

INDICE

Editorial 1

Captura de CO₂ en procesos pre-combustión. Experiencia real de ELCOGAS en GICC Puertollano 2

Captura de CO₂ en procesos postcombustión 8

CIUDEN experiences in CO₂ capture by oxycombustion ... 12

Procesos de captura de CO₂ mediante los ciclos de carbonatación-calcinación de CaO 17

Estado actual del proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno 21

Development of fluidized bed reactors to capture CO₂ with CaO 26

SO₂ retention in Oxy-Coal fluidized bed combustors and its influence on pollutant gases 29

Editores Invitados:

M^a Jesús Lázaro Elorri
Francisco García Labiano
Javier Herguido Huerta

Editor Jefe:

F. José Maldonado Hódar
Universidad de Granada

Editores:

Miguel Montes
INCAR. Oviedo

Patricia Álvarez
INCAR. Oviedo

Olga Guerrero
Universidad de Málaga

Jorge Bedia
Universidad Autónoma Madrid

M. Ángeles Lillo-Ródenas
Universidad de Alicante

Manuel Sánchez-Polo
Universidad de Granada

Isabel Suelves
ICB-CSIC, Zaragoza

Editorial

El cambio climático es uno de los principales retos a los que se enfrenta la sociedad actual. Todas las evidencias científicas sugieren que la temperatura global del planeta puede aumentar hasta 4 °C para el año 2050 en relación con los niveles preindustriales si se continúa la tendencia actual de emisión de gases de efecto invernadero. Dicho aumento de temperatura tendría consecuencias catastróficas en el planeta, como disminución del hielo en los polos y glaciares, aumento del nivel de mar, aumento de la frecuencia e intensidad de fenómenos meteorológicos extremos, extinción de especies animales y vegetales, e impactos sobre la salud humana, etc. Todo ello producirá un desequilibrio todavía mayor entre países puesto que las regiones más desfavorecidas del planeta son precisamente las más vulnerables a dichos fenómenos. La cumbre del clima que se celebrará en París durante este año 2015 aspira a establecer las bases para un acuerdo mundial sobre el desafío del cambio climático. Hay razones para un moderado optimismo ya que las tres mayores economías del mundo (la Unión Europea, los Estados Unidos y China) han dado un paso al frente. Estados Unidos se ha propuesto reducir sus emisiones un 26-28% en 2025 respecto al año 2005. China se ha fijado el objetivo de disminuir las suyas en cifras absolutas a partir de 2030. La Unión Europea ha adoptado la decisión vinculante de reducir las suyas un 40% en 2030. Hay que tener en cuenta que entre los tres son responsables del 46% de las emisiones totales del planeta.

Entre las soluciones que se plantean se encuentra el aumento de la eficiencia energética de los procesos de generación de energía eléctrica, desarrollo de energías renovables y de la energía nuclear, uso de combustibles con menor contenido en carbono, etc. Sin embargo, con todas ellas no se prevé que sea posible alcanzar los objetivos fijados. En este contexto se plantean una nueva opción que consiste en la captura y almacenamiento del CO₂ (CAC) generado durante el uso de combustibles fósiles hasta que se desarrollen plenamente las demás tecnologías.

En el presente boletín del GEC se finalizan los artículos del curso sobre *Tecnologías Avanzadas en la Generación Limpia de Energía* TAGLE-2013, organizada por el Grupo Español del Carbón (GEC), el Instituto de Carboquímica (ICB) del CSIC y el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA) de la Universidad de Zaragoza, y que se celebró en Mayo de 2013 en Zaragoza. En el tercer bloque temático del curso

se muestran las principales opciones de captura de CO₂, que es la primera etapa del proceso CAC, haciendo especial énfasis en la investigación desarrollada en España en cada una de ellas.

La finalidad del proceso de captura consiste en producir una corriente concentrada de CO₂ a la vez que se genera energía. Para ello se han planteado las opciones de postcombustión, precombustión y oxicomustión. La postcombustión consiste en captar el CO₂ de los humos producidos tras la combustión. La vía de precombustión consiste en producir hidrógeno, separando el CO₂ antes de que se produzca el proceso de combustión del H₂. Los procesos de oxicomustión consisten en quemar con oxígeno puro, lo cual produce una corriente concentrada de CO₂ al evitar la presencia del N₂ del aire en la caldera de combustión. Obviamente ello requiere de una etapa previa de producción de oxígeno. En España se han realizado importantes aportaciones a la investigación en cada una de las diferentes opciones pudiendo destacarse la planta piloto industrial de captura de CO₂ situada en la central térmica de Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (GICC) de ELCOGAS en Puertollano, o la investigación desarrollada a través de la Fundación Ciudad de la Energía (CIUDEN) sobre procesos de oxicomustión en las calderas de carbón pulverizado (20 MWt) o calderas de lecho fluidizado circulante (30 MWt).

Dentro de este apartado del curso se han incluido también dos de los procesos de segunda generación de captura de CO₂ que presentan un gran potencial de desarrollo debido a los buenos datos económicos previstos para la captura una vez que se desarrolle la tecnología, como son los procesos de calcinación-carbonatación y la combustión con transportadores sólidos de oxígeno (en inglés, chemical-looping combustion). Cabe mencionar que una parte importante del desarrollo de ambos procesos ha sido realizado en el ámbito del CSIC en el Instituto Nacional del Carbón y el Instituto de Carboquímica.

Con estos artículos se finalizan los trabajos presentados en el curso TAGLE-2013. Los organizadores del curso esperamos que los temas tratados hayan sido de vuestro interés y que el desarrollo de tecnologías limpias en la generación de energía sea una realidad en un futuro no muy lejano.

M^a Jesús Lázaro Elorri (ICB-CSIC)
Francisco García Labiano (ICB-CSIC)
Javier Herguido Huerta (IQTMA-UZ)

Captura de CO₂ en procesos pre-combustión. Experiencia real de ELCOGAS en GICC Puertollano

CO₂ pre-combustion capture. ELCOGAS' real experience at Puertollano IGCC

P. Casero^{1*}, P. Coca¹, F. García¹, N Hervás²

¹ ELCOGAS R&D Department. Carretera Calzada de Calatrava km. 27, 13500 Puertollano, España.

² Universidad de Castilla La Mancha, Avda. Camilo José Cela 12, 13071 Ciudad Real, España.

* Corresponding author: pcasero@elcogas.es

Abstract

In commitment to the urgent global need to reduce greenhouse gases emissions to mitigate climate change and to create a future scenario based on clean energy, Carbon Capture and Storage (CCS) technologies have a vital role as a safe and efficient large scale solution. CO₂ capture is the first stage of the CCS, and among the diverse technologies, pre-combustion way is currently the most used at industrial scale. In this paper an industrial CO₂ capture pilot plant using this technology and in operation integrated in the ELCOGAS' Puertollano IGCC Plant is described in depth.

Resumen

En compromiso con la urgente necesidad global de reducir las emisiones de gases causantes de efecto invernadero para mitigar el cambio climático y crear un futuro escenario basado en energías limpias, las tecnologías de Captura y Almacenamiento de Carbono (CAC) tienen un rol vital como solución a gran escala segura y eficaz. La captura de CO₂ es la primera etapa de la CAC y entre las diversas tecnologías posibles, la vía pre-combustión es la más utilizada actualmente a escala industrial. En este artículo se describe en profundidad una planta piloto industrial de captura de CO₂ que emplea esta tecnología y que se encuentra en funcionamiento integrada en la central térmica GICC de ELCOGAS en Puertollano.

1. Las tecnologías de Captura y Almacenamiento de Carbono

El mundo actual depende de la energía, predominantemente de los combustibles fósiles, y los pronósticos para el crecimiento de la demanda de energía indican que esta dependencia continuará durante muchas décadas. El sector de la energía es responsable de aproximadamente dos tercios de las emisiones totales de gases de efecto invernadero, que están contribuyendo al aumento significativo de la temperatura de la tierra, causa del cambio climático. El cambio climático es uno de los principales retos a los que se enfrenta la sociedad actual y las evidencias científicas sugieren que el planeta se dirige hacia un aumento en la temperatura global media de entre 3,6 y 5,3°C^[1] comparado con los niveles pre-industriales. Un escenario 4°C sería tan diferente del actual que constituiría una seria incertidumbre para las generaciones futuras, y por ello más de 100 países han respaldado un compromiso para conseguir profundas reducciones en las emisiones globales, a fin de mantener dicho aumento de la temperatura por debajo de los 2°C. Para conseguir este objetivo y proporcionar energía segura y limpia a la vez que se

mantiene el desarrollo, debe transformarse el modo en que generamos y usamos la energía.

La cartera de soluciones incluye el uso de energías renovables, medidas de eficiencia energética y el empleo de combustibles fósiles y biomasa combinado con tecnologías de Captura y Almacenamiento de Carbono (CAC). Según estimaciones realizadas por el Global CCS Institute en el 2013, la CAC contribuye con un 14% a la reducción de emisiones acumulada hasta el 2050 en un escenario 2°C, teniendo por tanto un fuerte potencial para ser competitiva con otras tecnologías en el objetivo de conseguir un futuro bajo en carbono.

Respecto a la situación mundial actual de los proyectos de CAC, a febrero de 2014 se tiene un total de 60 proyectos integrados a gran escala, con 12 proyectos en operación, nueve en construcción y otros 39 en diferentes etapas de la planificación del desarrollo.

La primera fase de las tecnologías CAC es la captura del CO₂. Se trata de procesos ampliamente conocidos y establecidos a escala comercial desde hace décadas en la industria química y del gas natural, ya que es una etapa necesaria en el procesado. Sin embargo, en la industria de la generación de energía, la captura es un concepto relativamente nuevo y en lento progreso, que requiere de la financiación de más proyectos de demostración a escala relevante para el despliegue generalizado de su aplicación. Esto se debe principalmente a los altos costes de un proyecto a gran escala en este tipo de industria, costes que pueden reducirse mediante el desarrollo de nuevas tecnologías efectivas de captura y mediante las lecciones aprendidas de la experiencia.

2. La captura de CO₂ pre-combustión

Las diferentes tecnologías posibles de captura se agrupan en tres clases en función del momento en el que se realice la eliminación del CO₂ del combustible: pre-combustión (eliminación antes del proceso de combustión), post-combustión (ídem tras el proceso de combustión) u oxi-combustión (en el propio proceso de combustión). La aplicación de una u otra tecnología es adecuada según el tipo de actividad industrial, siendo en general la vía pre-combustión la predominante: de los 12 proyectos mundiales integrados a gran escala actualmente en operación, todos utilizan pre-combustión, así como en ocho de los nueve que hay en construcción.

El proceso general de captura de CO₂ en **pre-combustión** comprende las siguientes etapas:

- **Producción de un gas de síntesis**, mediante la reacción de un compuesto carbonoso con O₂

y agua a alta temperatura y presión, generando un gas combustible compuesto mayoritariamente por CO e H₂. Las tecnologías existentes están ampliamente desarrolladas, siendo las dos principales el reformado con vapor de un combustible gaseoso y la gasificación de combustibles sólidos.

- **Acondicionamiento del gas sintético** obtenido en la etapa anterior, mediante la eliminación de cenizas, partículas, compuestos de azufre y otras impurezas.

- **Conversión de CO a CO₂**. La única tecnología existente y ampliamente utilizada en la industria química es la reacción gas-agua (*Water-Gas-Shifting*) mediante la adición de vapor, para convertir CO en CO₂ a la vez que se maximiza la cantidad de H₂ presente en el gas.

- **Separación del CO₂ e H₂ del gas convertido**. Existen varias tecnologías utilizadas en la industria para separación de gases como son la absorción, la adsorción, membranas, y destilación criogénica.

Como resultado de estas tres etapas se obtiene por un lado un gas combustible conteniendo principalmente hidrógeno que se envía a la aplicación deseada (producción de electricidad o para síntesis de otros productos), y por otro lado una corriente conteniendo principalmente CO₂ con un cierto grado de impurezas (que dependerá de las tecnologías utilizadas en cada etapa) que queda disponible para su eventual almacenamiento o utilización.

La principal contribución española para el desarrollo de la tecnología en pre-combustión en el ámbito de generación de energía recae en la planta piloto de captura de CO₂ que ELCOGAS ha integrado en la central térmica GICC (Gasificación Integrada en Ciclo Combinado) que explota en Puertollano. ELCOGAS, S.A. es una compañía española constituida en Abril de 1992 (www.elcogas.es) para llevar a cabo la construcción y explotación de la planta de demostración GICC de 335 MWe_{ISO} en Puertollano. Esta planta es la única central de esta tecnología actualmente operativa en Europa y la segunda más grande del mundo.

El diseño de esta central GICC se basa en el concepto de máxima integración entre sus tres unidades principales. Por un lado la **unidad de gasificación** emplea la tecnología de gasificación en lecho arrastrado a presión (prototipo desarrollado por Krupp-Koppers) usando como combustible de diseño una mezcla al 50% en peso de carbón y coque de petróleo, ambos de Puertollano, y cuyo producto es un gas de síntesis sin contaminantes. La **unidad de potencia** es donde el gas de síntesis se quema con alto nivel de eficiencia en un ciclo combinado (turbina de gas prototipo modelo V94.3 de Siemens). La **unidad de fraccionamiento de aire**, mediante un proceso criogénico, produce el oxígeno y nitrógeno requeridos en la planta.

Esta planta constituye un ejemplo práctico de las dos primeras etapas de la captura en pre-combustión (producción y acondicionamiento de gas de síntesis). Las otras dos etapas (conversión y separación) se llevan a cabo en la planta piloto de captura de CO₂ mencionada y que a continuación se describe en detalle.

4. La planta piloto de captura de CO₂ y producción de H₂ de ELCOGAS

Con el principal objetivo de desarrollar la tecnología GICC y reducir su impacto ambiental, en el 2007 ELCOGAS definió un Plan de Inversiones en Investigación, Desarrollo e Innovación, cuyos resultados son presentados cada año al Gobierno español para su evaluación. Las principales líneas de actuación de este plan son las siguientes: 1) **optimización de los procesos GICC**, orientada a mejorar la disponibilidad y los costes, 2) **reducción de las emisiones de CO₂ por la utilización de combustibles fósiles**, principalmente mediante la integración de la tecnología CAC en el proceso GICC, 3) **producción limpia de H₂** por gasificación de combustibles fósiles, 4) **diversificación de combustibles y productos**, incluyendo la co-gasificación de biomasa y residuos, 5) **otras mejoras medioambientales**, como construcción de una planta de tratamiento de efluentes y mejora de los sistemas de limpieza de gases y de recuperación de azufre, y 6) **diseminación de resultados**, mediante la participación en conferencias científicas, foros y asociaciones nacionales e internacionales.

En el ámbito de reducción de emisiones de CO₂, ELCOGAS participó en el Proyecto Singular Estratégico denominado **PSE-CO2** "Tecnologías avanzadas de generación, captura y almacenamiento de CO₂" subvencionado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha. Este proyecto permitió la construcción de la planta piloto de 14MWt de captura de CO₂ y producción de H₂ (Figura 1), la cual se puso en servicio en 2010, siendo en la actualidad la única existente de su tipo en el mundo asociada a una central GICC en funcionamiento. La instalación fue diseñada con dos objetivos fundamentales:

- demostrar la viabilidad de la captura de CO₂ pre-combustión y co-producción de H₂ en un GICC que emplea combustibles fósiles sólidos y residuos como fuente de alimentación principal, y
- obtener datos económicos reales y suficientes para escalar el proyecto a la capacidad total de producción de gas de síntesis del GICC de Puertollano.

El proyecto fue un éxito y se alcanzaron los principales objetivos, siendo la primera instalación de sus características a nivel mundial y quedando demostrada la viabilidad de capturar CO₂ y producir H₂ según las especificaciones previstas, usando tecnología comercial disponible a cualquier escala.

