respectivamente.

2.2.3. Planta Piloto de Lecho Fluidizado Burbujeante (LF).

Uno de los objetivos finales de este trabajo consiste en poder determinar la capacidad de retención de diferentes sorbentes cálcicos, y así conocer las necesidades de sorbente a utilizar en un combustor de lecho fluizado para conseguir una determinada retención de S. Para ello, se empleó una planta piloto de lecho fluidizado de 2.5 kW_{th} cuya imagen se muestra en la Figura 2.9.

La planta piloto, cuyo esquema se muestra en la Figura 2.10, consta principalmente de un sistema de alimentación de gases (aire, CO₂, O₂) mediante medidores-controladores de flujo másico; un reactor de 9 cm de diámetro interior, que puede trabajar con dos alturas de lecho (25 cm y 40 cm), y un freeboard de 45 cm de altura.

La alimentación de los sólidos (carbón, sorbente cálcico y arena) se realiza mediante dos tornillos sinfín de velocidad de giro regulable, uno para alimentar una mezcla de carbón y sorbente en la proporción deseada y otro para alimentar arena como sólido inerte.

La instalación ha sido equipada con sondas de presión y termopares para la medida de inventarios de sólidos y temperaturas y para el control del sistema.

Los gases de salida del reactor pasan por un ciclón para la retención de sólidos elutriados y posteriormente son conducidos a la chimenea. Una pequeña parte de estos gases de salida son enviados a los analizadores para conocer su composición de manera continua. Para asegurar un buen control de la temperatura en el LF se encuentra instalado un intercambiador de calor que se introduce por la parte superior (cabeza) del reactor. Para el encendido de la planta se ha instalado un precalentador de aire que permite calentar el lecho hasta la temperatura de ignición del carbón.



Figura 2.9. Planta piloto de lecho fluizado de 2.5 kW_{th}

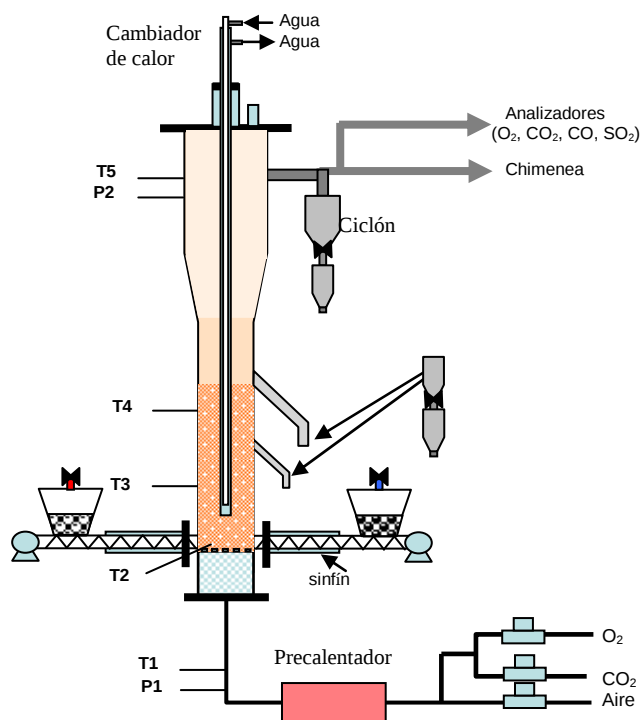


Figura 2.10. Esquema planta piloto de lecho fluizado de 2.5 kW_{th}

Experimentación en Planta de Lecho Fluidizado.

Para realizar cada experimento, conociendo el análisis elemental e inmediato del carbón (Tabla 2.2.) se calculó la cantidad de caliza necesaria para realizar la mezcla carbón/sorbente en la proporción requerida para obtener una determinada relación molar Ca/S. Además, fijadas unas condiciones experimentales (temperatura, composición y velocidad de gas, exceso de O₂) se determinaron los flujos de gases a alimentar y el caudal másico de mezcla que debe alimentarse al reactor mediante el tornillo sinfín.

Para realizar el encendido de la planta se precalentaba el lecho hasta unos 400°C por medio de aire caliente procedente del precalentador. A esta temperatura comenzaba a alimentarse la mezcla carbón-caliza hasta alcanzar la temperatura deseada. Una vez alcanzada la temperatura se mantenían las condiciones de operación hasta alcanzar el estado estacionario, para posteriormente realizar la experimentación durante aproximadamente una hora.

Durante todo el experimento las concentraciones de O₂, CO₂, CO y SO₂ se medían y registraban en continuo. Además durante el periodo de estado estacionario se recogían y pesaban los sólidos retenidos por el ciclón y los extraídos por el rebosadero lateral.

Una vez finalizado el experimento se tomaban muestras de los sólidos del ciclón y del rebosadero para su posterior análisis.

El carbón utilizado en la experimentación fue un lignito de la cuenca de Teruel con un elevado contenido de S. Como sorbente se empleó la caliza Granicarb.

En la Tabla 2.5. se muestra la distribución de tamaños utilizada para cada uno de los materiales: arena, carbón y caliza “Granicarb”; y en la Tabla 2.6. los experimentos llevados a cabo.

Tabla 2.5. Distribución de tamaños de los materiales utilizados en la planta piloto de lecho fluidizado.

Material	dp (mm)
Arena	0,2-0,6
Carbón	0,2-1,0
Caliza	0,3-0,5

Tabla 2.6. Experimentos realizados en la planta piloto de lecho fluidizado.

T(°C)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	Ca/S
800	27	73	-	2
		-	73	
850		73	-	
		-	73	
		-	73	
900		73	-	
		-	73	
950		73	-	
		-	73	

La retención de SO₂ experimental se calculó teniendo en cuenta el caudal de alimentación de carbón, su análisis elemental y el caudal y concentración de SO₂ en el gas de salida mediante la siguiente ecuación:

$$Rs = \frac{(F_{0,carbón} X_{S,carbón} / M_s) - Q C_s}{F_{0,carbón} X_{S,carbón} / M_s}$$

Estudios anteriores han demostrado que las cenizas procedentes de la combustión de carbón son capaces de retener parte del SO₂ generado en el proceso. Por ello, se llevaron a cabo previamente los experimentos de la tabla 2.7. donde se alimentó únicamente carbón al reactor de lecho fluidizado con el objetivo de determinar la retención de SO₂ que era debida a las propias cenizas generadas en el reactor..

Tabla 2.7. Experimentos realizados en la planta de lecho fluidizado alimentando sólo carbón.