La planta piloto de 14 MWt es alimentada con el 2% del gas de síntesis generado en la planta GICC (3600 Nm³/h en base seca), al que se le aplican los procesos necesarios para su descarbonatación, que son tres: conversión catalítica de CO a CO₂, separación de CO₂ y H₂, y purificación de H₂. Es capaz de capturar 100 t/día de CO₂ (tasas de captura mayores al 90%) y co-producir 2 t/día de H₂ (99,99% de pureza). Los sistemas auxiliares y de control están totalmente integrados en la planta GICC. Una característica única es la versatilidad en su alimentación, pudiendo operar en dos modos:

- **Modo "dulce"** si el gas de síntesis se alimenta aguas abajo de la unidad de desulfuración de la planta GICC y por tanto está libre de compuestos

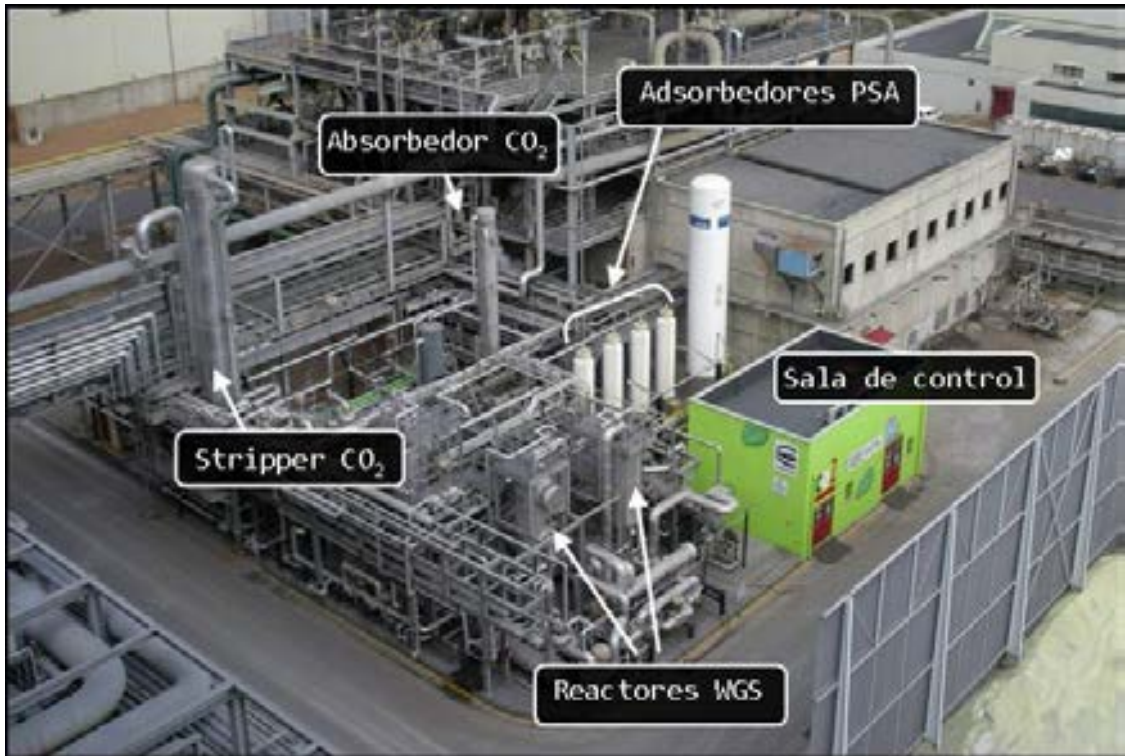


Figura 1. Planta piloto de captura de CO₂ y producción de H₂ de ELCOGAS.
 Figure 1. ELCOGAS CO₂ capture and H₂ production pilot plant.

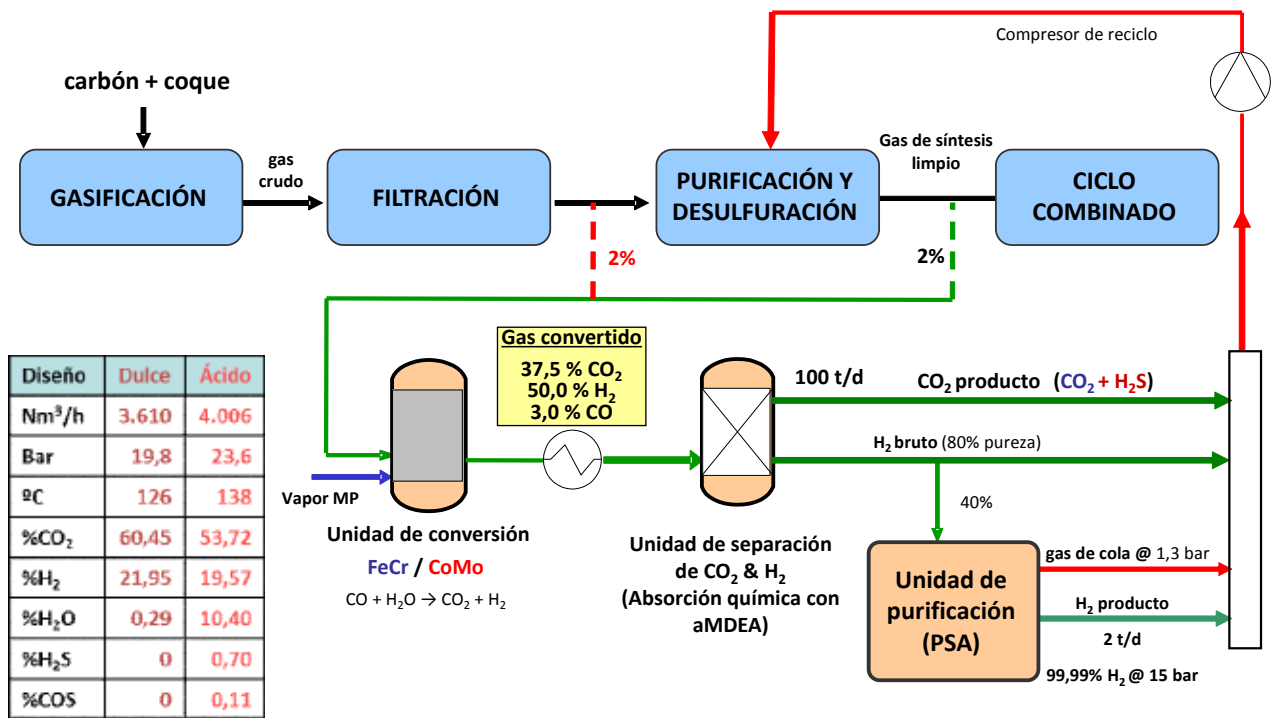


Figura 2. Proceso de la planta piloto de captura de CO₂ y producción de H₂.
 Figure 2. CO₂ capture and H₂ production pilot plant process.

que contengan azufre. Implica el uso de un catalizador “dulce” (basado en Fe-Cr) en los reactores de conversión.

- Modo “ácido” si el gas alimentado procede de aguas arriba del sistema de desulfuración y por tanto contiene compuestos azufrados (H₂S y COS). Requiere el uso de un catalizador “ácido” (basado en Co-Mo) en la unidad de conversión.

La planta piloto consta de las tres unidades y procesos que se describen a continuación (ver Figura 2):

1. Unidad de Conversión de CO (unidad de *shifting*).

Esta primera etapa tiene por objeto modificar la composición del gas de síntesis, mayoritariamente formado por CO e H₂, para aumentar su contenido en CO₂ e H₂. El gas de síntesis procedente de la central GICC es alimentado a un reactor de desulfuración (lecho de sacrificio de ZnO), sólo en el modo de operación dulce para eliminar trazas de azufre que podrían dañar el catalizador. A este gas se le inyecta vapor de media presión saturado. La mezcla es calentada hasta 310°C para garantizar las condiciones de la reacción *water-gas-shift* (catalizadores suministrados por Johnson-Matthey) y se alimenta a

un primer reactor *shift*, de alta temperatura, donde se produce la mayor parte de la conversión. Al ser la reacción exotérmica, la temperatura de salida de esta primera etapa es elevada, y tras una etapa de enfriamiento intermedio donde se produce vapor de media presión, el gas es enviado a un segundo reactor *shift* (también de alta temperatura) donde se realiza el resto de la conversión. La alta temperatura a la salida de esta segunda etapa se aprovecha en un cambiador regenerativo para calentar la corriente de entrada a la primera etapa. Posteriormente el gas se enfría en sucesivas etapas (generador de vapor de baja presión, aerorrefrigerante y finalmente enfriamiento con agua) hasta los 45°C requeridos en la siguiente unidad.

2. Unidad de Separación de CO₂ e H₂ (unidad de captura de CO₂). Esta unidad tiene como misión separar el gas convertido en una corriente rica en H₂ y una corriente de CO₂ producto. Esto es llevado a cabo mediante la absorción química no selectiva con aMDEA® (*Metildietanolamina activada*, suministrada por BASF) que captura el CO₂ contenido en el gas procedente de la unidad *shift*.

El gas se alimenta por la parte inferior de una columna de absorción y por cabeza es alimentada en contracorriente la disolución de absorbente. La absorción tiene lugar a alta presión y baja temperatura. A la salida se obtiene una corriente rica en H₂ (77,4% de pureza) denominado hidrógeno bruto. Esta corriente es dividida en dos: el 40% se envía a la unidad de purificación de H₂ mientras que el resto se recicla a la GICC.

La solución de absorbente concentrada en CO₂ que se obtiene por fondos de columna se envía a una torre de desabsorción donde es regenerada, a baja presión y alta temperatura, por medio de vapor de baja presión. De esta columna se obtiene la solución regenerada de amina, que vuelve a la etapa de absorción en circuito cerrado tras ser enfriada, y una corriente de CO₂ con una elevada pureza que se recicla a la planta GICC.

3. Unidad de Purificación de H₂ (unidad PSA). Esta tercera etapa no es realmente requerida en el proceso de captura ya que tras la anterior unidad ya se dispone de un gas combustible descarboxado, pero se decidió su inclusión en el proyecto porque permite evaluar técnica y económicamente escenarios de negocio de co-producción de electricidad e hidrógeno de alta pureza, que es una de las ventajas de un proceso GICC que integre captura de CO₂. El proceso de purificación se lleva a cabo mediante el sistema PSA (*Pressure Swing Adsorption*) que consiste en separar los componentes que acompañan al hidrógeno bruto de la etapa anterior (CO₂, CO, N₂, Ar) por medio de sucesivos lechos de materiales adsorbentes (carbón activo, alúmina y zeolita) en los que las impurezas quedan atrapadas. Los lechos operan en ciclos alternativos de adsorción y de regeneración para proporcionar un flujo continuo y constante de corriente de hidrógeno puro, con una capacidad de producción de H₂ puro de 2 t/día. Esta corriente y el gas pobre generado en las fases de regeneración (gas de cola) se reciclan a la planta GICC.

Hasta diciembre de 2013 la instalación ha operado 1121 horas, con un total de 3500 toneladas de CO₂

capturadas y 6 toneladas de H₂ puro producidas. Al igual que sucede con la central GICC de Puertollano, ELCOGAS ofrece la planta piloto como una plataforma de investigación para el desarrollo de proyectos nacionales e internacionales.

5. Evaluación del coste de captura del CO₂

El proyecto de la planta piloto de CO₂ proporciona una oportunidad excelente para obtener un conocimiento real de diferentes aspectos relacionados con la captura de CO₂ y la producción de H₂, ya que por un lado se tiene una completa disponibilidad de los datos económicos de un proyecto con tecnología comercial a una escala relevante, y por otro lado está integrado en una planta existente en operación.

5.1. Retrofitting en modo dulce

Conceptualmente, un retrofitting consiste en la adaptación de un proceso existente incluyendo una característica adicional. En este caso, se realizó un escalado de la planta piloto a la capacidad total de producción de gas de síntesis de la planta GICC. El objetivo es obtener el coste del CO₂ que no se emite a la atmósfera, que puede ser calculado como sigue:

$$\text{Coste del CO}_2 \text{ no emitido (€/tCO}_2\text{)} = \frac{\text{Coste de añadir la unidad de captura}}{\text{Total de CO}_2 \text{ no emitido}}$$

(1)

El enfoque se basa en añadir al proceso GICC existente un nuevo sistema para la captura de CO₂ basado en la tecnología comercial empleada en la planta piloto. El coste de este añadido tiene tres componentes:

- Coste de capital, calculado como el coste total necesario para poner en servicio la planta, y que incluye la adquisición de quipos y los servicios de ingeniería. Basándose en los resultados del proyecto de la planta piloto escalado a 1:1 y tras aplicar factores de corrección por aprendizaje (20%) y escalado (método de Williams), el coste de capital para la adición de esta unidad se estima en 349 M€.

- Costes fijos de O&M, que consideran el coste de repuestos, consumibles, mantenimiento y servicios externos requeridos para operar la planta añadida. Basados en información propia, este coste es de 416232 €/año.

- Coste variable de O&M. En caso de un retrofitting, este término engloba la afectación al proceso existente de la integración de la nueva unidad, que en el caso de una planta de energía es esencialmente la pérdida de producción. Este coste se estimó en 13,9 M€/año con base a los siguientes parámetros: número de horas de operación (con un valor fijado de 6500 h/año), factor de carga (92%), penalización de eficiencia neta de GICC (9 puntos, es decir una reducción de un 42 al 33%) y precio de la electricidad (40 €/MWh). La penalización de eficiencia de 9 puntos fue estimada basándose en los resultados de la planta piloto y está en concordancia con los resultados del proyecto CARNOT desarrollado en 2005 entre ELCOGAS, Uhde y Siemens [2], además de estar apoyados por recientes publicaciones de la IEA [3].

Considerando una tasa de captura de CO₂ del 90% y un ratio de emisiones de CO₂ de la planta GICC de

0,789 t/MWh, el coste obtenido del CO₂ no emitido es de 26,35 €/tCO₂ (sin considerar transporte ni almacenamiento) para el proceso en modo dulce. Para poner en perspectiva este coste, se compara con el coste obtenido para otras tecnologías: en un informe desarrollado por NETL/DOE [4], el coste del CO₂ evitado en un retrofitting post-combustión está en torno a los 103 \$/tCO₂, que es más del doble del coste del retrofitting pre-combustión presentado.

5.2. Retrofitting en modo ácido

La metodología propuesta en 5.1 también fue aplicada al modo de operación con gas ácido. Éste es un escenario muy atractivo para el diseño de una nueva planta con tecnología GICC mejorada, ya que la desulfuración y la captura de CO₂ pueden llevarse a cabo en una sola etapa, conduciendo a una significativa reducción en el coste de inversión. La implicación adicional a tener en consideración es que el destino final del CO₂ capturado debe permitir el manejo de una cierta cantidad de H₂S (hasta 1,4 %).

La estimación de costes en este escenario permite además realizar la comparación con los resultados en modo dulce. El coste de capital no cambia, ya que la unidad a escala 1:1 es la misma en ambos casos. Los costes fijos de O&M se reducen en un 15% en el caso ácido, ya que los equipos que integran la unidad de desulfuración no son necesarios. El coste variable de O&M también es inferior al del modo dulce, debido a que la desulfuración y la captura de CO₂ se realizan en una sola etapa y la eficiencia de la planta GICC con captura es superior en el modo ácido (35% en lugar del 33%).

El coste final del CO₂ no emitido es en el modo ácido de 26 €/tCO₂, ligeramente inferior que en el caso dulce, y hay que tener en cuenta que incluye no sólo la captura de CO₂ sino también la desulfuración del gas de síntesis.

5.3. Co-producción de hidrógeno y electricidad

Una de las ventajas de la tecnología GICC es su flexibilidad en la generación de productos, pudiendo producir hidrógeno junto con electricidad en el proceso de captura de CO₂. El aspecto económico de este escenario se abordó mediante la elaboración de la curva de equilibrio entre el precio de mercado para la electricidad generada en la planta GICC Puertollano y el precio equivalente de mercado para el hidrógeno que puede ser comercializado. Dicha curva proporciona una herramienta que permite decidir entre la venta de hidrógeno o electricidad. Como caso de estudio (ver Figura 3), considerando un precio eléctrico de 44,1 €/MWh (precio medio en el mercado eléctrico español en 2013) se tiene que el precio equivalente de venta del hidrógeno producido en la planta GICC es de 1,3 €/kg H₂ (en condiciones de salida de la unidad PSA, 15 bar y 43°C).

Otra aplicación de esta herramienta es la obtención del coste variable o marginal de la producción de H₂ en ELCOGAS. El coste marginal en 2013 de producción de electricidad para ELCOGAS en modo GICC fue de 21,2 €/MWh, el cual proporciona un coste marginal de producción de H₂ de 0,61 €/kg (considerando la captura pero no el transporte ni el almacenamiento).

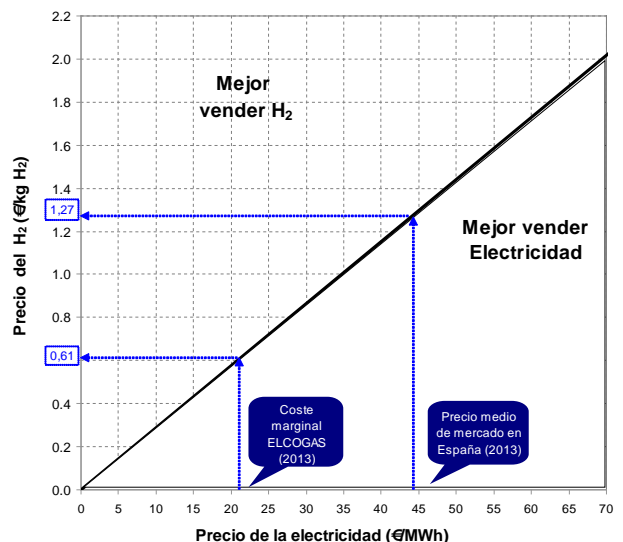


Figura 3. Curva de equilibrio entre el precio de mercado de la electricidad y el precio de mercado del H₂.

Figure 3. Breakeven link between electricity market price and H₂ market price.

6. Captura pre-combustión y uso de biomasa

El proceso de captura pre-combustión se puede beneficiar de la versatilidad en el uso de combustibles que ofrece una planta GICC, ya que permite la co-gasificación de biomasa y residuos con la consiguiente reducción adicional de emisiones de CO₂, pudiendo llegar incluso a emisiones negativas. En esta línea ELCOGAS ha desarrollado numerosas actividades de investigación con especial interés en evaluar la viabilidad de la sustitución de una determinada cantidad de combustible habitual (carbón y coque de petróleo) por biomasa, dada la gran eficiencia obtenida al convertir biomasa en electricidad. Se ha completado de forma exitosa pruebas reales con tres tipos de biomasa: orujillo de aceituna extractado, harina de granilla de uva y harinas cárnicas.

La primera experiencia en gasificación de biomasa comenzó con las pruebas realizadas con **harinas cárnicas** [5] en Marzo-Abril del año 2001, como una actividad de investigación interna que permitió adquirir un importante aprendizaje para los tests ejecutados en los proyectos siguientes.

Con **orujillo de aceituna**, las pruebas se realizaron con ratios de entre 1-10% en peso y se co-gasificaron un total de 4289 toneladas en 1386 horas de operación intermitentes, en el marco de dos proyectos relevantes: PiIBE (proyecto nacional del Programa CENIT, enfocado a impulsar los biocombustibles) desarrollado entre 2006 y 2009, y el proyecto FECUNDUS (Programa RFCS "Advanced concepts and process schemes for CO₂ free fluidised and entrained bed co-gasification of coals") finalizado en 2013, con el objeto de evaluar la influencia del proceso de co-gasificación en el comportamiento del proceso GICC, incluyendo la captura de CO₂. El aprendizaje adquirido puede resumirse en que se puede co-gasificar este tipo de biomasa hasta un 10% en peso sin inversión, sin que el proceso GICC ni tampoco la planta de captura de CO₂ (en el caso de FECUNDUS) se vean afectados.

En cuanto a las experiencias reales en co-gasificación de **harina de granilla de uva**, 605 toneladas fueron co-gasificadas con ratios del 2 y 4% en peso en 246

horas de operación, también en el marco del proyecto FECUNDUS. La conclusión que se desprende de las pruebas es la misma que con las de orujillo.

Adicionalmente se han realizado estudios de factibilidad con otros materiales, como residuos industriales (fabricación de aluminio, carbón activado, lodos de refinería, residuos de papelera, polvo de algodón), neumático usado, residuos sólidos urbanos, lodos de depuradora o residuos de almazara. Como principal resultado de estos estudios se concluye que el ratio de co-gasificación puede incrementarse hasta el 70% con inversiones en el proceso.

7. Conclusiones

La tecnología de captura de CO₂ en pre-combustión es la más utilizada en la actualidad para mitigar el cambio climático y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, con 12 proyectos integrados en operación. Ésta es una tecnología comercial y disponible a cualquier escala, que todavía necesita de optimización en el caso de su aplicación a la producción eléctrica. ELCOGAS ha contribuido a su desarrollo con la construcción y operación de la planta de captura pre-combustión a escala piloto. De su experiencia en la operación de esta instalación de demostración se concluye que la penalización de la captura integrada en el proceso GICC es de 9 puntos en eficiencia neta, con tasas de captura superiores al 90% y con un coste de la captura que puede ser inferior a 30€ por tonelada de CO₂.

8. Referencias

- ^[1] Global CCS Institute. The global status of CCS. February 2014.
- ^[2] ELCOGAS, Siemens, Uhde. Pre-engineering studies for a new IGCC plant based on Puertollano ELCOGAS plant experience. 2005. Project Number: 4.1004/D/02-002/2002.
- ^[3] Finkenrath M. Cost and performance of carbon dioxide capture from power generation. IEA, 2011.
- ^[4] DOE/NETL carbon dioxide capture and storage RD&D roadmap. December 2010. www.netl.doe.gov
- ^[5] García-Peña F, Muñoz-Mozos A and Casero P. MBM (Meat and Bone Meal) co-gasification in IGCC technology. Proceedings of ASME Turbo Expo 2002, June 3–6. Amsterdam, The Netherlands.

Captura de CO₂ en procesos postcombustión

Overview Post-combustion CO₂ capture

L. M. Romeo¹, I. Bolea

¹ CIRCE, University of Zaragoza. Mariano Esquillor 15, 50018-Zaragoza (Spain).

Corresponding author: luismi@unizar.es

Resumen:

La captura de CO₂ en postcombustión tiene como indiscutible protagonista los procesos de absorción química de los gases de combustión. Se trata una tecnología extensamente utilizada en otras industrias y cuyo mayor reto es el adaptarse a las condiciones que tienen lugar en la combustión en grandes calderas, particularmente de carbón. Entre los mayores problemas que se han de superar para su aplicación a gran escala se encuentra su degradación, los problemas de corrosión que acarrea los solventes ricos en CO₂ y la enorme energía de regeneración necesaria para recuperar el solvente.

Este trabajo persigue facilitar una visión global y divulgativa del estado de esta tecnología de absorción química para la captura de CO₂. Se recogen los últimos desarrollos en solventes que se encuentran en fase experimental así como las estrategias para minimizar el impacto que los requerimientos térmicos suponen para las plantas de generación eléctrica.

Abstract.

Postcombustion CO₂ capture technology is mainly based on chemical absorption processes on the flue gas stream. This technology is widely used in other industries. The main challenge in a CCS (CO₂ capture and Storage) context is the adaptation of the technology to the operating conditions existing in large combustion boilers, especially in coal burners. Corrosion derived from the use of CO₂-rich solvents and the high amount of energy used during solvent regeneration are the main problems arisen for the scale-up of the technology. This paper gives a global vision of the state of the art of the chemical absorption technology applied to the CO₂ capture process. It covers the latest developments in solvents as well as the strategies to minimize the impact of thermal requirements in power plants.

1. Introducción

La postcombustión para la captura de CO₂ aún todas aquellas tecnologías que tratan directamente los gases de combustión con el objeto de separar el CO₂ del resto de los componentes de dicha corriente. Este grupo de tecnologías abarcan desde procesos de absorción y adsorción, hasta membranas y criogenia.

La absorción química es el proceso más maduro de los citados. Se ha venido utilizando para diversas aplicaciones industriales y, en su aplicación para la captura de CO₂, se halla en un estado de desarrollo más avanzado que el resto de tecnologías. Las principales ventajas que destacan a la absorción química frente a otros procesos, son la alta eficiencia de captura y la alta selectividad del CO₂ a bajas presiones parciales del mismo. La tecnología se basa en la reversibilidad de las reacciones de neutralización ácido-base, de los solventes acuosos

alcalinos, normalmente aminas, con un gas ácido, como el CO₂. Este proceso fue desarrollado para depurar gas natural y utilizarlo posteriormente en la extracción mejorada de petróleo (EOR, en sus iniciales en inglés *Enhanced Oil Recovery*). También era utilizado en reacciones de carbonatación de agua salobre, en la producción de urea y hielo seco, o en la industria alimenticia [1].

Los equipos principales son la torre de absorción, donde tiene lugar la reacción del CO₂ de los gases de combustión con el solvente y el regenerador o *stripper*, donde se recupera el solvente y se separa el CO₂ para su posterior acondicionamiento y transporte. Es en esta regeneración donde tiene lugar la mayor penalización energética, que supone hasta un 70% de los costes del proceso. Esta energía depende de la entalpía de formación del solvente empleado. Absorbentes con constantes cinéticas de reacción elevadas, suelen presentar también altas entalpías de formación.

Debido a la gran cantidad de CO₂ a separar, el principal obstáculo al que se enfrenta la absorción química para la captura de CO₂ es el gasto energético que supone la regeneración del solvente. Normalmente se emplea el calor latente de la condensación de vapor a temperaturas del orden de 130°C. Otros inconvenientes que presenta el uso de solventes químicos son los relativos a factores operacionales. El desarrollo de la absorción química tiene que perseguir: la minimización de la corrosión, la degradación y formación de subproductos; la reducción de las pérdidas de solvente debido a las bajas presiones de vapor; lograr una alta solubilidad y selectividad del CO₂; el desarrollo de solventes con cinéticas de reacción altas que reduzcan el tamaño de las torres y tengan una baja energía de regeneración que evite la penalización energética [2].

2. Tipología de los principales absorbentes químicos

Los solventes más comunes, son aquellos basados en las alcanolaminas y las aminas estéricamente impedidas. Las alcanolaminas se pueden dividir en primarias, secundarias y terciarias. Las aminas primarias y secundarias reaccionan rápidamente con el CO₂, para formar carbamatos. Estos iones, sin embargo requieren una mayor energía de regeneración.

De las aminas primarias, la monoetanolamina (MEA) es la más destacada. Se considera la más barata de las alcanolaminas comerciales y presenta ventajas relevantes, como la alta reactividad, el menor peso molecular, y una estabilidad térmica y grado de degradación razonables. Su energía de regeneración es aproximadamente 1950 kJ/kg CO₂. A esta energía hay que añadir el calentamiento de la disolución hasta la temperatura de regeneración y la energía perdida por evaporación del agua.

Dietanolamina (DEA) y diisopropanolamina (DIPA)

son aminas secundarias que presentan menor degradación, corrosividad, entalpía de regeneración (alrededor de 1520 kJ/kgCO₂) y presión de vapor (menores pérdidas por evaporación). Sin embargo su cinética de reacción también es menor lo que dificulta el proceso de transferencia de masa[3].

Las aminas terciarias no reaccionan directamente con el CO₂, sino que forman ión bicarbonato, a partir de la hidrólisis del CO₂, pero la cinética es más lenta. La Metildietanolamina (MDEA) y trietanolamina (TEA), poseen mayor capacidad de absorción por unidad de absorbente, menor degradación corrosividad, entalpía de regeneración (alrededor de 1210 kJ/kgCO₂) y presión de vapor (menores pérdidas por evaporación) que las primarias y secundarias [3].

En los últimos años se ha tratado de reducir el consumo energético de la regeneración de los solventes, desarrollando alternativas a las aminas. Por ejemplo, en la Universidad de Texas [4], están explorando el carbonato de potasio acuoso (K₂CO₃), promovido por piperazine (PZ). Las diaminas cíclicas, como la piperazine (PZ), presentan cinéticas más rápidas, mayor capacidad y mayor resistencia a la oxidación y a la degradación que la MEA [5].

El proceso de amoníaco frío (más conocido como Chilled Ammonia) es una tecnología de postcombustión prometedora, patentada por Alstom en 2006 [6] y que reduce los requerimientos de energía para la regeneración.

3. Parámetros de operación y problemas significativos

Los parámetros de operación claves que determinan tanto la viabilidad técnica, como económica del sistema de absorción química con aminas son:

- La cantidad de gas a tratar y la concentración de CO₂ en la corriente de gas. La cantidad de gas determinará el tamaño del absorbedor, magnitud fundamental en el coste del equipo. La concentración del CO₂ en los gases de combustión es baja por lo que con presiones parciales del CO₂ en el rango de 3 – 15 kPa, las aminas son la opción más adecuada para el tratamiento de la corriente.

- La cantidad de CO₂ separado y el flujo de solvente. Los valores típicos de CO₂ separado están entre un 80% y un 95%. La elección de éste valor representa un compromiso con la altura de la torre. El flujo de solvente determinará el tamaño de la mayoría de los equipos, además del absorbedor.

- Energía de regeneración. El consumo de energía en el proceso es la suma de la energía térmica para regenerar el solvente y la energía eléctrica para el funcionamiento de las bombas y el ventilador. Se necesita energía eléctrica para comprimir el CO₂ capturado, a la presión final requerida para el transporte y el almacenamiento.

- Es necesario enfriar los gases de entrada, el solvente y la amina pobre, hasta los niveles de temperatura requeridos para una absorción eficiente. En los últimos años, se han desarrollado mejoras del proceso de absorción, proponiendo diferentes configuraciones de stripper, ya sea con diferentes niveles de presión, o columnas de vacío [5].

- Pureza del CO₂ recuperado y el contenido en contaminantes de la corriente de gases de combustión. Un valor de pureza mayor del 98% haría posible llevar la corriente de CO₂ a una calidad suficiente para su uso en la industria alimenticia. Compuestos como el SO₂, SO₃ o NO₂, contribuyen a la degradación de los solventes y su presencia antes del proceso de absorción ha de ser minimizado. Estos productos degradados pueden reducir la capacidad de absorción del sistema, por lo que se requiere una purga constante de una cierta cantidad de la corriente de amina pobre que abandona el desorbedor para su posterior regeneración.

La corrosión es el problema más importante que se puede encontrar en el proceso de absorción química con aminas. La experiencia en el uso de estos solventes, sobre todo en la separación de CO₂ y H₂S de hidrocarburos gaseosos, ha sentado las bases de un estudio para minimizar el impacto de la corrosión en el proceso. Las causas de la corrosión pueden ser debidas a: el tipo de amina utilizada, la presencia de contaminantes, el índice de absorción del gas ácido,

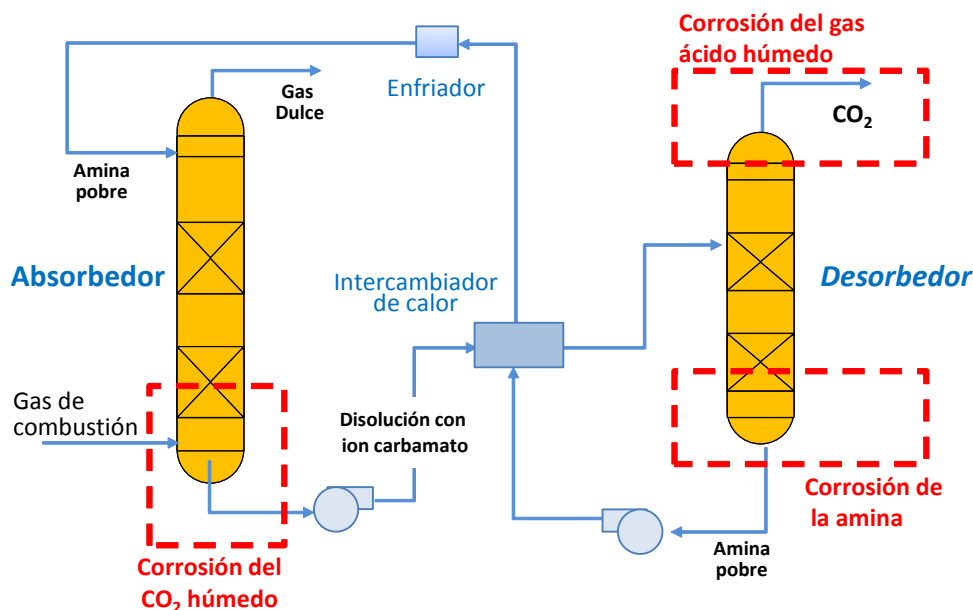


Figura 1. Zonas de corrosión en el proceso de absorción química (adaptado de [7]).