T(°C)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	Ca/S
800	27	73	-	0
		-	73	
850		73	-	
		-	73	
900		73	-	
		-	73	
950		73	-	
		-	73	

3. RESULTADOS

3.1. Análisis Termogravimétrico.

En los test de calcinación realizados en la termobalanza con diferentes concentraciones de CO_2 y rampas de temperatura en el calentamiento, en general se observó como puede verse en la Figura 3.1. que para las dos calizas se produjo una pérdida de peso debido a la descomposición del carbonato de calcio ($\text{MM}=100 \text{ g mol}^{-1}$) a óxido de calcio ($\text{MM}=56 \text{ g mol}^{-1}$) mientras que en el caso de la dolomita se producen dos pérdidas de peso; una primera correspondiente con la descomposición del carbonato de magnesio a óxido de magnesio y una segunda debida a la descomposición del carbonato de calcio a óxido de calcio. (Figura 3.1.)

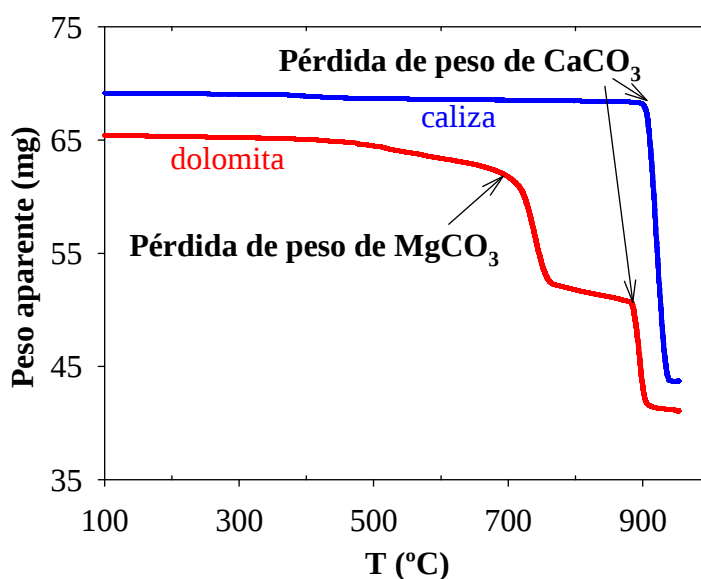


Figura 3.1. Pérdida de peso de la caliza Granicarb y la dolomita Sierra de Arcos en rampa de temperatura con una concentración de un 60% de CO_2

Asimismo, se observó que la temperatura a la que comenzaba la descomposición del CaCO_3 del sorbente dependía de la presión parcial de CO_2 utilizada en el test, aumentando dicha temperatura al aumentar la presión parcial de CO_2 . En el anexo 4 se muestra detalladamente todas las gráficas obtenidas experimentalmente.

Calculando la dw/dt para cada experimento de la Tabla 2.3. y representando dichos valores para cada sorbente frente a la temperatura se obtiene para cada caso una curva que presenta un máximo como puede verse en la Figura 3.2. De esta manera, se puede identificar la temperatura a la que la etapa de calcinación comienza a tener una velocidad de reacción alta como el punto de corte entre la recta tangente a la curva y el eje de las abscisas.

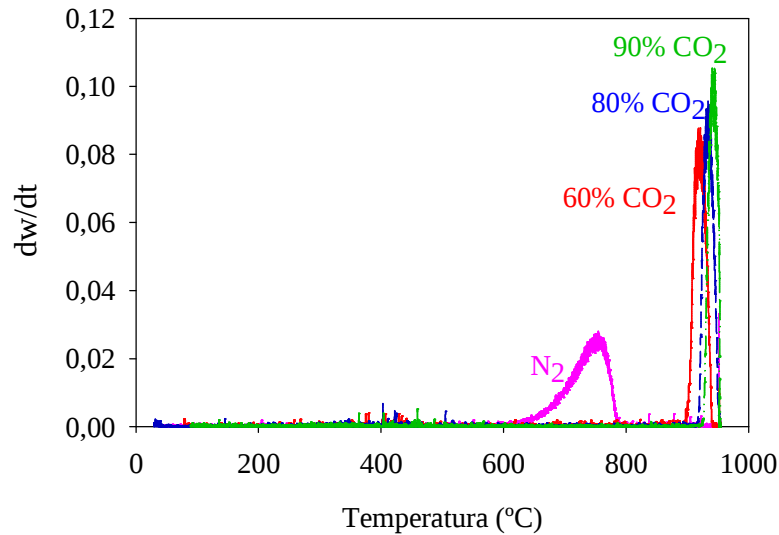


Figura 3.2. Representación de la dw/dt frente la temperatura para la caliza “Granicarb” a diferentes % de CO_2 en el gas de reacción.

A partir de estos valores de temperatura y concentración de CO_2 , se obtiene la curva de calcinación para cada sorbente las cuales se han representado en la Figura 3.3 junto con la curva de equilibrio termodinámico. Si se compara cada una de las curvas obtenidas con la curva de equilibrio $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$ se aprecia una zona -sombreada en la Figura 3.3.- donde la velocidad de calcinación es muy lenta.

En esta zona aunque el CaCO_3 puede calcinar, pero debido a la baja velocidad de calcinación cabe esperar que la velocidad de sulfatación sea mayor que la de calcinación y por lo tanto el comportamiento del sorbente cálcico sea similar al de condiciones no calcinantes. Finalmente puede observarse en esta figura como el área de desplazamiento con respecto al equilibrio termodinámico es mayor para las calizas que para la dolomita.

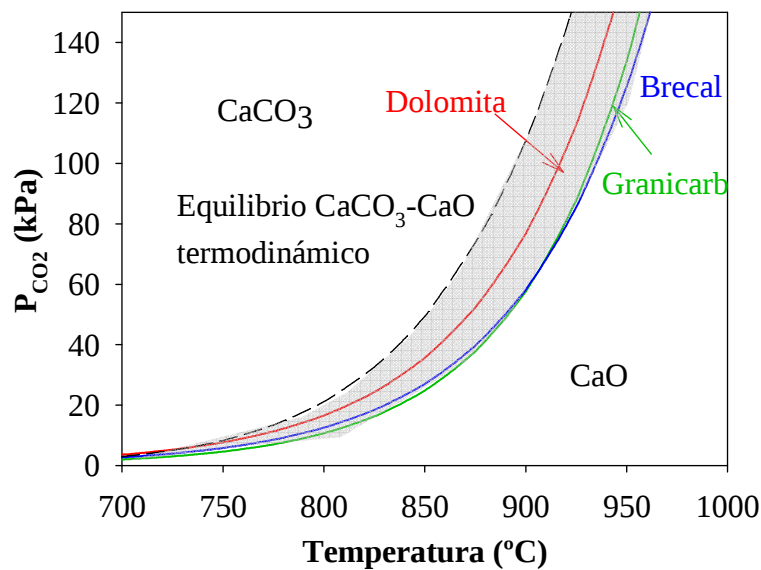


Figura 3.3. Curvas de calcinación para los tres sorbentes cálcicos.