Figure 1. Corrosion locations in a chemical absorption process (adapted from [7]).

las temperaturas y presiones en las diferentes partes del proceso.

La *Figura 1* muestra las partes del proceso sometidas a las condiciones más adversas en cuanto a la corrosión. En estos puntos se tendrá que estudiar si es más conveniente una sustitución del acero al carbono por otro inoxidable.

Las aminas puras y sus mezclas no son corrosivas por su baja conductividad y pH elevado. La solución de amina rica, en cambio, tiene una alta conductividad y un pH algo menor, debido a la presencia del gas ácido, lo que la hace muy corrosiva.

En general, los principales métodos para evitar la corrosión son [7]: Mantener la temperatura en los rehervidores lo más baja posible; utilizar aleaciones especiales en las partes más afectadas; eliminar los sólidos en suspensión (filtración) y los productos de la amina degradada (destilación de una parte de la corriente); controlar la carga de gas ácido en el absorbedor y desorbedor y regular las condiciones de operación y utilizar inhibidores de la corrosión.

4. Investigación y desarrollo

Los dos principales problemas operacionales que se derivan de la utilización de aminas para la captura de CO₂ en los gases de salida de las centrales térmicas son el alto coste de operación y mantenimiento (como consecuencia de la facilidad de degradación de las aminas y la formación de sales estables altamente corrosivas) y los altos costes derivados de las necesidades de consumo de vapor para la regeneración. Las empresas que desarrollan tecnologías para superar estos obstáculos, lo hacen de diferentes maneras. Las principales ejemplos de tecnologías de absorción disponibles en el mercado para la captura de CO₂ en post-combustión incluyen:

- El proceso Fluor Daniel ECONAMINE™ TM Process está basado en el proceso con MEA al 30% en peso, con la adición de inhibidores para resistir el aumento de la corrosión del acero al carbono y, especialmente para corrientes de gas que contengan oxígeno. La demanda térmica del proceso era de 3700 kJ/kgCO₂, aunque los últimos desarrollos indican el proceso que se han conseguido mejoras hasta requerir un calor de regeneración de 2800 kJ/kgCO₂, aunque no hay resultados a escala comercial [8]. En la actualidad esta tecnología se utiliza principalmente en la fabricación de bebidas.

- Mitsubishi Heavy Industries (MHI) ha desarrollado unos solventes basados en las aminas estéricamente impedidas [9]. En la actualidad se denomina proceso KM CDR. Existen cuatro plantas comerciales que separan entre 200 y 450 tCO₂ al día. En este proceso existen pérdidas de amina y degradación del solvente menores, sin el uso de inhibidores o aditivos. Además se consigue disminuir la energía necesaria para la regeneración del solvente. Sin embargo es, por el momento, la tecnología con el coste más elevado por kg de solvente, hasta quintuplicar el precio de ECONAMINE FG.

Existen nuevos procesos comercializados y desarrollados más recientemente [8, 10]:

- El proceso PowerSpan's ECO2™, basado en

mezclas de aminas acuosas, validó su viabilidad recientemente a escala piloto, en una planta de 1MWe equivalente, en el periodo de 2008 a 2010.

- Canslov ha desarrollado solventes regenerables basados en diaminas acuosas, para una separación selectiva o secuencial de SO₂, NO_x, mercurio y CO₂.

- La tecnología de Aker Clean Carbon para captura de CO₂ consiste en una planta de aminas portátil. Se ha usado en el National Carbon Capture Center de Wilsonville, Alabama y desde Octubre de 2012, se encuentra en operación en el Statoil Hydro's Technology Centre Mongstad.

- Alstom, junto con Dow Chemical, también han desarrollado un proceso de captura basado en aminas, UCARSOL™ FGC-3000. Actualmente están operando este proceso con los gases de la central térmica de EDF Le Havre en Francia, con el objetivo de capturar una tonelada de CO₂ a la hora.

- HTC Purenergy y Doosan Babcock comercializan un solvente basado en aminas y desarrollado por la Universidad de Regina, en Canadá, anunciando que se reduce la energía de regeneración alrededor de un 30% con respecto a la MEA al 30%.

5. Integración energética de la postcombustión

Uno de los objetivos esenciales de la integración de la captura de CO₂ es minimizar la penalización energética que supone la regeneración térmica del sorbente. Sería posible aportar el calor de regeneración a través de una caldera de vapor auxiliar. Evidentemente, producir vapor de alta calidad (presión y temperatura) en una aplicación de baja/moderada temperatura, es una enorme pérdida energética y exergética. Por eso, se buscan configuraciones basadas en la integración energética que aporte el calor de regeneración con el menor efecto negativo posible, sobre el rendimiento de las plantas.

Algunos de los principios que deben regir una apropiada integración termodinámica del proceso de absorción dentro de un ciclo de vapor para la generación térmica, son [11]:

- El calor añadido al ciclo de vapor ha de estar a la mayor temperatura posible
- El calor extraído del ciclo para la regeneración ha de estar a la menor temperatura posible
- Si se emplea un sistema para ceder el calor al proceso de captura, antes se debe producir la máxima electricidad posible
- Usar el calor residual de la captura y la compresión en el ciclo de vapor
- Utilizar los solventes más innovadores

Existen estudios en la literatura sobre la extracción de la energía necesaria en la absorción química desde el propio ciclo de absorción. La temperatura del regenerador no ha de ser superior a 122°C. A partir de esta temperatura la degradación del MEA y la corrosión serían demasiado elevadas. Si se concede un margen de 10°C en el lado caliente, la máxima temperatura de saturación del vapor ha de estar alrededor de 132°C. Además, es preferible extraer el vapor de menor calidad térmica disponible en el ciclo. Hay que tener en cuenta que el vapor sobrecalentado es más importante para la

producción de energía que para la transferencia de calor. A continuación se comentan algunos ejemplos destacados:

- Mimura, et al. [9] consideraron un lugar de la sección de baja presión de la turbina como el óptimo para extraer el vapor. En su caso se consideraba una planta de 900 MW_e. El flujo de la extracción suponía aproximadamente el 54% del vapor que abandonaba la caldera. Tras el regenerador se devolvía el flujo de condensado al ciclo de vapor en la parte de baja presión (antes del desgasificador). Este análisis se realizó considerando como sorbente la tecnología de Mitsubishi, la amina estéricamente impedida, KS/2 y un tipo de empaquetamiento diseñado también por ellos, denominado KP/1. La generación de energía se reducía en un 6,8%.

- Desideri and Paolucci [12] proponían extraer el vapor para el regenerador de la extracción que se dirige al desgasificador. Estudiaron el caso de una central de carbón pulverizado que generaba 320 MWe. La extracción de 334,8 t/h, de la sección de la turbina de baja presión a 5 bares, suponía el 33 % del flujo de vapor total del ciclo. La Figura 4 muestra el esquema de este sistema de extracción. La eficiencia de la central disminuía desde un 44,3 % hasta un 32,7%. El condensado, a 91°C se emplea como aporte de calor a los calentadores de baja presión.

- Nsakala, et al. [13] realizaron el estudio en una central existente. Si no se dispone de una extracción a presiones cercanas a los 3 bar (sobre 130°C de vapor saturado) lo idóneo es extraer el vapor de las zonas de media presión y expandir el vapor hasta la temperatura/presión adecuada en una turbina de vapor adicional. En este caso, el 79 % del vapor generado en la caldera, se extrae de la planta de 450 MW_e, después de la etapa de turbina de media presión. Este vapor se expande generando 62 MW y el vapor saturado que resulta es el que dará la energía necesaria al regenerador. La viabilidad técnica de que las turbinas de baja presión puedan operar con caudales tan bajos, requiere un estudio más detallado.

- Sin embargo la operación y costes de este tipo de modificaciones no son adecuadas para lograr un diseño eficiente. Resulta más adecuado realizar una instalación integrada y un diseño conjunto de la central térmica y el sistema de captura de CO₂ [14]. Con una extracción de vapor a la presión/temperatura adecuada (2.8 bar), el aprovechamiento de la energía de la compresión escalonada de CO₂, y del condensado del regenerador, la incorporación del condensador del regenerador en el punto adecuado del ciclo de vapor y la eliminación de extracciones de baja presión del ciclo es posible reducir entre un 9 y 22% los requerimientos energéticos dependiendo del solvente empelado, lo que permite ganar más de un punto porcentual al rendimiento conjunto de central térmica y sistema de captura de CO₂ [14].

De estos estudios queda patente el enorme flujo de vapor que, en cualquier caso, se requiere para poder realizar el proceso de regeneración acoplado a la planta de vapor, cuando lo que se pretende dirigir todo el volumen de gases de combustión a la planta de limpieza.

Los tres estudios anteriores coinciden en los dos siguientes aspectos esenciales:

- El objetivo de capturar todo el CO₂ emitido en la central, va a dar lugar a pérdidas considerables en la producción neta del ciclo, ya que una disminución del caudal circulante supone menor trabajo realizado en las turbinas.

- En los tres casos de estudio, las extracciones se realizan en puntos análogos, es decir, en extracciones que se dan después de la sección de alta y media presión. Dos razones justifican esta decisión: Por una parte, la mayor parte de la potencia se genera en esta parte de la turbina y una disminución del flujo másico en ella supondría mayor disminución de la potencia neta producida. Por otra parte, las condiciones requeridas por el regenerador, corresponden al líquido saturado a la presión de unos 5 a 2 bares, para cumplir los requisitos de temperatura y entalpía necesarios.

6. Referencias

- [1] *Plataforma Tecnológica Española del CO₂. Usos del CO₂: un camino hacia la sostenibilidad*, 2013.
- [2] *Post Combustion Carbon Capture from Coal Fired Plants - Solvent Scrubbing.*, IEA Greenhouse Gas R&D Programme July 2007.
- [3] Abu-Zahra, M.R.M., Abbas, Z., Singh, P. and Feron, P., In *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments*, Méndez-Vilas, A., Ed., ed, 2013.
- [4] Cullinane, J.T. and Rochelle, G.T. Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59, 3619-3630.
- [5] Freeman, S.A., Dugas, R., Van Wagener, D.H., Nguyen, T. and Rochelle, G.T. Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4, 119-124.
- [6] Telikapalli, V., Kozak, F., Francois, J., Sherrick, B., Black, J., Muraskin, D., Cage, M., Hammond, M. and Spitznogle, G. CCS with the Alstom chilled ammonia process development program—Field pilot results. *Energy Procedia*, 2011, 4, 273-281.
- [7] Kohl, A.L. and Nielsen, R.D., *Gas Purification*: Gulf Professional Publishing, 1997.
- [8] *Evaluation of post-combustion CO₂ capture solvent concepts*, IEA Greenhouse Gas R&D Programme November 2009.
- [9] Mimura, T., Simayoshi, H., Suda, T., Iijima, M. and Mituoka, S. Development of energy saving technology for flue gas carbon dioxide recovery in power plant by chemical absorption method and steam system. *Energy Conversion and Management*, 1997, 38, Supplement, S57-S62.
- [10] Global-CCS-Institute, *CO₂ Capture Technologies. Post combustion capture (PCC)*, 2012.
- [11] Gibbins, J.R.C., R.I.; Lambropoulos, D.; Booth, C.; Roberts, C.A.; Lord, M., *Maximizing the Effectiveness of Post Combustion CO₂ Capture Systems*, In: 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, Canada, ed Vancouver, Canada.
- [12] Desideri, U. and Paolucci, A. Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants. *Energy Conversion and Management*, 1999, 40, [13] Nsakala, N.y., Marion, J., Bozzuto, C., Liljedahl, G., Palkes, M., Vogel, D., Gupta, J.C., Guha, M., Johnson, H. and Plasynsk, S., *Engineering feasibility of CO₂ capture on an existing US coal-fired power plant*, ALSTOM Power Inc. 2001.
- [14] Romeo, L.M., Espatolero, S. and Bolea, I. Designing a supercritical steam cycle to integrate the energy requirements of CO₂ amine scrubbing. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008, 2, 563-570.

CIUDEN experiences in CO₂ capture by oxycombustion

CIUDEN experiencias en captura de CO₂ por oxicomustión

P. Otero¹, I. Alvarez¹, J.A. Gutierrez¹

¹ Fundacion Ciudad de la Energia, Ciuden, II Avda. Compostilla 24400, Ponferrada, Spain.

* Corresponding author: ja.gutierrez@ciuden.es

Abstract

One of the most relevant European R&D&D initiatives focusing on Carbon Capture Utilization and Storage (CCUS) is the CIUDEN Carbon Capture and Storage Project, which is supported by the Spanish Government through the Fundacion Ciudad de la Energia (CIUDEN). CIUDEN investigates CCUS in es.CO₂ which has three main facilities: Technology Development Centre for CO₂ Capture, the CO₂ Transport Experimental Facility and the CO₂ Storage Technology Development Plant.

The Technology Development Centre for CO₂ Capture and the CO₂ Transport Experimental Facility, located in Cubillos del Sil (NW Spain), incorporates the world's most advanced equipment for the development of oxycombustion and CO₂ transport. Combustion capacities are based on two technologies: pulverized coal (PC) and circulating fluidized bed (CFB). Furthermore, gasification research can be carried out in a Biomass Gasifier (3 MW_{th}). CIUDEN CO₂ Storage Technology Development Plant, based in Hontomin (N Spain), allows carrying out experiments in real scale in saline formations to develop CO₂ storage knowledge.

es.CO₂ will provide a real basis for the design, construction and operation of a future CCUS plants, CO₂ transport and final underground CO₂ storage in a deep saline geological formation.

This paper focuses on first experiences of CIUDEN R&D&D portfolio which includes, among others: OXYCFB300 COMPOSTILLA PROJECT, one of the six projects funded by the European Energy Programme for Recovery (EEPR); FLEXIBURN CFB - Demonstration of flexible high-efficiency CFB combustion technology in air and oxy-modes for CCS; RELCOM - R&D&D activities for reliable full-scale deployment of oxy-PC firing; MACPLUS - Develop and test full-scale prototypes of components to improve performance and reliability of CCS Power Stations; BRISK - integrate networking activities, joint research activities and transnational access to research infrastructures for enhancing biomass utilization.

Keywords: oxycombustion, CCS, CFB, Pulverised Coal.

Resumen

Una de las iniciativas europeas más relevantes en I+D y demostración de la captura, uso y almacenamiento de CO₂ (CCUS) es el proyecto de CIUDEN de captura y almacenamiento de carbono, el cual está apoyado por el Gobierno de España a través de la Fundación Ciudad de la Energía (CIUDEN). CIUDEN investiga el CCUS en es.CO₂, que se compone de tres instalaciones: El Centro de Desarrollo de Tecnologías de Captura de CO₂, la Instalación Experimental de Transporte de CO₂ y la Planta de

Desarrollo Tecnológico de Almacenamiento de CO₂.

El Centro de Desarrollo de Tecnologías de Captura de CO₂ y la Instalación Experimental de Transporte de CO₂ están situadas en Cubillos del Sil (NO de España), incorpora el equipamiento más avanzado a nivel mundial para el desarrollo de la captura por oxicomustión y el transporte de CO₂. Las capacidades de combustión están basadas en dos tecnologías: carbón pulverizado (CP) y lecho fluido circulante (LFC). Además, es posible llevar a cabo investigación en gasificación en un Gasificador de Biomasa (3 MW_{th}). Planta de Desarrollo Tecnológico de Almacenamiento de CO₂ de CIUDEN, localizada en Hontomín (N de España), permite llevar a cabo experimentos en escala real en acuíferos salinos para desarrollar conocimiento en almacenamiento de CO₂.

es.CO₂ proporcionará una base real para el diseño, construcción y operación de plantas de captura, transporte y almacenamiento geológico de CO₂ en acuífero salino profundo.