3.2. Lecho Fluidizado Discontinuo.

Como se ha comentado anteriormente, la sulfatación de los sorbentes cálcicos en oxidación puede tener lugar en condiciones en las que el CaCO_3 puede calcinar o permanecer como carbonato cálcico. Las importantes diferencias (especialmente en la porosidad y superficie específica) entre el sorbente calcinado y sin calcinar) tendrá importantes consecuencias sobre su reactividad y capacidad de sulfatación. Existe una amplia bibliografía analizando la reactividad de sulfatación de sorbentes cálcicos en condiciones de combustión con aire calcinantes (Borgwardt, 1970; Adánez y col., 1993 y 1996; Abanades y col., 2000) y no calcinantes (Tullin y Ljungström, 1989; Fuertes y col., 1994a and 1995; Rahmani y Sohrabi, 2006). Sin embargo, existe un menor número de trabajos que analicen este proceso en condiciones de oxidación, donde las concentraciones de CO_2 y SO_2 son más elevadas que en la combustión con aire (Tullin y col., 1993; Fuertes y col., 1994b; Liu y col., 2000).

Para estudiar los efectos de las distintas variables de operación en el lecho fluidizado discontinuo (temperatura, concentración de CO_2 , tamaño de partícula, concentración de SO_2 y velocidad del gas de reacción) para cada una de estas condiciones (calcinantes y no calcinantes) se ha escogido la caliza “Granicarb”. En el Anexo 5 se muestran todas las curvas conversión-tiempo obtenidas en la experimentación en lecho fluidizado discontinuo.

3.2.1. Efecto de la temperatura.

En primer lugar se analizó el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción de sulfatación del sorbente. Las temperaturas a las que se llevaron a cabo los experimentos estuvieron comprendidas entre 800 y 950 °C, que es el intervalo típico de temperaturas de operación de los lechos fluidizados. En la Figura 3.4 se representan los resultados de conversión-tiempo obtenidos con la caliza Granicarb para una concentración de CO_2 de un 80%. En todos los casos se observa el mismo esquema de reacción, el proceso de sulfatación se lleva a cabo en dos etapas: en los primeros minutos de la reacción se tiene una velocidad de sulfatación relativamente rápida, la cual viene seguida por una etapa caracterizada por un descenso de la velocidad de reacción. Este mismo comportamiento ha sido observado por un gran número de investigadores en el pasado en la sulfatación de sorbentes cálcicos en diferentes condiciones de operación (Borgwardt, 1970; Dennis y Hayhurst, 1986; Hajaligol y col., 1988; Tullin y col., 1993; Abanades y col., 2000). Según estos estudios, el descenso observado en la velocidad de sulfatación se debe a un cambio del mecanismo de reacción en la partícula. En las etapas iniciales, la reacción transcurre con un control de la reacción química y/o de la difusión en el sistema poroso de la partícula. A medida que transcurre la reacción, el volumen de poros disminuye debido a que el volumen molar del producto (CaSO_4) es mayor que el del sólido reactante (CaO o CaCO_3), llegando a un momento en que los poros se bloquean. En este momento, la reacción prosigue según un modelo de núcleo decreciente en la partícula con control de la difusión en la capa de producto (CaSO_4) formado en el exterior de la partícula. Además también se observa como la velocidad de sulfatación aumenta trabajando en condiciones de oxidación con la temperatura, especialmente en la primera etapa siendo ésta mayor para los casos de condiciones calcinantes debido a que la porosidad del sorbente calcinado es mayor (CaO frente a CaCO_3), como se muestra en la Tabla 2.1. Esta mayor porosidad permite un mejor acceso del gas reactante al interior de las partículas, y además permite que la conversión alcanzada antes de taponarse los poros de las mismas sea mayor. Por esto, como se muestra en la Figura 3.4, la pendiente de la curva conversión-tiempo en esta

etapa es mayor en condiciones calcinantes (mayor velocidad de reacción) y el cambio en el mecanismo de reacción tiene lugar a mayores conversiones.

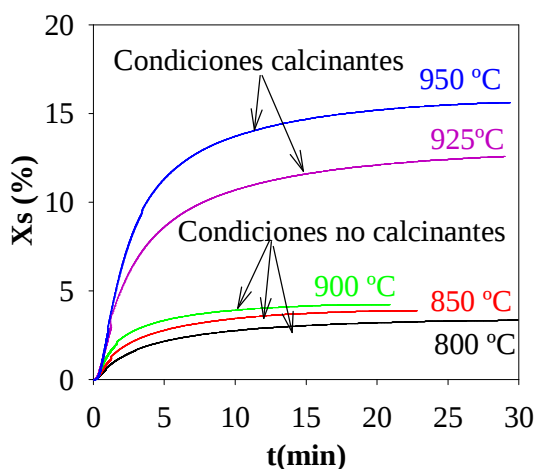


Figura 3.4. Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de sulfatación de la caliza “Granicarb” $d_p=0.3-0.5$ mm, 3000 ppm SO_2 , 80% CO_2 .

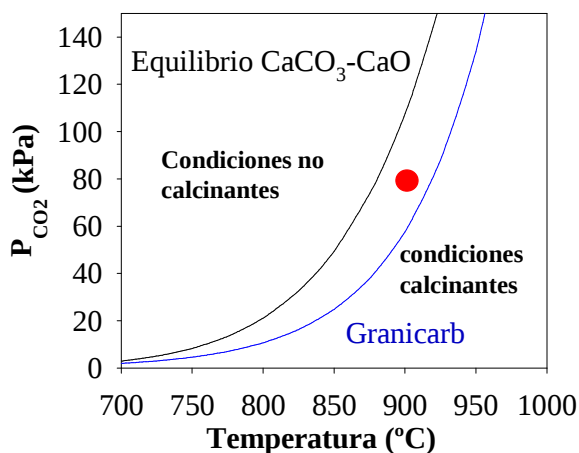


Figura 3.5. Comparación de las curvas de calcinación de los sorbentes con la curva de equilibrio $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$

Si nos guiamos por el diagrama de equilibrio $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$ de la Figura 3.5., a 900°C y 80% CO_2 (●) las condiciones de operación se encuentran en la zona de trabajo de condiciones calcinantes. Sin embargo, si observamos la Figura 3.4. se aprecia como para estas condiciones el sorbente se comporta como si se estuviese operando en condiciones no calcinantes. Esto es debido a que estas condiciones fijadas se encuentran dentro de la franja comprendida entre la curva de equilibrio y la curva de calcinación de la caliza “Granicarb”, siendo en esta zona la reacción de calcinación más lenta que la reacción de sulfatación por encontrarse cerca del punto de equilibrio. Como se ha comentado anteriormente esto estaría de acuerdo con los resultados de calcinación obtenidos previamente en termobalanza y por lo tanto se puede concluir que existe una zona de condiciones calcinantes donde el sorbente se comporta como condiciones no calcinantes produciéndose la sulfatación directa del CaCO_3 .