Este artículo se centra en las primeras experiencias de los proyectos de I+D de CIUDEN, que incluyen entre otros: el PROYECTO COMPOSTILLA OXYCFB300, uno de los seis proyectos financiados por el programa Europeo para la Recuperación Energética (EEPR); FLEXIBURN CFB - Demostración de la tecnología de oxicomustión en LFC en modo aire y oxicomustión; RELCOM - actividades de I+D sobre oxicomustión en calderas CP; MACPLUS - desarrollo de prototipos a gran escala de componentes para mejorar el rendimiento y la fiabilidad de las centrales de captura de CO₂; BRISK - actividades de trabajo en red, actividades de investigación conjunta y acceso transnacional a infraestructuras de investigación.

Palabras clave: oxicomustión, CAC, LFC, carbón pulverizado.

1. Introduction

CO₂ concentration to the atmosphere has risen faster than ever in the last century. This is highly due to fossil fuel combustion which is the major anthropogenic CO₂ source. The CCS Roadmap highlighted the significance that will need to be attached to CCS (Carbon Capture and Storage) in achieving an atmospheric CO₂ concentration stabilization of 450 ppm in 2050 [1].

The EU has adopted ambitious targets for reducing the emissions of greenhouse gases in the coming decades. The targets for 2020 are:

1. to reduce greenhouse gas emissions by 20%;
2. to ensure 20% of renewable energy sources in the EU energy mix;
3. to reduce EU global primary energy use by 20% by 2020.

In particular, to reduce CO₂ emissions the EU member states will promote the commercial use of technologies for CO₂ capture, transport and storage through demonstration at industrial scale, including whole system efficiency and advanced research as included in the European Energy Roadmap 2050. Therefore, the EU plans are to set up a network of CCS demonstration plants on the short-term to test their viability, with the aim of commercial scale up of CCS technologies on the mid-term.

CCS consists of four major parts: capture, compression, transport and storage of CO₂. There are three main routes to capturing CO₂ from power processes: pre-combustion, oxy-fuel combustion and post-combustion.

Fundacion Ciudad de la Energia (CIUDEN) esCO₂ centre is divided in two main facilities: Technology Development Centre for CO₂ Capture and the Technology Development Plant for CO₂ Geological Storage.

CIUDEN Technology Development Plant for CO₂ Geological Storage, situated in Hontomin (N Spain), allows carrying out experiments in real scale in saline formations to develop CO₂ storage knowledge.

The Technology Development Centre for CO₂ Capture is a flexible, modular and integrated installation ready to test and validate any CCS technology (either CO₂ or O₂ and H₂) under a wide range of conditions in controlled industrial environment. Aerial view of the centre can be seen in figure 1.

2. CIUDEN CO₂ capture and transport programme

CIUDEN is a state owned, public R&D institution created by the Spanish Government in 2006. It was conceived to foster economic and social development in El Bierzo Region, through activities related to the energy and environmental sectors.

The es.CO₂ Technology Development Centre for CO₂ Capture is located in Cubillos del Sil (Leon, Spain). It aims to develop CO₂ capture and transport technologies feasibility to reach the industrial scale. It is a industrial size facility for experimental purposes, which includes the following systems:

- Fuel Preparation System
- Pulverized Coal Boiler 20MW_{th} (PC)
- Circulating Fluidized Bed Boiler 30MW_{th} (CFB)
- Flue Gas Cleaning System
- Oxidant preparation system
- CO₂ Compression and Purification Unit (CPU)
- CO₂ Transport Test rig
- Biomass Gasifier 3MW_{th}

The main systems and novelty equipments and advances will be described very briefly in this section.

2.1 PC Boiler

The Pulverized Coal Boiler is a 20MW_{th} unit focused on research demonstration and technological development. It can operate in air and oxy mode for different types of fuels (anthracite, bituminous, sub-bituminous, petcoke/anthracite mixture). It is a vertical water tube boiler with natural water circulation and balanced draft, equipped with different burners configurations.

2.2 CFB Boiler

The Circulating Fluidized Bed Boiler (30MW_{th}) is a natural circulation, balanced draft, circulating fluidized bed boiler, designed to test CFB combustion under air and oxy-combustion conditions.

Design fuel is anthracite, but it is able to burn bituminous coal, sub-bituminous coal, pet coke, biomass and its blends, etc.

The oxidant stream required for oxy-combustion is obtained from mixing oxygen with recirculation gas in order to temper combustion. The O₂ concentration design parameters in the oxidant streams vary from 30% to 70%. The scheme of the boiler can be seen in figure 2.

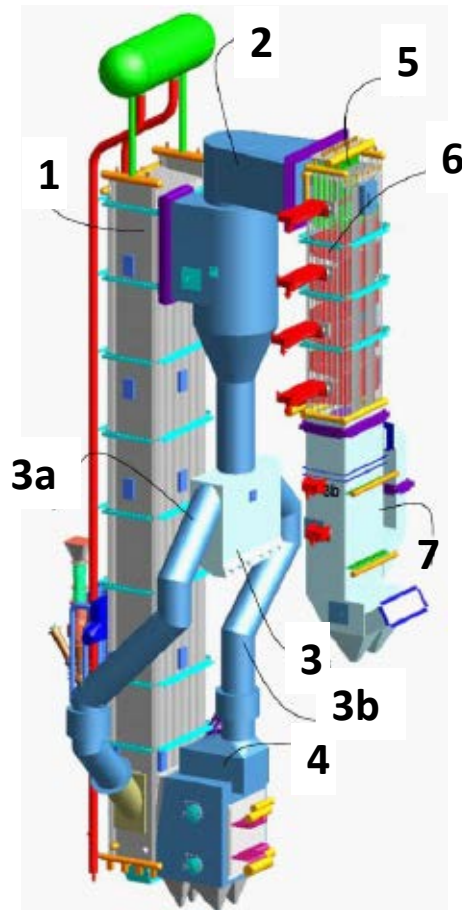
2.3 Flue gas cleaning System and Oxidant Preparation System

Coal and biomass combustion and oxy-combustion produces particulate matter and gaseous contaminants which need to be treated.



Figure 1. Aerial view of CIUDEN's Technology Development Centre for CO₂ Capture

Figura 1. Vista aérea del Centro de Desarrollo de Tecnologías de Captura de CO₂ de CIUDEN



- (1) Combustion chamber
- (2) Solid separator
- (3) Ash sealing-direction device
- (3a) Ash duct to the furnace
- (3b) Ash duct to the cooler
- (4) Furnace cooler - INTREX™
- (5) Heat recovery zone
- (6) Steam cooled walls
- (7) Economizer

Figure 2. CFB boiler
 Figura 2. Caldera LFC

The flue gas cleaning system is aimed to treat flue gases emissions from the boilers to meet environmental legislative requirements and to reduce impurities to the maximum levels that can be treated at the CO₂ Compression and Purification Unit (CPU). The system includes the following main equipment: Cyclones, Selective catalytic reduction of NO_x (SCR) and Bag filter.

2.4 Capture and Purification Unit (CPU)

As result of the oxy-combustion process a flue gas highly concentrated in CO₂ is produced almost ready for transport and storage; nevertheless some contaminants need to be removed. Main contaminants from oxy-combustion for transport and storage are: water, O₂, NO_x, SO_x and particulates.

The Compression and Purification Unit (CPU) is aimed to treat oxy-combustion flue gases remaining impurities, which have not been removed at the Flue Gas Cleaning System, to get CO₂ ready for transport and storage.



Figure 3. CPU general view
 Figura 3. Vista general de la CPU

2.5 CO₂ Transport Experimental Facility

Once CO₂ is captured, it needs to be transported to the geological storage site. One of the most suitable ways, from a technical and economical point of view, to transport high quantities of CO₂, is doing it by pipeline. The transport is usually performed in dense or supercritical phase.

The CO₂ Transport Experimental Facility at CIUDEN es.CO₂ is a first-of-its-kind facility aimed to test CO₂ behavior in transport by pipelines.

The core of the facility consists on ten coiled pipe racks, with a length of 300 m each (total length of 3,000 m) and 2" diameter, which simulates a pressure drop of 150 km of ducts, what is the distance between two pump stations. Between these racks, there are six experimental areas: Depressurization, Leakage, Fracture, Corrosion, Instrumentation testing and Pressure Drop.



Figure 4. CO₂ Transport Experimental Facility at CIUDEN general view
 Figura 4. Vista general de la instalación experimental de transporte de CO₂ de CIUDEN

2.6 Biomass gasifier (3 MWt)

CIUDEN's es.CO₂ Bubbling Bed Biomass Gasifier is an industrial scale facility that can achieve a gross power of 3 MW_{th}. It is aimed to test biomass gasification and coal – biomass co-gasification by bubbling bed and atmospheric pressure gasifier.

Simplified process diagram of the full centre can be seen in figure 5.

3. Main results at CIUDEN Technology Development Centre for CO₂ Capture Circulating Fluidized Bed Boiler

Several testing campaigns have been carried out at CIUDEN's 30 MW_{th} Circulating Fluidized Bed (CFB) boiler using local anthracite and different anthracite/petcoke blends as fuel, in order to explore the capabilities of this technology. Two of the main parameters in which the testing has been focused are the performance on SO₂ capture and NO_x emissions using oxy-combustion technology.

3.1 Sulphur Retention in 30 MWth Oxy-CFB Burning Spanish Anthracite

A set of the testing campaigns has been carried out in CIUDEN's Technological Development Centre, es.CO₂ one of them was the FP7 project FLEXI BURN CFB. The objective was to generate a technical evaluation of the flexible air/oxygen operation to establish high efficiency CFB design requirements.

The experimental runs have been carried out in a 30 MW_{th} CFB boiler, designed by Foster Wheeler Energia Oy, using local Spanish anthracite, three different ratios of anthracite/petcoke blends and one anthracite/biomass blend as fuel. Also two limestone types have been tested as sulfur sorbent.

The experimental period was divided in four sessions, resulting in more than 1,500 operational hours, both in air and oxy firing modes. The main parameters that have been studied are fuel and limestone performance at different bed temperatures and pressures, oxygen excess in flue gas, fluidization conditions, oxidants distribution as well as fly ash recirculation.

Preliminary results show that high SO₂ capture efficiency can be achieved by using limestone in-furnace sulfur capture in oxy fuel mode. In chart 1 it can be seen that SO₂ capture efficiency exceeding 95 % has been reached even with Blend 3 containing 5 % of sulfur (d.a.f).

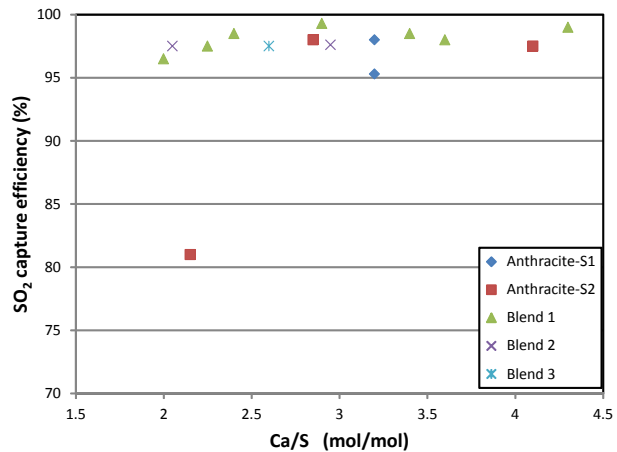


Figure 6. SO₂ capture efficiency for different fuels at high load [2]

Figura 6. Eficiencia de la captura de SO₂ para diferentes combustibles a alta carga [2]

3.2 NO_x emissions in 30 MWth Oxy-CFB burning Spanish Anthracite

During coal combustion, nitrogen oxides (NO_x) are generated, although CFB technology inherently

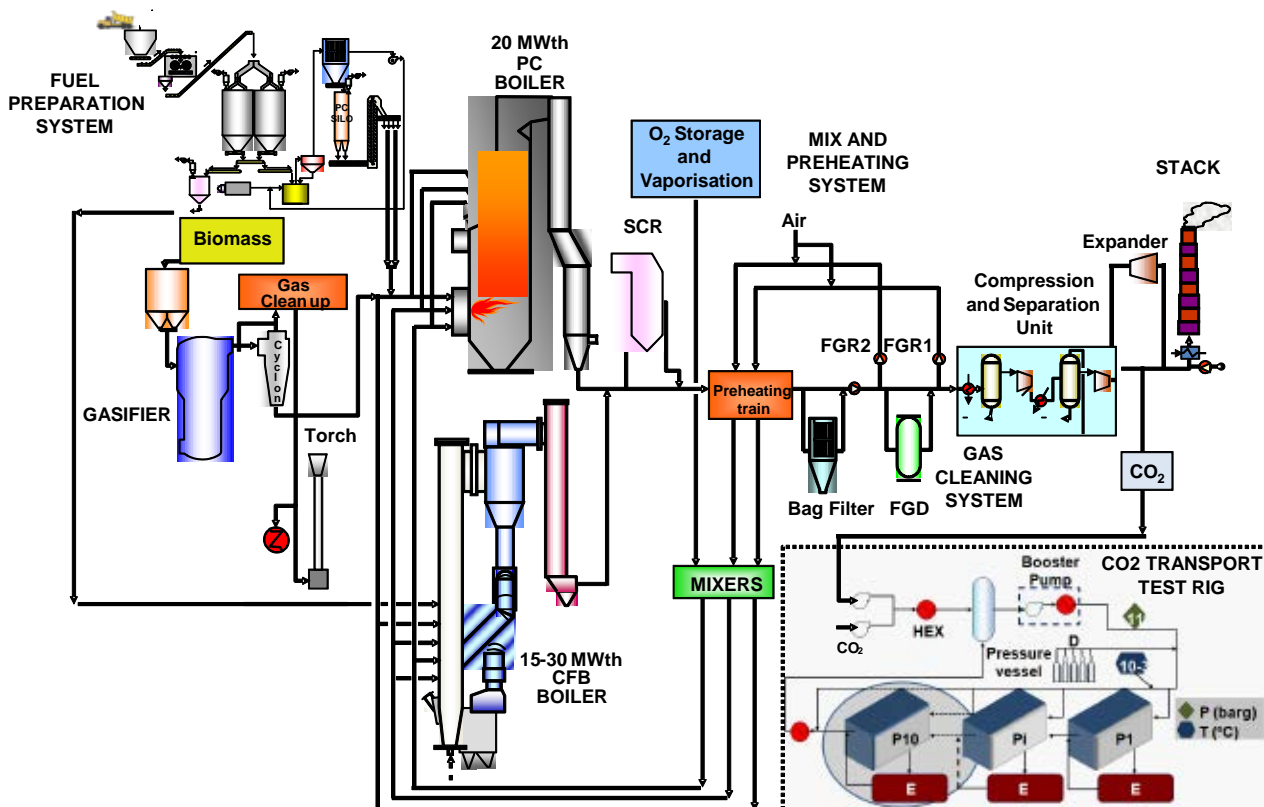


Figure 5. Simplified process diagram
 Figura 5. Diagrama de proceso simplificado

produces lower NO_x emissions due to low combustion temperatures than Pulverized Coal boilers. This assessment is well known and it is described in technical literature as one of the main advantage of using CFB boilers.

CIUDEN has carried out tests and analysis in the test programs within different R&D projects:

- OXYCFB300, The Compostilla Project – Technology development for CO_2 oxy-capture, inland transport and storage in saline formations supporting Final Investment Decision of a demo 300 MW_e (aprox.) CCS oxy-CFB Power Station.
- FLEXIBURN CFB – Demonstration of flexible high efficiency CFB combustion technology in air and oxy-modes for CCS.
- MACPLUS – Development and testing full-scale prototypes of components to improve performance and reliability of CCS Power Stations.

In some of these tests ammonia was injected through nozzles at different points of the boiler for NO_x reduction. The cyclone provides proper gas mixing, residence time and reaction temperature for ammonia to reduce NO_x emissions effectively. The ammonia injection tests were conducted in flow steps in the reagent feeding, and the unreacted NH_3 (ammonia slip) was measured in duct using a FTIR analyzer.