Estos resultados están en concordancia con estudios previos realizados en termobalanza durante largos tiempos de reacción (24 h) en donde se observó como inicialmente para estas condiciones de operación se producía la sulfatación directa de la caliza.

3.2.2. Efecto de la concentración de CO_2

Debido a que la oxidación se fundamenta en introducir al sistema una mezcla de CO_2 y O_2 como comburente, se han realizado varios ensayos variando la concentración de CO_2 para el estudio de su influencia sobre el comportamiento del sorbente cálcico a temperatura constante. La concentración de CO_2 es un factor importante en la reacción de sulfatación. De ella depende que se trabaje en condiciones no calcinantes o calcinantes.

En la Figura 3.6 se muestra el efecto de la concentración de CO_2 para los experimentos realizados a una temperatura de 900°C. Las gráficas de los experimentos realizados a otras temperaturas se muestran en el Anexo 5. Puede observarse en estas figuras como la velocidad de sulfatación y la conversión de sulfatación operando en condiciones

calcinantes es mucho mayor que en condiciones no calcinantes. No obstante, una vez centradas las condiciones de operación como calcinantes o no calcinantes, la influencia de la concentración de CO_2 es mínima.

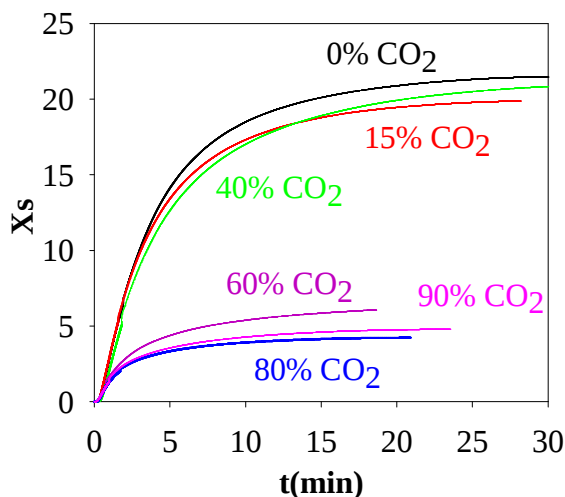


Figura 3.6. Efecto de la concentración de CO_2 sobre la conversión de sulfatación de la caliza “Granicarb” con un $\text{dp} = 0.3\text{-}0.5\text{ mm}$, 900°C y 3000 ppm SO_2 .

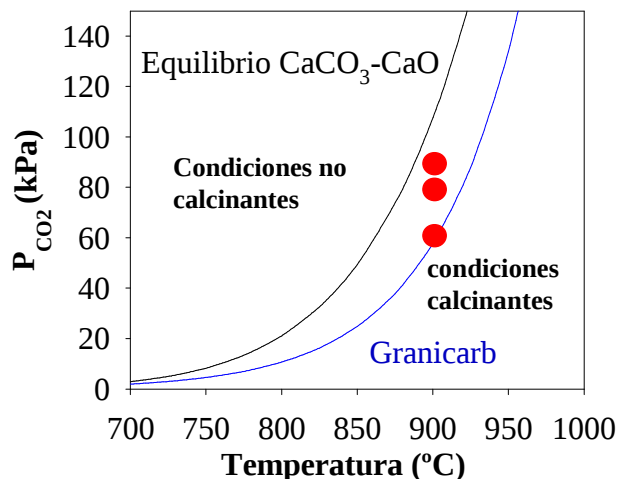


Figura 3.7. Comparación de las curvas de calcinación de los sorbentes con la curva de equilibrio $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$ para el estudio del efecto de la concentración de CO_2 .

Al igual que se ha comentado en el apartado anterior, como se observa en la Figura 3.7., cabría esperar que a una temperatura de 900°C incluso para concentraciones elevadas de CO_2 (de hasta un 90%) el sorbente se sulfatara como si operase en condiciones calcinantes, sin embargo debido a que algunas condiciones de operación (temperatura y concentración de CO_2) se encuentran situadas en la zona comprendida entre la curva de equilibrio termodinámico del $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$ y de calcinación de la caliza “Granicarb”, en estas condiciones la caliza se comporta como no calcinada produciéndose la sulfatación directa del CaCO_3 .

3.2.3. Efecto del tamaño de partícula

El tamaño de partícula es un factor importante a tener en cuenta a la hora de operar con lechos fluidizados ya que es necesario escoger un tamaño de partícula de sorbente apropiado para evitar su elutriación durante el proceso de combustión en lechos fluidizados burbujeantes y un tamaño que permita la circulación de sólidos en los lechos fluidizados circulantes. Por ello, es importante conocer el comportamiento de la caliza para varios tamaños de partícula.

La influencia del tamaño de las partículas de la caliza “Granicarb” sobre la variación de la conversión de sulfatación con el tiempo se muestra en la Figura 3.8. Como se observa, la velocidad de reacción aumenta al disminuir el tamaño de las partículas. Por consiguiente, la conversión máxima alcanzada es menor cuanto mayor sea el tamaño de partícula tanto en condiciones calcinantes como en condiciones no calcinantes. Esto se debe a que en el caso de las partículas de sorbente de menor tamaño el volumen de partícula reaccionado antes de que se produzca el taponamiento de los poros es mayor con respecto al volumen total de partícula capaz de reaccionar con el SO_2 , obteniéndose como consecuencia mayores conversiones de sulfatación.

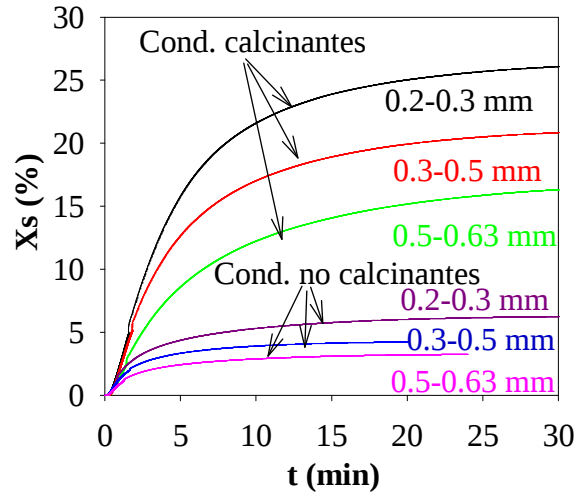


Figura 3.8. Efecto del tamaño de partícula sobre la conversión de sulfatación de la caliza “Granicarb” a 900°C, 3000 ppm SO₂ en condiciones calcinantes y no calcinantes (40 y 80% CO₂ respectivamente)

En la Figura 3.9. se muestran las microfotografías realizadas mediante la técnica SEM-EDX a la caliza “Granicarb” tras experimentos en termobalanza de calcinación y posterior sulfatación de 24 horas. Se puede observar en estas microfotografías como en la parte interna de la partícula de menor tamaño existe una importante cantidad de azufre que ha reaccionado mientras que con la partícula de mayor tamaño, la conversión de sulfatación es muy baja estando la capa de sulfato de calcio únicamente en la superficie externa de la partícula y quedando todo el interior de la partícula sin reaccionar. Estos resultados están en concordancia con los resultados experimentales realizados en el lecho fluidizado discontinuo