Several parameters were modified during the tests to analyze their influence on NO_x emissions: fuel, air/oxy firing, bed temperature, oxidant ratio, O_2 content in oxidants, limestone ratio, fly ash recirculation and ammonia feeding.

The results show that NO_x emission levels are significantly lower in CFB oxy-combustion and can be reduced even more using ammonia feeding in the cyclone, where temperature conditions are suitable for Selective Non Catalytic Reduction (SNCR). Chart 2 shows an example of the NO_x emission relation with temperature in oxy firing of anthracite/petcoke (70/30 w-%) blend.

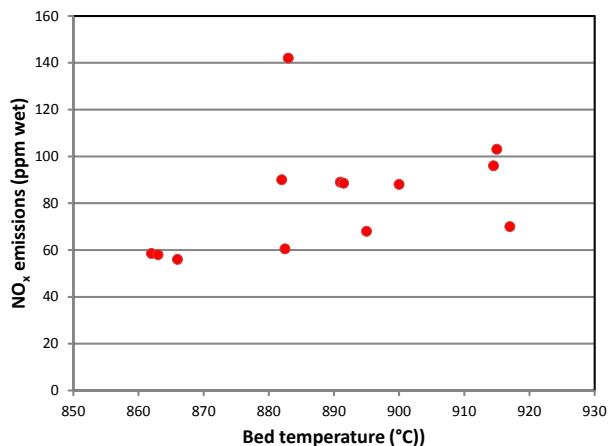


Figure 7. NO_x emissions vs bed temperature. Oxyfiring anthracite/petcoke (70/30 %w) [3]

Figura 7. Emisiones de NO_x vs temperatura de lecho. Oxidación antracita/petcoke (70/30 %w) [3]

4. Conclusions

CIUDEN investigates CCUS in two main facilities: Carbon Capture and Transport at the Technology Development Centre for CO_2 Capture (es. CO_2) and CO_2 Storage at the CO_2 Storage Technology

Development Plant. These two main installations have provided a real basis for the design, construction and operation of a future 300 MW_e CFB supercritical oxycombustion plant, with dense phase CO_2 transport line and final underground CO_2 storage in a deep saline geological formation. CIUDEN facilities are conceived not only for the development of CCUS technologies, but also for the improvement of technologies related with co-combustion of coal and biomass that can result in negative CO_2 emissions.

An important milestone is that, CIUDEN is the only project in the world which has completed the process from fuel preparation to CO_2 capture using a circulating fluidized bed boiler in oxy-combustion. Furthermore, CIUDEN has proven and validated the power capacity enlarge from 15 MW_{th} to 30 MW_{th} though the increase of O_2 concentration in the oxidants in oxycombustion.

Based on the experience, no dramatic changes in the boiler between the air-fired and the oxy-fuel modes transitions could be observed. The clearest differences between the combustion modes, in addition to differences between the oxidant and flue gas compositions, were related to emissions. It was found out that both SO_2 and NO_x emissions have the same order of magnitude when the concentrations are considered, but as the flue gas emitted in air mode is approximately four times higher, the total SO_2 and NO_x emission are lower in oxycombustion mode.

Related to SO_2 capture, oxy mode shows high SO_2 capture efficiency, above of 95 % in most cases, and it is highly dependent of bed temperature and Ca/S ratio. Regarding NO_x emission, at the combustion temperatures tested, are due to the nitrogen content of the fuel, although high limestone addition increases the NO_x emissions.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the European Commission through the Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) and the European Energy Recovery Plan. The sole responsibility of this publication lies with the author. The European Union is not responsible for any use that may be made of the information contained therein.

References

- [1] International Energy Agency, World Energy Outlook, 2009
- [2] Muñoz F., Ramos J., Fernández A, Diego R., Kuivalainen R., Petra P. Sulphur Retention in CFB Oxy-Combustion Burning Local Spanish Fuel CIUDEN's Experience. OCC3 conference, 2013, 9-12 sept.
- [3] Ramos J., Navarrete B., Muñoz F., Gil B., Otero P., Kuivalainen R., Hiltunen T., NO_x Emissions Experiences in a 30 MW_{th} Circulating Fluidized Bed Boiler under Oxy-combustion Conditions. OCC3 conference, 2013, 9-12 sept.

Procesos de captura de CO₂ mediante los ciclos de carbonatación-calcinación de CaO

Ca-Looping processes for CO₂ capture

I. Martínez¹, G.S. Grasa^{1*}, J.C. Abanades²

¹ Instituto de Carboquímica, CSIC, C/ Miguel Luesma Castán, n.4, 50018 Zaragoza.

² Instituto Nacional del Carbón CSIC, Francisco Pintado Fé 26, 33011 Oviedo

Corresponding author: gga@icb.csic.es

Resumen:

Hoy en día se están desarrollando a nivel mundial diversas tecnologías avanzadas de CAC cuyo principal objetivo es abaratar costes y mejorar su rendimiento energético. Entre ellas destacan las tecnologías de carbonatación-calcinación que se basan en la reacción reversible y a alta temperatura entre el CO₂ y el CaO. El hecho de que estos procesos tengan lugar a alta temperatura permite la integración con un ciclo de vapor produciendo potencia adicional, y reduciendo por tanto la penalización energética de la etapa de captura de CO₂. Ha habido un trabajo muy intenso a nivel mundial en los últimos años en torno a estas tecnologías, que han llevado a la demostración del proceso integrado en una CT a la escala de 1.7 MWt.

Abstract:

Aiming the reduction of CO₂ capture costs and energy efficiency improvements, there is an intense work worldwide to develop advanced CCS technologies. Among them, Ca-looping technologies that are based on the reversible reaction at high temperature between CO₂ and CaO. As these are high temperature processes, it is possible to recover the excess energy in the process to be integrated in a steam cycle to generate power and therefore to reduce the energy penalty of the capture process. Nowadays, the Ca-looping process has been demonstrated, integrated in a power plant, at the 1.7 MWt scale.

Introducción

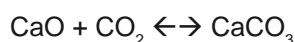
En los últimos años, se ha demostrado el potencial de las tecnologías de Captura y Almacenamiento de Carbono (CAC) como método de separación del CO₂ generado en los procesos de combustión o procesos industriales para su posterior almacenamiento subterráneo y permitir al mismo tiempo el uso continuado de combustibles fósiles para conseguir satisfacer los objetivos de estabilización de la concentración de CO₂ en la atmósfera. Los modelos desarrollados por el IPCC, en función de diversos escenarios de desarrollo socioeconómico, atribuyen a la CAC un potencial de reducción de emisiones de CO₂ de entre 15 y 50% con respecto del total de reducción de emisiones requerido para alcanzar dichos objetivos de estabilización [1, 2].

Actualmente, existen tecnologías de CAC disponibles a escala comercial para llevar a cabo la separación de CO₂ de gases de combustión, aunque los costes asociados a su aplicación representan aproximadamente 0.03 €/kWh_e sobre el precio de la electricidad. Se estima que la etapa de captura de CO₂ constituye en torno al 80% del coste total de la CAC [1], motivo por el cual se está estudiando el desarrollo a nivel mundial de diversas tecnologías avanzadas de captura de CO₂ cuyo principal objetivo es reducir el coste y mejorar el rendimiento energético de dicha etapa. Entre ellas destacan las tecnologías

de carbonatación-calcinación en las que se está trabajando en el CSIC desde 2001 y que presenta ocho patentes y solicitudes de patente. Así mismo, el CSIC es responsable de los primeros resultados de esta tecnología en continuo en una planta piloto de diseño y construcción propias, y de los primeros resultados en planta piloto a escala semi-industrial de 1.7 MWt.

Tecnologías de carbonatación-calcinación.

El proceso de captura de CO₂ mediante los ciclos de carbonatación/calcinación se basa en la reacción del CaO con el CO₂ presente en una corriente gaseosa, y en la reacción inversa de calcinación del CaCO₃ en un segundo reactor, a mayor temperatura en una atmósfera concentrada de CO₂.



$$\Delta H_{298\text{K}} = -178.8 \text{ kJ/mol}$$

La captura de CO₂ mediante los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO se puede llevar a cabo en distintas configuraciones de proceso (Figuras 1 y 2), aunque todas ellas cuentan con una serie de características comunes que hacen que este proceso resulte muy atractivo. La principal ventaja es que son procesos a alta temperatura en los que es posible aprovechar las corrientes calientes disponibles para generar vapor y producir potencia adicional en un nuevo ciclo de vapor [3]. Además, el material utilizado como precursor de CaO puede ser caliza o dolomita natural, que se caracterizan por su bajo coste, su abundancia, su amplia disponibilidad geográfica y sus elevadas cinéticas de reacción.

En general, y atendiendo a los diagramas de bloque de las Figuras 1 y 2, la configuración más apropiada para lograr altas eficacias de captura de CO₂ consiste en dos reactores de Lecho Fluidizado Circulante (LFC) interconectados entre sí a modo de carbonatador y calcinador, que permiten trabajar con altas velocidades superficiales de gas y altas circulaciones de sólido [3]. Cuando este sistema de captura de CO₂ se aplica al gas de combustión de una CT de carbón se propone habitualmente quemar carbón adicional con O₂ en el calcinador para aportar la energía necesaria en este reactor [4], obteniéndose así a la salida del calcinador principalmente CO₂ y vapor de agua. El total de energía suministrada en el calcinador (entre un 30 y 50% del total de energía en el proceso completo) se emplea en suministrar la energía necesaria para la calcinación y en calentar los sólidos procedentes del carbonatador hasta la temperatura de operación del calcinador. La energía se recupera principalmente en el interior del carbonatador a 600-700°C y como corrientes gaseosas alta temperatura a la salida de los reactores, y se puede aprovechar para generar vapor y producir potencia adicional que permitiría reducir la penalización energética asociada a la

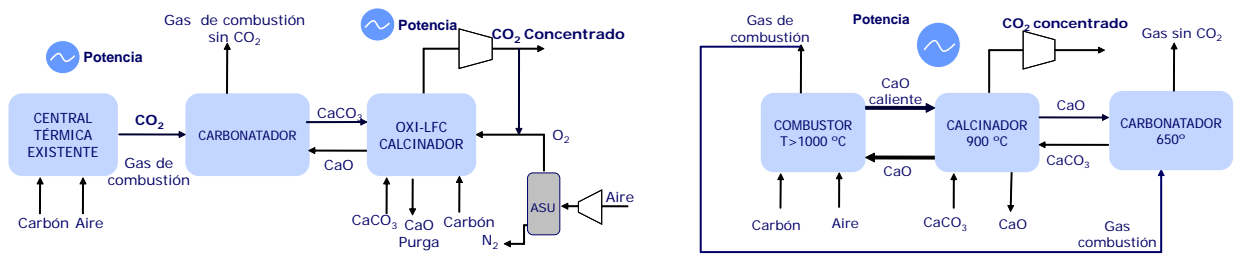


Figura 1. Diagrama conceptual de sistema de carbonatación/calcinación con CaO en post-combustión, (izq.) aplicable a centrales térmicas (CT) existentes, (dcha.) nuevo concepto de CT con captura integrada mediante carbonatación/calcinación.

Figure 1. Conceptual scheme of post-combustion Ca-Looping process, (left) for existing power plants; (right) power plant with inherent CO₂ capture.

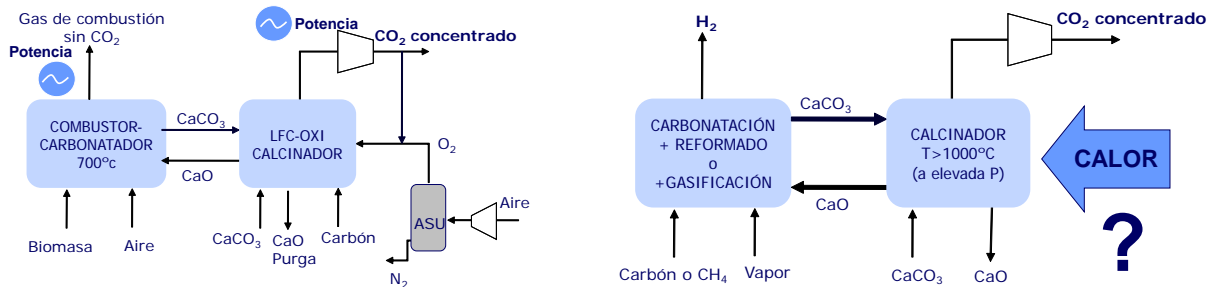


Figura 2. (izq.) Diagrama conceptual de captura de combustión de biomasa con captura *in situ* de CO₂; (dcha.) Diagrama conceptual de producción de H₂ con captura *in situ* de CO₂.

Figure 2. (left) Conceptual diagram of *in situ* CO₂ capture from biomass combustion, (right) Conceptual diagram pre-combustion CO₂ capture for H₂ production.

implantación del sistema de captura de CO₂ hasta 6-8 puntos rendimiento [5-8]. Se han analizado numerosas alternativas en la literatura con el objetivo de reducir el consumo de energía en el calcinador y/o prescindir de la unidad de separación de aire. Entre ellas, se ha planteado un nuevo concepto de CT de carbón con captura integrada de CO₂ con CaO cuyo diagrama se representa en la Figura 1 (dcha). Los gases generados en el combustor como resultado de la combustión de carbón con aire (operando a ~1050°C) se introducen en el carbonatador del sistema de captura donde el CO₂ reacciona con CaO para formar CaCO₃. La corriente de sólidos resultante se alimenta al calcinador donde el CaCO₃ se descompone gracias al calor sensible aportado por una corriente caliente de sólidos (principalmente CaO y cenizas) que proviene del combustor a ~1050°C. De esta forma, no es necesario aportar energía al calcinador quemando carbón adicional y se prescinde de la unidad de separación de aire, siendo la única penalización importante en este proceso el consumo del compresor de CO₂ [9].

Análogamente, se han propuesto otras configuraciones de proceso en las que la carbonatación del CaO ocurre *in situ* en la propia combustión (en el caso de biomasa) o etapa de gasificación/reformado (en el caso de carbón ó CH₄), de acuerdo con los esquemas de la Figura 2. La integración en la etapa de combustión de biomasa (Figura 2 izq.) constituiría un caso de emisiones negativas de CO₂ viable económicamente al ser integrado en una CT de mayor tamaño (co-combustión) [10]. En el caso de incorporar la etapa de carbonatación del CaO en un reactor de reformado de hidrocarburos gaseosos (Figura 2 dcha) introduciendo un sorbente de CO₂ basado en CaO junto con el catalizador, tendrían lugar las reacciones de reformado de CH₄ y de 'water gas shift' junto con la de carbonatación del CaO, favoreciendo así el equilibrio termodinámico hacia la formación de H₂. En este caso, es posible obtener un gas con una concentración de H₂ en torno

a 96 % (en base seca) operando a temperaturas de 600-700°C [11]. Generalmente se propone aportar la energía necesaria en el calcinador quemando con O₂ combustible adicional, en este caso gas natural, para evitar diluir el CO₂ generado durante la calcinación del CaCO₃ [11]. No obstante, se están estudiando otras opciones para aportar la energía al calcinador como por ejemplo acoplar la reducción exotérmica de un óxido metálico, Cu en concreto, con la reacción de calcinación del CaCO₃ formado en la etapa de reformado. Se ha propuesto llevar a cabo este novedoso proceso en reactores de lecho fijo operando a presión, y se están analizando posibles configuraciones para la producción de H₂ y/o electricidad en el marco de proyectos a nivel nacional y del 7º Programa Marco [12].