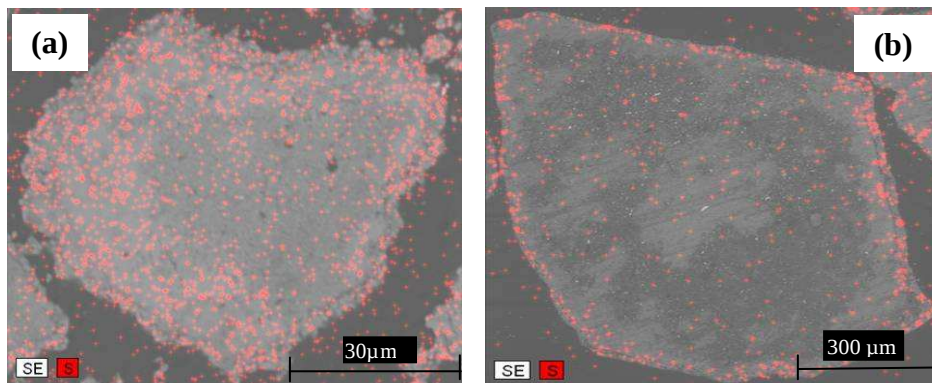


Figura 3.9. Micrografías SEM-EDX mostrando la concentración relativa de azufre en el interior de partículas de caliza Granicarb de diferente tamaño parcialmente sulfatadas. (a) $d_p = 0.06-0.1$ mm; (b) $d_p = 0.8-1.0$ mm.

3.2.4. Efecto de la concentración de SO₂.

Para analizar el efecto de la concentración de SO₂ en la velocidad de sulfatación se realizaron experimentos con distintas presiones parciales de SO₂. En la Figuras 3.11. y 3.12. se muestran los resultados obtenidos con distintas concentraciones de SO₂ (1500, 3000 y 4500 ppmv) tanto para condiciones calcinantes como no calcinantes. Estos experimentos se realizaron a 900 °C y con un tamaño de partícula de 0.3-0.5 mm.

La conversión de sulfatación es mayor para condiciones calcinantes que no calcinantes ya que trabajando en condiciones calcinantes la porosidad del sorbente es mayor debido a que el volumen molar del CaO es menor que el volumen molar del CaCO₃, permitiendo que el SO₂ difunda mejor hacia el interior de la partícula.

Se observa como a medida que se aumenta la presión parcial de SO₂ la velocidad de reacción es mayor tanto para condiciones calcinantes como no calcinantes, como consecuencia de que la velocidad de reacción es función exponencial de la concentración de SO₂ mediante la siguiente expresión:

$$\frac{dX}{dt} = k C_{\text{SO}_2}^n \quad (\text{Ec 3.1})$$

donde k es la constante aparente de la velocidad de reacción en (m³ mol⁻¹)ⁿ s⁻¹, C_{SO₂} la concentración de SO₂ en mol/m³ y n el orden de reacción aparente.

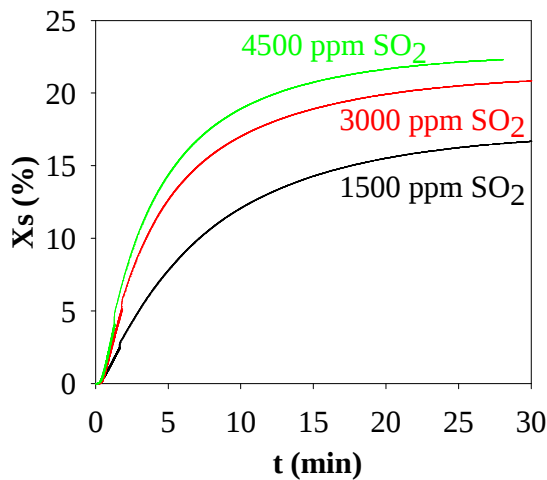


Figura 3.11. Efecto de la concentración de SO₂ condiciones calcinantes, 40% CO₂, 900°C

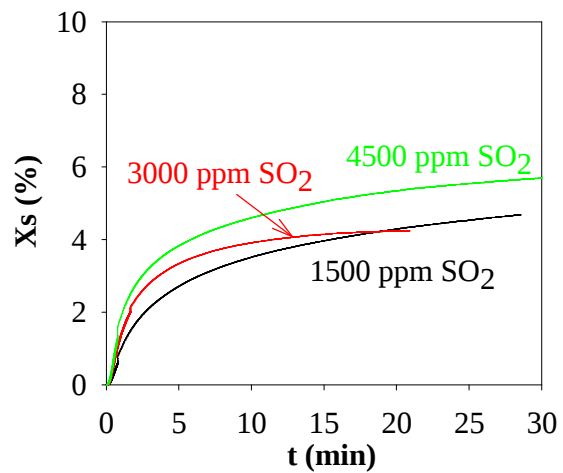


Figura 3.12. Efecto de la concentración de SO₂ condiciones no calcinantes, 80% CO₂, 900°C

3.2.5. Efecto de la velocidad del gas de reacción.

Los lecho fluidizados se caracterizan por estar formados por una fase emulsión y una fase burbuja, existiendo una transferencia de materia entre ambas (Levenspiel, 1981). En la Figura 3.13. se muestra un esquema de dichas fases. En la emulsión se concentran los sólidos presentes en el lecho, con una porosidad igual a la de mínima fluidización. Por la

fase burbuja, dependiendo de la velocidad de trabajo, puede estar pasando una gran parte del gas que se alimenta al reactor

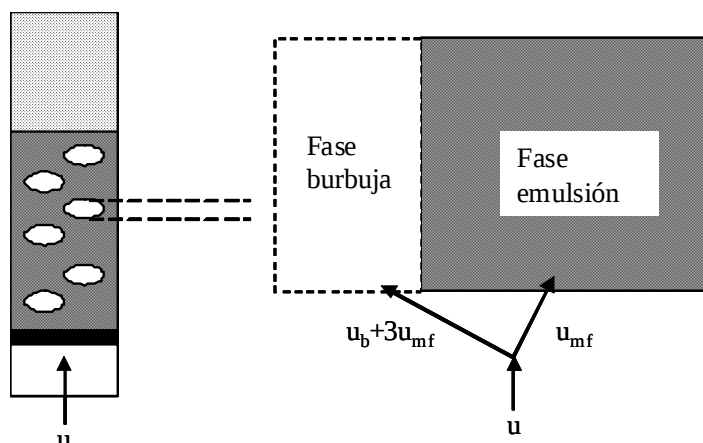


Figura 3.13. Esquema de la zona emulsión y burbuja en lecho fluidizado.

La velocidad del gas en un lecho fluidizado afecta a su comportamiento hidrodinámico, y la hidrodinámica del reactor de lecho fluidizado discontinuo es un factor importante a tener en cuenta para elegir el mejor modelo que prediga los resultados experimentales. Por ello se realizaron experimentos a varias velocidades del gas de reacción, 16-20-26 cm/s, para analizar su efecto a unas condiciones de operación de 900 °C y 40% CO₂. El peso de muestra de caliza “Granicarb” introducida al lecho varió de 4 a 6.5 gramos para mantener constante la relación velocidad-peso de caliza en cada experimento.

En la Figura 3.14 se muestran los resultados conversión-tiempo obtenidos con diferentes velocidades del gas de reacción. Como puede observarse la velocidad de sulfatación permanece prácticamente inalterada independientemente de la velocidad de gas de reacción utilizada. Esto nos indica que la transferencia de materia entre ambas fases puede considerarse infinita. Este hecho importante a tener en cuenta para el desarrollo futuro del modelo hidrodinámico del lecho fluidizado con el objeto de obtener los parámetros cinéticos de los sorbentes cálcicos.

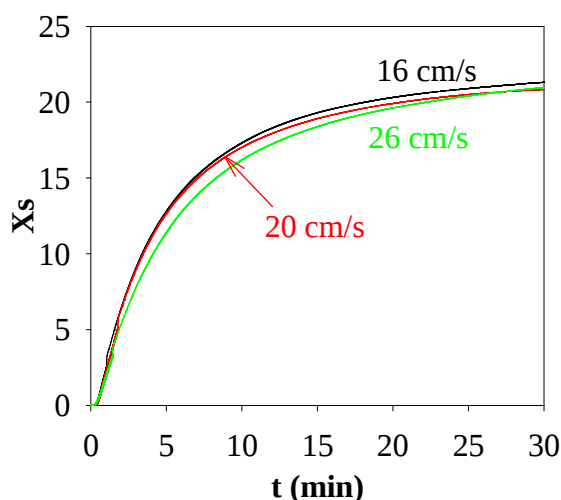


Figura 3.14. Efecto de la velocidad de gas comburente sobre la conversión de sulfatación de la caliza “Granicarb” a 900°C, 3000 ppm SO₂, 40% CO₂, dp=0.3-0.5 mm.

3.2.6. Comparación de sorbentes cálcicos.

Con el objetivo de comparar la velocidad y capacidad de sulfatación de diferentes sorbentes, además de con la caliza “Granicarb” se realizaron experimentos de sulfatación con otra caliza “Brecal” y una dolomita “Sierra de Arcos”. En las Figuras 3.15. y 3.16. se muestran los resultados obtenidos con los sorbentes trabajando tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes. Se observa como la caliza “Granicarb” es algo más reactiva que la “Brecal”. Sin embargo la mayor diferencia se encuentra entre la dolomita y las dos calizas. Tanto la velocidad de sulfatación como la conversión alcanzada para la dolomita es mucho mayor que las alcanzadas por las dos calizas. Esta diferencia es grande en todas las condiciones pero es especialmente importante en condiciones no calcinantes. La mayor velocidad de reacción y conversión de sulfatación de la dolomita con respecto a las calizas es debido a que como se mostraba en la Tabla 2.1. la dolomita presenta un elevado contenido en MgCO_3 , cuya temperatura de equilibrio de descomposición se sitúa en torno a los 400°C , haciendo que en el intervalo de temperaturas en el que se trabaja en procesos de combustión todo el MgCO_3 se encuentre como MgO . Este MgO presenta un menor volumen molar que el MgCO_3 , aportando por tanto una mayor porosidad al sorbente y permitiendo que el SO_2 difunda mejor hacia el interior de la partícula (Fuertes y col, 1995).

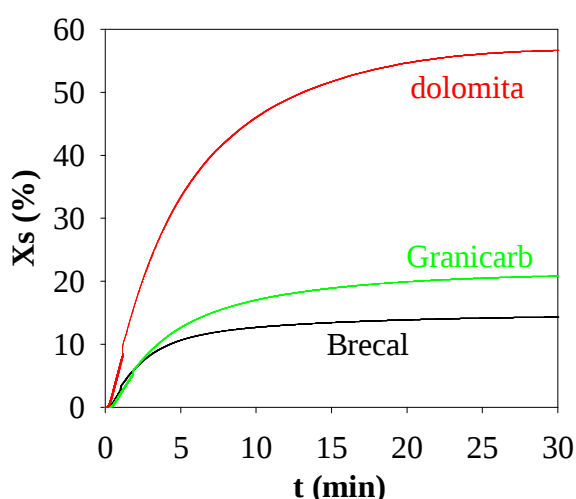


Figura 3.15. Conversión de sulfatación para los tres sorbentes cálcicos en condiciones calcinantes (900°C , 40% CO_2) con un $d_p = 0.3\text{-}0.5\text{ mm}$

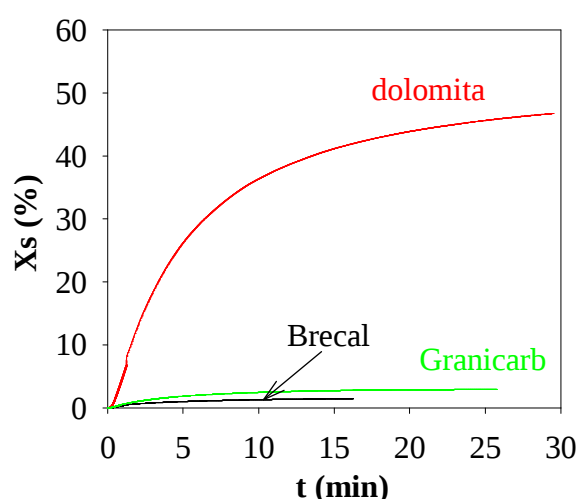


Figura 3.16. Conversión de sulfatación para los tres sorbentes cálcicos en condiciones no calcinantes (800°C , 90% CO_2) con un $d_p = 0.3\text{-}0.5\text{ mm}$.

3.3. Planta Piloto de Lecho Fluidizado.

Además de los experimentos con lecho fluidizado discontinuo se realizaron experimentos en una planta piloto trabajando con alimentación en continuo tanto de carbón como de caliza, para analizar el proceso en condiciones más reales de operación.

3.3.1. Retención de SO_2 en las cenizas del carbón.

Estudios previos (Fuertes y col. 1992, de Diego y col. 1996) han demostrado que las cenizas procedentes del carbón son capaces de retener azufre durante el proceso de combustión en calderas. Para conocer su capacidad de retención, se realizaron experimentos en estado estacionario sin adición de caliza a varias temperaturas y

concentraciones de CO_2 alimentando directamente carbón al lecho fluidizado a través de un tornillo sinfín. Se midieron las emisiones de SO_2 generadas y se calculó la retención teniendo en cuenta el valor de SO_2 esperado a partir del análisis inmediato y elemental del carbón. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.16. donde se observa como la retención de azufre para todos los experimentos está en torno a un 10-15 % disminuyendo ligeramente al aumentar la temperatura.

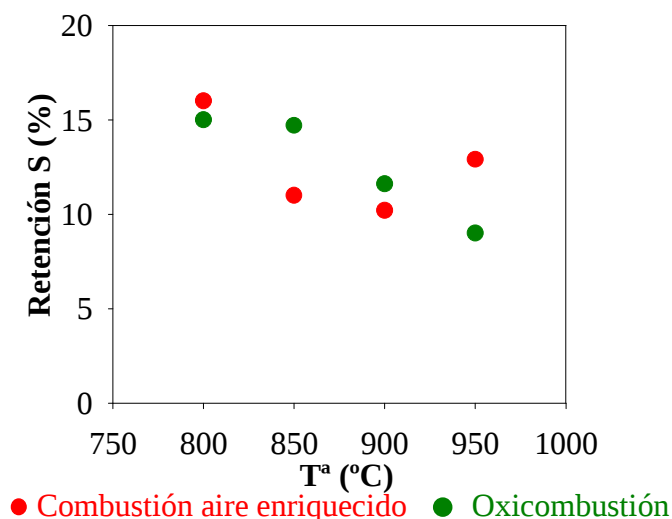


Figura 3.16. Retención de azufre de las cenizas de carbón a diferentes temperaturas en condiciones de combustión con aire enriquecido y en condiciones de oxidación.

3.3.2. Retención de SO_2 por la caliza Granicarb

Una vez conocida la retención de SO_2 por las cenizas se realizaron experimentos en la planta piloto de lecho fluidizado con alimentación tanto de carbón como de caliza.

Los experimentos se llevaron a cabo a cuatro temperaturas diferentes, 800 – 850 – 900 – 950 °C, manteniendo constante el porcentaje de O_2 (27%) en la alimentación, la velocidad del gas a la entrada del combustor (0.3 m/s) y la relación molar $\text{Ca} / \text{S} = 2$. Se alimentó continuamente arena para controlar el tiempo de residencia del sorbente en el combustor.

En la Figura 3.17. se muestran los resultados obtenidos trabajando tanto con aire enriquecido como en condiciones de oxidación. Se observa como la retención de azufre aumenta inicialmente al aumentar la temperatura hasta alcanzar un máximo y disminuye tanto para el caso de operar en condiciones de combustión con aire enriquecido como en condiciones de oxidación.

En combustión con aire enriquecido la retención óptima de SO_2 se obtuvo en torno a 850 °C, mientras que en condiciones de oxidación la retención máxima se obtuvo en torno a los 900-925°C. Trabajando en condiciones de oxidación puede apreciarse como hay un incremento importante en la retención de SO_2 con el aumento de temperatura al cambiar de condiciones no calcinantes a calcinantes. Mayores aumentos de temperatura producen una disminución en la retención de azufre, lo que puede ser debido a la sinterización del sorbente.

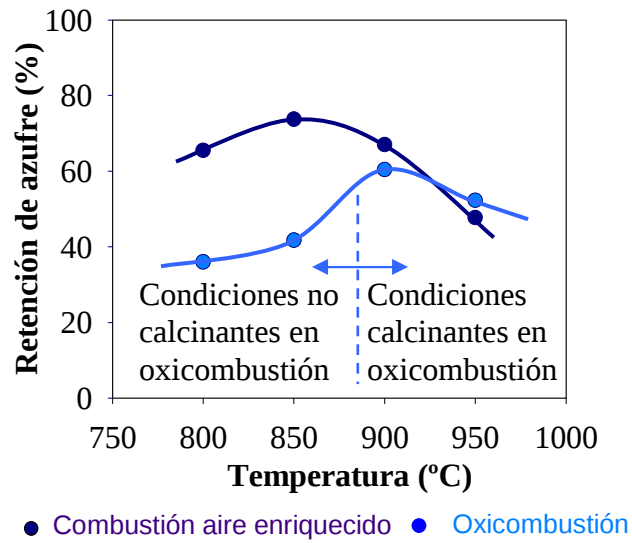


Figura 3.17. Retención de azufre de la caliza “Granicarb” obtenida en la experimentación en la planta piloto de lecho fluidizado.

Comparando las retenciones de SO_2 para cada caso a la temperatura óptima de trabajo se observa que las retenciones de SO_2 en condiciones de oxidación son ligeramente inferiores a las obtenidas operando en condiciones de combustión con aire enriquecido.

4. CONCLUSIONES.

4.1. Análisis temogravimétrico.

De los experimentos de calcinación de los sorbentes cálcicos realizados en termobalanza en rampa de temperatura hasta 950 °C puede concluirse:

- La descomposición del sorbente se desplaza a temperaturas mayores conforme se aumenta la concentración de CO_2 en el gas de reacción.
- En condiciones calcinantes existe una pequeña zona donde la velocidad de calcinación es muy lenta y una amplia zona donde la velocidad de calcinación es rápida.

4.2. Lecho Fluidizado Discontinuo.

De los experimentos de sulfatación de los sorbentes cálcicos realizados en el lecho fluidizado discontinuo puede concluirse:

- En la zona de condiciones calcinantes, donde la velocidad de calcinación es muy lenta la velocidad de sulfatación es mayor que la velocidad de calcinación haciendo que la caliza se comporte como si se encontrara operando en condiciones no calcinantes.
- El proceso de sulfatación se lleva a cabo en dos etapas tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes. En la primera etapa donde la velocidad de sulfatación es relativamente rápida la velocidad de reacción está controlada por la reacción química y/o difusión en el sistema poroso. En la segunda etapa, la cual es más lenta, la velocidad de reacción está controlada por la difusión en la capa de producto.
- La velocidad de sulfatación trabajando en condiciones típicas de oxidación aumenta al aumentar la temperatura de reacción, especialmente en la primera etapa.
- La concentración de CO_2 en el gas de reacción influye en el comportamiento de la caliza en cuanto a operar en condiciones calcinantes o no calcinantes, pero una vez establecida la condición de trabajo (calcinante o no calcinante), la concentración de CO_2 apenas influye sobre el comportamiento de la caliza “Granicarb” en la retención de SO_2 .
- La velocidad de sulfatación y la conversión máxima alcanzada por los sorbentes calcinados es mayor que con los sorbentes no calcinados (sulfatación directa) debido a su mayor porosidad.
- Un aumento del tamaño de partícula de la caliza “Granicarb” implica una menor retención de SO_2 . El bloqueo de los poros impide la sulfatación de las partes internas de la caliza por lo que la conversión de sulfatación disminuye conforme aumenta el tamaño de partícula.

- Un aumento de la concentración de SO_2 implica un aumento de la retención de SO_2 ya que la velocidad de reacción es función exponencial de la concentración de SO_2 .
- La velocidad del gas de reacción en el lecho fluidizado discontinuo, manteniendo una misma relación peso de caliza-velocidad, no influye sobre la retención de SO_2 . Por lo tanto, se puede considerar que la velocidad de transferencia de materia entre la fase burbuja y la fase emulsión es infinita.
- La dolomita presenta mayores velocidades de sulfatación y mayores conversiones del CaCO_3 que las calizas, debido a que la presencia del MgO facilita la difusión del SO_2 hacia el interior de las partículas.

4.3. Planta Piloto de Lecho Fluidizado.

De los experimentos realizados sobre la retención de SO_2 durante el proceso de combustión en la planta piloto de lecho fluidizado burbujeante con alimentación en continuo de carbón y caliza puede concluirse:

- La retención de SO_2 por las cenizas procedentes del carbón utilizado en el estudio está en torno a un 10 -15% independientemente de la concentración de CO_2 , y disminuyendo ligeramente al aumentar la temperatura.
- La temperatura óptima de trabajo se desplaza desde 850 °C en la combustión con aire hasta los 900-925 °C en condiciones de oxidación.
- Con la caliza utilizada, trabajando a la temperatura óptima de combustión en cada tecnología, las retenciones obtenidas en condiciones de oxidación son ligeramente inferiores a las obtenidas en condiciones de combustión con aire.
- En condiciones de oxidación las retenciones de SO_2 son mayores en condiciones calcinantes que en no calcinantes.
- A altas temperaturas (en torno a 950°C) se obtienen menores conversiones de sulfatación por la posible sinterización de la capa de producto, CaSO_4 .

5. TRABAJO FUTURO.

5.1. Termobalanza y Lecho Fluidizado Discontinuo

- Continuar con el estudio del comportamiento de otros sorbentes cálcicos durante la reacción de sulfatación tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes.
- Determinar los parámetros cinéticos de la reacción de sulfatación para las calizas y dolomita utilizando un modelo que se ajuste correctamente con los resultados experimentales obtenidos.
- Comparar los resultados cinéticos obtenidos en termobalanza y en lecho fluidizado discontinuo.
- Seleccionar los sorbentes más apropiados para utilizar en los lechos fluidizados.

5.2. Planta Piloto de Lecho Fluidizado.

- Estudiar del comportamiento de la caliza “Granicarb” durante la reacción de sulfatación empleando otros tipos de carbón, variando la relación molar Ca/S a alimentar en el reactor y utilizando otras composiciones de gas de alimentación (diferentes % CO₂).
- Estudiar el comportamiento de otros sorbentes cálcicos.
- Optimizar las condiciones de trabajo para el proceso de oxidación desde el punto de vista de la retención de SO₂.

5.3. Diseño de Lechos Fluidizados.

- Realizar el modelado y simulación de un combustor de lecho fluidizado circulante.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- Abanades, J.C.; de Diego, L.F.; García-Labiano, F.; Adánez, J. "Residual Activity of Sorben Particles with a Long Residence Time in a CFBC". *AIChE J.*, 2000, 46, 1888-1893.
- Adánez, J.; García-Labiano, F.; Gayán, P. "Sulfur retention in AFBC. Modelling and sorbent characterization methods". *Fuel Processing Technology*, 1993, 36, 73-79.
- Adánez, J.; Gayán, P.; García-Labiano, F. "Comparison of Mechanistic Models for the Sulfation Reaction in a Broad Range of Particle Sized of Sorbents". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, 2190-2197.
- Barin, I. *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim: VCH, Verlag:Weinheim; 1989.
- Borgwardt, R.H. "Kinetics of the Reaction of SO₂ with Calcined Limestone". *Env. Sci.&Tech.*, 1970, 4, 59-63.
- de Diego, L. F., Adánez J., Gayán P. "Modelling and simulation of the sulphur retention in circulating fluidized bed combustors" *Chemical Engineering Science* , 96, 51, 3077-3082
- de Diego, L.F.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Adánez, J.; Gayán, P. "Simultaneous Calcination and Sulfidation of Calcium-Based Sorbents". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 3261-3269.
- Fuertes A. B., Artosa V., Pisa J.J, Marbána G. and. Palacios J. M. "Sulphur retention by ash during fluidized bed combustion of bituminous coals". *Fuel*, 1992, 71, 507-511.
- Fuertes, A.B.; Velasco, G.; Fuente, E.; Álvarez, T. "Analysis of the direct sulfation of calcium carbonate". *Thermochimica Acta*, 1994a, 242, 161-172.
- Fuertes, A.B.; Velasco, G.; Fuente, E.; Álvarez, T. "Study of the direct sulfation of limestone particles at high CO₂ partial pressures". *Fuel Processing Technology* 1994b, 38, 181-192.
- Fuertes, A.B.; Velasco, G.; Álvarez, T.; Fernández, M.J. "Sulfation of dolomite particles at high CO₂ partial pressures". *Thermochimica Acta*, 1995, 254, 63-78.
- García-Labiano, F.; Abad, A.; de Diego, L.F.; Gayán, P.; Adánez, J. "Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations". *Chemical Engineering Science*, 2002, 57, 2381-2393.
- IPCC, 2005. 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. Barker T., I. Bashmakov, L. Bernstein, J. E. Bogner, P. R. Bosch, R. Dave, O. R. Davidson, B. S. Fisher, S. Gupta, K. Halsnæs, G.J. Heij, S. Kahn Ribeiro, S. Kobayashi, M. D. Levine, D. L. Martino, O. Masera, B. Metz, L. A. Meyer, G.-J. Nabuurs, A. Najam, N. Nakicenovic, H. -H. Rogner, J. Roy, J. Sathaye, R. Schock, P. Shukla, R. E. H. Sims, P. Smith, D. A. Tirpak, D. Urge-Vorsatz, D. Zhou, 2007: Technical Summary. In: Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [B. Metz, O. R. Davidson, P. R. Bosch, R. Dave, L. A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA
- Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering; John Wiley and Sons: New York, 1981.
- Liu, H.; Katagiri, S.; Kaneko, U.; Okazaki, K. "Sulfation behavior of limestone under high CO₂ concentration in O₂/CO₂ coal combustion". Fuel 2000, 79, 945-953.
- Rahmani, M.; Sohrabi, M. "Direct Sulfation of Calcium Carbonate Using the Variable Diffusivity Approach". Chem. Eng. Technol., 2006, 29, 1496-1501.
- Tullin, C.; Ljungström, E. "Reaction between Calcium Carbonate and Sulfur Dioxide". Energy & Fuels, 1989, 3, 284-287.
- Tullin, C.; Nyman, G.; Ghardashkhani, S. "Direct Sulfation of CaCO₃: The Influence of CO₂ Partial Pressure". Energy & Fuels, 1993, 7, 512-519.

ANEXOS