Como principales debilidades de los procesos de carbonatación/calcinación 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 CO₂ al ser sometido a sucesivos ciclos de carbonatación/calcinación y en una pérdida de material del sistema por atrición, respectivamente. Esta pérdida de material se puede compensar mediante un aporte de sorbente fresco que sirve además para contrarrestar la pérdida de actividad de las partículas de CaO presentes en el sistema y reemplazar el material desactivado. La escasa estabilidad química de las partículas de CaO al ser sometidas 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 [13]. 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 CO₂ de manera drástica durante los primeros 20 ciclos de carbonatación/calcinación y llegan a alcanzar conversiones residuales en torno al 7-9 % para un alto número de

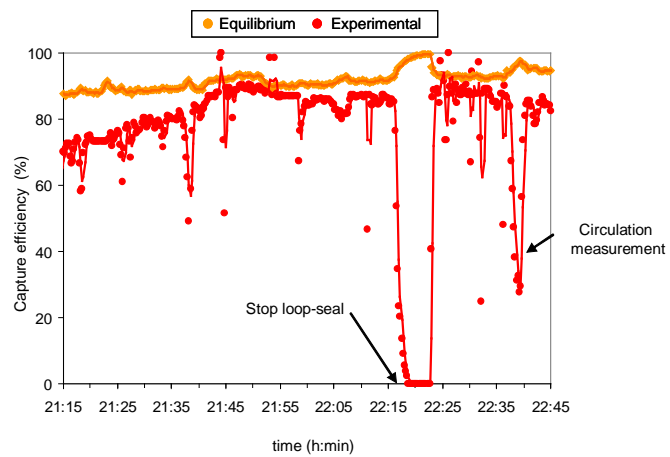


Figura 3. izq) Planta experimental 30 kWt de lechos fluidizados circulantes, INCAR; dcha) Ejemplo de resultados experimentales en el que se muestran eficacias de captura elevadas.

Figure 3, left) 30 kWt interconnected fluidized bed reactors at INCAR; right) Experimental results in the 30 kWt test rig showing high capture efficiencies.

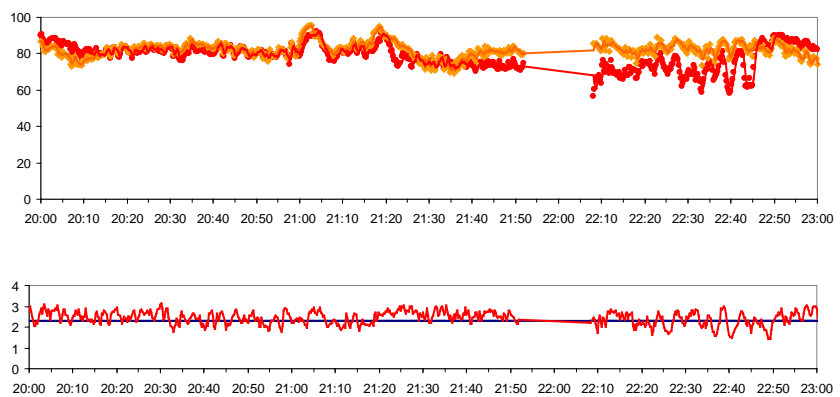


Figura 4. izq) Planta experimental 200 kWt en la CT de La Robla; dcha) Ejemplo de resultados experimentales de captura 'in situ' de CO₂ en la planta de 30 kWt.

Figure 4, left) 30 kWt interconnected fluidized bed reactors at INCAR; right) Experimental results for 'in situ' CO₂ capture in the 30 kWt test rig.

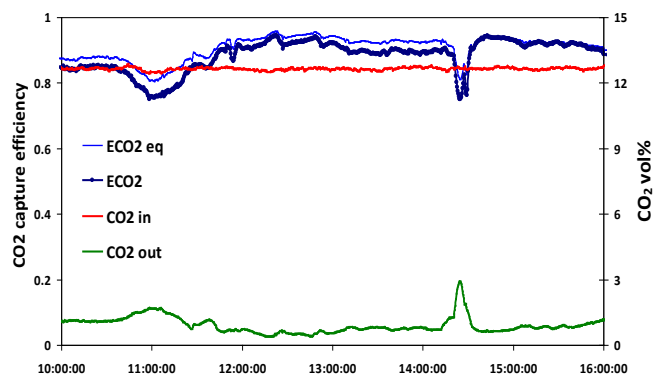


Figura 5. izq) Planta piloto de 1.7 MW_t, en La Pereda; dcha) Resultados experimentales con eficacias de captura mayores del 90%.

Figure 5, left) La Pereda, 1.7 MWt pilot plant; right) Experimental results in the 1.7 MWt pilot plant showing capture efficiencies over 90%.

ciclos [14]. La existencia de esa conversión residual permite alcanzar valores de eficacia de captura relativamente elevados con reducidos aportes de sorbente fresco, siempre y cuando se tenga suficiente cantidad de material circulando entre reactores [15]. Sin embargo, la economía del proceso admitiría trabajar con elevados aportes de sorbente en caso de que exista sinergia con la industria del cemento o con una unidad de desulfuración que emplee la purga extraída del sistema de carbonatación/calcinación [16]. En caso de que esta sinergia no sea posible, será necesario tratar de reducir al mínimo la purga y el aporte de material fresco. Con este objetivo, se trabaja en procesos que buscan aumentar la

capacidad de captura estable del sorbente durante numerosos ciclos de carbonatación/calcinación [17], reactivar el sorbente y en la preparación de sorbentes sintéticos cuya capacidad de absorción de CO₂ es elevada en comparación a los sorbentes naturales [18].

La primera instalación experimental basada en reactores de LFC 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). En esta instalación, se han alcanzado eficacias de captura cercanas al 75% operando con partículas con una actividad media residual en torno al 5%,

y con alta circulación de sólidos. También se han demostrado eficacias de captura superiores al 90 % en el carbonatador si se trabaja con material muy activo en el sistema [19, 20]. Estos resultados se han comparado con los obtenidos en otras plantas experimentales como la existente en la universidad de Stuttgart de 10 kWt, en la que se han obtenido eficacias de captura de CO₂ de hasta 10 mol CO₂/m²-s, cercanas al valor deseable en una CT [21].

La validez de la reacción de carbonatación del CaO como método de captura de CO₂ *in situ* en la caldera de combustión de biomasa ha sido demostrada en la instalación de 30 kWt (INCAR) alcanzándose eficacias de captura superiores al 80 % en el carbonatador/combustor trabajando a ~700°C con suficiente inventario y circulación de sólidos, y consiguiendo eficacias de combustión del 100 %. Con el objetivo de contribuir al desarrollo y validación de este concepto a una mayor escala, se ha construido una planta experimental de 200 kWt 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, el que se quema biomasa con aire para llevar a cabo la calcinación (Figura 4) [22, 23].

La planta piloto de mayor tamaño existente en la actualidad para esta tecnología de carbonatación/calcinación es de 1.7 MWt y se encuentra situada en la CT de carbón de La Pereda (Asturias), de la que se separa 1/150 del gas de combustión antes de ser enviado a chimenea para ser alimentado al carbonatador [24-25]. En esta planta piloto se ha demostrado la operación de este proceso de captura de CO₂ en continuo en dos reactores de LFC conectados entre sí durante largos tiempos de operación, empleando caliza natural como sorbente de CO₂. Se han demostrado eficacias de captura 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.

Tanto la planta de 30 kWt como la de 1.7 MWt, se enmarcan en la hoja de ruta de la AIE formada por Endesa, Hunosa y CSIC que tiene como objetivo final la demostración de la tecnología a escala comercial (350 MWe).

Agradecimientos

Este trabajo quiere agradecer la financiación de los proyectos del 7º Programa Marco CaOling y ReCaL, y a Gas Natural Fenosa a través del proyecto MENOS CO₂.

Bibliografía

- [1] Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M., Meyer, L., 2005. 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, p. 442.
- [2] Agrawala, S., Bashmakov, I.A., Blanco, G., Broome J., Bruckner, T. 2014. IPCC Special Report on Climate Change Mitigation. Summary for policymakers.
- [3] Abanades, J.C., Anthony, E.J., Wang, J., Oakey, J.E., Fluidized Bed Combustion Systems Integrating CO₂ Capture with CaO. *Environmental Science & Technology* 2005, 39, 2861-2866.
- [4] Shimizu, T., Hirama, T., Hosoda, H., Kitano, K., Inagaki, M., Tejima, K. A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO₂ from Combustion Processes. *Chemical Engineering Research and Design* 1999; 77, 62-68.
- [5] Martínez I. Simulación del proceso de captura de CO₂ mediante los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO integrado en plantas de producción de energía. Universidad de Zaragoza, Tesis Doctoral 2014.
- [6] Romeo, L.M., Abanades, J.C., Escosa, J.M., Paño, J., Giménez, A., Sánchez-Biezma, A., Ballesteros, J.C., Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO₂ capture in existing power plants. *Energy Conversion and Management* 2008 49, 2809-2814.
- [7] Romano, M., Coal-fired power plant with calcium oxide carbonation for post-combustion CO₂ capture. *Energy Procedia* 2009, 1, 1099-1106.
- [8] Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Carlos Abanades, J. Integration of a Ca looping system for CO₂ capture in existing power plants. *AIChE Journal* 2011, 57, 2599-2607.
- [9] Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Rodríguez, N., Abanades, J.C. Conceptual design of a three fluidised bed combustion system capturing CO₂ with CaO. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2011, 5, 498-504.
- [10] Abanades, J.C., Alonso, M., Rodríguez, N. Experimental validation of *in situ* CO₂ capture with CaO during the low temperature combustion of biomass in a fluidized bed reactor. *Int. J. of Greenhouse Gas Control* 2011, 5, 512-520.
- [11] Harrison, D.P., Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review. *Ind. Eng. Chemistry Research* 2008, 47, 6486-6501.
- [12] Abanades, J.C., Murillo, R.. Patente WO/2011/033156 ed 2009.
- [13] Alvarez, D., Abanades, J.C., Determination of the Critical Product Layer Thickness in the Reaction of CaO with CO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005 44, 5608-5615.
- [14] Anthony, E.J. Solid Looping Cycles: A New Technology for Coal Conversion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008, 47, 1747-1754.
- [15] Abanades, J.C., The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 90, 303-306.
- [16] Abanades, J.C., Rubin, E.S., Anthony, E.J., Sorbent cost and performance in CO₂ capture systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2004, 43, 3462-3466.
- [17] Arias, B., Grasa, G.S., Alonso, M., Abanades, J.C. Post-combustion calcium looping process with a highly stable sorbent activity by recarbonation. *Energy & Environmental Science* 2012, 5, 7353-7359.
- [18] Blamey, J., Anthony, E.J., Wang, J., Fennell, P.S. The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture. *Progress in Energy and Combustion Science* 2010, 36, 260-279.
- [19] Alonso, M., Rodríguez, N., González, B., Grasa, G., Murillo, R., Abanades, J.C. Carbon dioxide capture from combustion flue gases with a calcium oxide chemical loop. Experimental results and process development. *Int. J. of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4, 167-173.
- [20] Rodríguez, N., Alonso, M., Abanades, J.C. Experimental investigation of a circulating fluidized-bed reactor to capture CO₂ with CaO. *AIChE J.*, 2011, 57, 1356-1366.
- [21] Charitos, A., Rodríguez, N., Hawthorne, C., Alonso, M., Zieba, M., Arias, B., Kopanakis, G., Scheffknecht, G., Abanades, J.C. Experimental validation of the calcium looping CO₂ capture process with two circulating fluidized bed carbonator reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 50, 9685-9695.
- [22] Abanades, J.C., Alonso, M., Rodríguez, N., 2011. Experimental validation of *in situ* CO₂ capture with CaO during the low temperature combustion of biomass in a fluidized bed reactor. *Int. J. of Greenhouse Gas Control* 5, 512-520.
- [23] Chamberlain, J.R., Perez Ros, C.. Capture of CO₂ during low temperature biomass combustion in a fluidized bed using CaO. A new larger scale experimental facility, *Int. Conf. on Coal Science & Technology*, Oviedo, Spain, 2011.

Estado actual del proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno

Current status of Chemical Looping Combustion process

Luis F. de Diego

Instituto de Carboquímica, (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, n.4, 50018 Zaragoza.

Corresponding author: ldediego@icb.csic.es

Resumen:

Actualmente existen tecnologías que permiten la captura de CO₂ en centrales de producción de energía, pero éstas consumen gran cantidad de energía, bien en el proceso de separación del CO₂ o en el de producción de oxígeno. Por ello, se están desarrollando nuevas tecnologías que permitan la captura de CO₂ con bajas penalizaciones energéticas. Entre éstas, la tecnología de combustión con transportadores sólidos de oxígeno (conocida por su nombre en inglés como "Chemical-Looping Combustion", CLC) presenta un gran potencial, ya que la separación del CO₂ es inherente al propio proceso de combustión.

El proceso CLC está basado en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico que circula entre dos reactores interconectados entresí y no poniéndose en contacto en ningún momento el combustible con el aire. Una pieza clave del proceso es el transportador de oxígeno, el cual está formado por un óxido metálico y un inerte que actúa como soporte. Entre los metales existentes, los que pueden ser utilizados como transportadores de oxígeno son Ni, Cu, Fe, Co y Mn, y además el Ca en mediante la reacción CaS/CaSO₄. Cada uno de ellos presenta diferentes características y por lo tanto diferentes ventajas e inconvenientes.

Hasta el momento, los transportadores sólidos de oxígeno se han utilizado principalmente en plantas pequeñas (de hasta 140 kW_t) y con combustibles gaseosos, siendo el reto principal con estos combustibles su escalado a plantas de mayor potencia. Además, en los últimos años ha tomado un gran auge su uso con combustibles sólidos, siendo este el gran reto de esta tecnología.

Abstract:

Today there are technologies that allow CO₂ capture in power plants, but these technologies consume an important amount of energy due to the need of CO₂ or O₂ separation of the other gases. For this reason, new technologies for CO₂ capture with low energy penalty are under developing. Among them, Chemical-Looping Combustion (CLC) process is suggested among the best alternatives to reduce the economic cost of CO₂ capture because CO₂ separation is inherent to the process.

CLC involves the use of an oxygen carrier (OC), which transfers oxygen from air to the fuel avoiding the direct contact between them. CLC system is made of two interconnected reactors, designated as air and fuel reactors. A key issue for the CLC technology development is the selection of an OC which is formed by an active metal oxide and inert that acts as support. Ni-, Cu-, Fe-, Co- and Mn-based OCs

supported on different inert materials, in addition to CaS/CaSO₄ transformation, have been studied to be used in a CLC process. Each material has different characteristics, and so, different advantages and disadvantages.

Until now, most of the OCs have been used in small installations (up to 140 kW_t) and with gaseous fuels, being the main objective with these fuels the scaling up of the technology to a higher power. Moreover, the use of the CLC with solid fuels has recently gained a great interest, being this aspect the main challenge of this technology.

1. Introducción.

Todas las sociedades requieren energía para satisfacer las necesidades humanas básicas (iluminación, cocina, calefacción, movilidad, comunicación, etc...) y para servir a los procesos productivos. Una gran parte de esta energía proviene de la combustión de combustibles fósiles, lo que produce la emisión de grandes cantidades de gases de efecto invernadero (GEI), principalmente CO₂, a la atmósfera. Aunque el potencial del CO₂ de producir efecto invernadero no es el más importante frente a otros gases producidos por la actividad humana, sus emisiones a partir del uso de combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural) se estima que contribuyen a un 60 % de dicho efecto, debido al amplio uso de estos combustibles.

Entre las opciones existentes actualmente para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera se encuentra la captura y almacenamiento del CO₂ (CAC), que consiste en la separación del CO₂ emitido por la industria y fuentes relacionadas con la energía del resto de gases que lo acompañan, el transporte de CO₂ a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo (desde siglos a milenios).

Actualmente existen diferentes tecnologías para la captura de CO₂ en centrales de producción de energía (captura de CO₂ posterior a la combustión, captura de CO₂ previa a la combustión y oxidación o combustión sin N₂), las cuales consumen gran cantidad de energía, bien en el proceso de separación del CO₂ o en el de producción de oxígeno. Por ello, se están desarrollando nuevas tecnologías, como es la combustión con transportadores sólidos de oxígeno, en las que no hay penalización energética ya que la separación es inherente al propio proceso de combustión, con lo que se evita la posterior separación del CO₂ de los humos de combustión. Diferentes estudios económicos realizados por el International Panel on Climate Change (IPCC) [1] indicaron que el coste de producción de electricidad de las plantas que utilizan combustibles fósiles con captura de CO₂ varía entre 43 y 86 US\$ / MWh, con un coste de captura de 13-74 US\$ por tonelada de

CO₂ evitada. Dentro de este contexto, el proceso de combustión con transportadores de oxígeno, aunque presenta todavía falta de madurez y debe probarse a nivel comercial, se encuentra entre las opciones más baratas de captura de CO₂, con un valor de 14 US\$ por tonelada de CO₂ evitado.

2. Proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno.

El proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno (conocido por su nombre en inglés como “Chemical-Looping Combustion”, CLC) está basado en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno (TO) en forma de óxido metálico. El proceso se realiza en dos reactores (reactor de reducción y reactor de oxidación) interconectados entre sí entre los que circula el TO, tal como se muestra en la Figura 1. En el reactor de reducción, el óxido metálico reacciona con el combustible produciendo CO₂ y vapor de agua. Si la conversión del combustible es completa, el gas de salida del reactor de reducción está formado únicamente por CO₂ y H₂O, obteniéndose una corriente prácticamente pura de CO₂ tras la condensación del agua. En el reactor de oxidación, el óxido metálico reducido se regenera oxidándolo con aire para volver a ser utilizado en el reactor de reducción. Energéticamente el proceso CLC es idéntico al proceso de oxidación, pero al no necesitar la separación del oxígeno del aire previa a la combustión, ni la separación del CO₂ de los gases de escape, la penalización energética es menor.

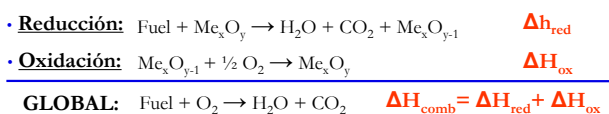
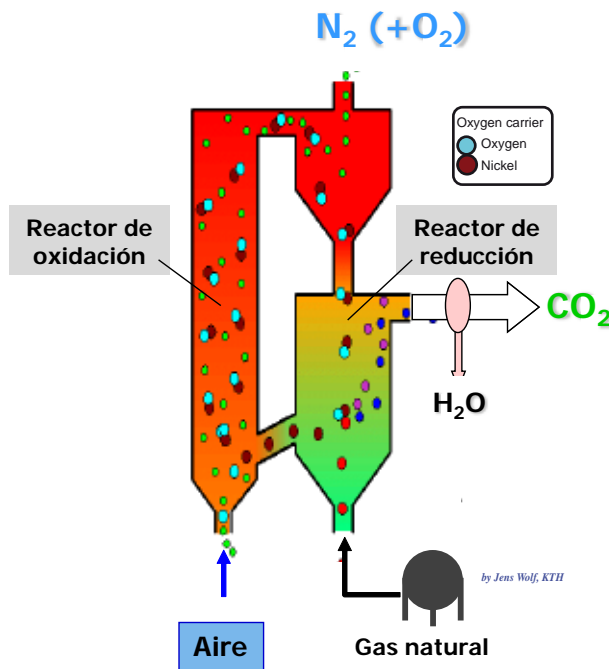


Figura 1. Esquema del proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno.

Figure 1. Diagram of the Chemical Looping Combustion process.

El diseño de caldera óptimo para el proceso CLC son las calderas de lecho fluidizado circulante (LFC) [2], ya que en el proceso se necesita un buen contacto

entre el sólido y el gas así como un abundante flujo de sólidos y calor entre el reactor de reducción y el de oxidación. Además, las calderas de LFC tienen las ventajas de ser una tecnología ampliamente probada, disponible comercialmente, relativamente simple y con costes moderados.

Hasta ahora, los combustibles más estudiados en el proceso CLC han sido el gas natural, gas de síntesis y gas de refinería, es decir, combustibles gaseosos. Sin embargo, el gran reto de la tecnología es poder utilizar combustibles sólidos, aunque el proceso sea más complejo.

3. Transportadores sólidos de oxígeno.

La pieza fundamental de este proceso de combustión es el TO. Además, hay que tener en cuenta que una parte importante del coste económico del proceso es debido a la producción del TO, por lo que interesa que este dure muchas horas y no haya que reponerlo continuamente. Las partículas de óxidos metálicos que se utilizan para transportar el oxígeno en este tipo de sistemas tienen que presentar como requisitos: elevadas velocidades de reducción y oxidación, alta resistencia mecánica para limitar su rotura y atrición, no presentar signos de aglomeración, baja tendencia a la deposición de carbono durante su reducción y una elevada capacidad de regeneración, ya que deben soportar un gran número de ciclos de operación. Asimismo interesa que el óxido metálico no sea caro y que no genere problemas medioambientales.

	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Capacidad de transporte de oxígeno	✗	✓	✗	✓	✓
Pureza del gas	✓	✓	✓	✗	✓
Punto fusión	✓	✓	✓	✓	✗
Reactividad CH ₄	✓	✗	✓	✓	✓
Coste	✓	✓	✗	✗	✓
Toxicidad	✓	✓	✗	✗	✓

Figura 2. Propiedades de los metales utilizados en los transportadores sólidos de oxígeno.

Figure 2. Properties of the metal oxides used for preparation of oxygen carriers.

Entre los metales existentes, los que pueden ser utilizados como TO son Ni, Cu, Fe, Mn y Co, además también se puede utilizar el Ca en su transformación CaS/CaSO₄. Cada uno de ellos presenta diferentes características y aunque en principio son válidas diferentes transformaciones de óxido metálico a óxido metálico reducido, un estudio termodinámico permite definir cuales de ellos son factibles de utilizarse como transportadores de oxígeno en un proceso de combustión. Teniendo en cuenta tanto la afinidad del óxido metálico por el gas como la pureza del gas obtenido, se obtiene que las transformaciones posibles son: Mn₃O₄/MnO, Fe₂O₃/Fe₃O₄, Co₃O₄/CoO, NiO/Ni, Cu₂O/Cu y CuO/Cu, las cuales presentan la cualidad de reaccionar con los combustibles oxidándolos y produciendo CO₂ prácticamente puro [3]. Las ventajas e inconvenientes de cada metal podemos verlas de forma resumida en la Figura 2.

Los óxidos metálicos no pueden utilizarse en estado puro ya que en pocos ciclos se desactivan. Por ello, estos óxidos metálicos se utilizan combinados

con sólidos inertes. El óxido metálico confiere al transportador la capacidad de transportar oxígeno y de convertir el combustible en CO_2 y agua, por el contrario, el soporte confiere la resistencia mecánica para poder ser utilizado durante muchos ciclos y una elevada porosidad y superficie específica que mejoran la reacción con el gas combustible. Los soportes más utilizados hasta este momento son alúmina o aluminatos, sepiolita, silicatos, titanatos, etc. Los métodos de preparación de TO son similares a los existentes en la preparación de catalizadores para otras aplicaciones: coprecipitación, mezcla másica y extrusión, secado por atomización (spray drying), impregnación, etc.

4. CLC con combustibles gaseosos.

Aunque el proceso de combustión con TO se propuso por primera vez en la década de los años 80, el mayor desarrollo se ha producido en la última década y se ha estudiado principalmente con combustibles gaseosos [4-7]. Con estos combustibles el metal más utilizado, y con el que se han obtenido excelentes resultados, ha sido el Ni, por ser el que mayor reactividad y capacidad de transporte tiene, ahora bien, es muy caro y tóxico. Por ello, el reto actual que se presenta es reducir el contenido de Ni de los TO o bien eliminarlo por completo. El segundo elemento que mejor comportamiento presenta es el Cu, y el único problema que presenta es el punto de fusión que limita la temperatura del combustor a 900 °C. En la actualidad se están analizando con interés los TO basados en Fe, ya que éste es barato y no produce problemas medio ambientales. También se está analizando el uso combinado de varios metales, bien por mezcla física de varios TO o mediante la preparación del TO con varios óxidos metálicos en su composición.

Hasta el momento, como se muestra en la Tabla 1, los TO han sido utilizados en pequeñas instalaciones, hasta 120-140 kW_p, en las que se ha adquirido amplia experiencia en la operación. Además, se ha adquirido un amplio conocimiento en el desarrollo de los TO y experiencia en el modelado y diseño de los reactores. Los principales retos actuales con combustibles gaseosos son el escalado a instalaciones de mayor potencia (estando prevista la construcción en Canadá de un planta de 10 MW_p), el desarrollo de transportadores que soporten los compuestos sulfurados (SO_2 , H_2S) y el desarrollo del proceso a presión. En definitiva, la tecnología de combustión con transportadores de oxígeno se encuentra actualmente en una primera fase de desarrollo y escalado, aunque las perspectivas, tanto desde el punto de vista económico como de eficiencia energética, la presentan como una de las tecnologías más prometedoras dentro del amplio abanico de posibilidades actualmente en estudio para la captura de CO_2 .

5. CLC con combustibles sólidos.

El gran reto de la tecnología CLC es su uso con combustibles sólidos. Para ello, la manera más sencilla de utilizarla es mediante una gasificación previa del combustible. En el proceso de gasificación convencional, el combustible sólido se transforma en gas de síntesis ($\text{CO}+\text{H}_2$) el cual se alimenta al reactor de reducción del sistema de CLC. En este caso, realmente al sistema CLC se está alimentando

un combustible gaseoso y las pruebas realizadas con gas de síntesis demuestran que el proceso funciona incluso mejor que con gas natural, ya que las velocidades de reacción son mayores. Ahora bien, el gran reto de esta tecnología es no tener que gasificar el carbón previamente, si no meterlo directamente al reactor de reducción. Para ello se están estudiando dos procesos: CLC con gasificación in-situ y el proceso CLOU [4].

5.1. CLC con gasificación in-situ (iG-CLC).

En el proceso de CLC con gasificación in-situ (iG-CLC) el combustible sólido se introduce directamente en el reactor de reducción donde se gasifica con vapor de agua y CO_2 obtenidos en el propio proceso. Como puede verse en la Figura 3, al introducir al reactor el combustible, éste se seca y se desvolatiliza generando compuestos volátiles y un residuo carbonoso o char. El char producido se gasifica con el vapor de agua y CO_2 produciendo gas de síntesis ($\text{CO}+\text{H}_2$). La materia volátil y el gas de síntesis generados reaccionan con el TO generándose CO_2 y vapor de agua, y a la salida del reactor tras la condensación del agua se obtiene el CO_2 puro.

El principal inconveniente del proceso iG-CLC reside en que el proceso de gasificación del char es relativamente lento comparado con el proceso de combustión, sobre todo en calderas de lecho fluidizado donde no se trabaja a muy altas temperaturas y además se utilizan tamaños de partículas de combustible sólido relativamente grandes. Esto hace que la concentración de char en el reactor de reducción sea relativamente alta y al pasar el TO al reactor de oxidación para su regeneración, parte del char pueda también pasar junto al TO, reaccionando con el oxígeno del aire y formando CO_2 que saldrá mezclado con el nitrógeno y reducirá el rendimiento de captura de CO_2 de la planta.

Para minimizar este inconveniente, como se muestra en la Figura 3, se pueden utilizar los "carbon strippers", que son sistemas que se colocan en el paso del reactor de reducción al reactor de oxidación y permiten separar el char del TO, de tal forma que el char se vuelve a recircular al reactor de reducción. De esta manera se minimiza la cantidad de carbono que pasa al reactor de oxidación y se maximiza la captura de CO_2 [8].

Otro problema que puede darse en este sistema es que la corriente de gas de salida del reactor de reducción no sea únicamente CO_2 y vapor de agua, sino que contenga pequeñas cantidades de H_2 , CO u otros gases inquemados, lo haría necesario un proceso de "polising", que consiste en inyectar una pequeña cantidad de oxígeno a la salida del reactor para quemar completamente los gases y obtener puro el CO_2 .

Finalmente, en la combustión con combustibles sólidos hay que tener en cuenta la presencia de cenizas en el combustible y por lo tanto en el reactor. Ello hace necesario una extracción continua de cenizas, lo que ocasiona una pérdida de TO que saldrá junto a las cenizas, y que hay que minimizar. Para separar las cenizas del TO y minimizar la cantidad de TO que se elimina junto con las cenizas

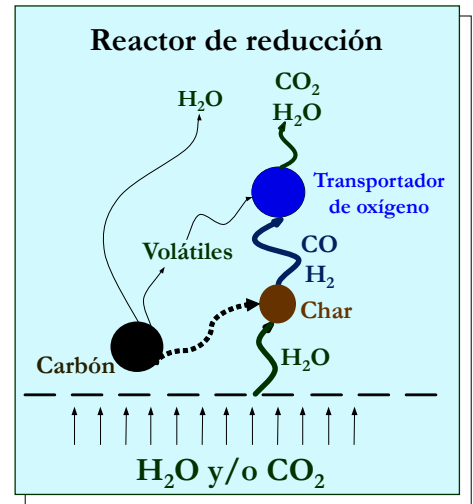
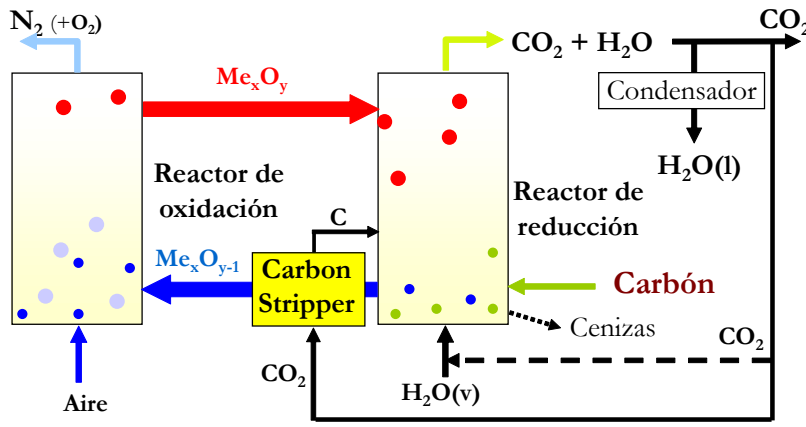


Figura 3. Esquema del proceso iG-CLC
Figure 3. Diagram of the iG-CLC process.

Tabla 1. Principales instalaciones existentes con la tecnología CLC
Tabla 1. Main installations in the world with CLC technology.

	País	Potencia kW _t	Configuración	Combustible	Transportador de oxígeno	Fecha inicio
Combustibles gaseosos						
Chalmers University of Technology	Suecia	10	CFB-BFB	CH ₄	NiO, Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₄ , CaMnO _{3-d}	2003
Instituto Carboquímica, ICB-CSIC	España	10	BFB-BFB	CH ₄	CuO	2004
IFP-TOTAL	Francia	10	BFB-BFB-BFB	CH ₄	NiO	2009
Xi'an Jiaotong University	China	10	CFB-BFB a presión	Gas coquería	Fe ₂ O ₃ /CuO	2009
Western Kentucky University	USA	10	CFB-CFB	CH ₄ , singas	CuO	2012
ALSTOM Power Boilers	Francia	15	CFB-BFB	---	NiO	2008
Korean Institute of Energy Research	Korea	50	CFB-BFB (KIER-1)	CH ₄	NiO, CoO	2008
			BFB-BFB (KIER-2)	CH ₄ , CO, H ₂	NiO, CoO	
Technical University of Viena	Austria	120 (CLC) 140 (CLR)	Doble CFB	CH ₄ , CO, H ₂	NiO, CuO, Fe ₂ O ₃ , ilmenita	2008
Korean Institute of Energy Research	Korea	200	CFB-CFB	CH ₄	NiO	2011
Cenovus Energy Inc.	Canadá	10 MW	CFB-CFB	Gas natural	NiO, CuO	Prevista 2020
Combustibles sólidos						
Chalmers University of Technology	Suecia	10	CFB-BFB	carbón, coque de petróleo	ilmenita	2007
Southeast University	China	10	CFB-SB	Carbón, biomasa	NiO, Fe ₂ O ₃	2008
IFP	Francia	10	BFB-BFB	Carbón	BMP	2012
Ohio State University (OSU)	USA	25	MB-EB	Carbón	Fe ₂ O ₃	2008
Hamburg University of Technology	Alemania	25	CFB-doble BFB	Carbón	Ilmenita, CuO	2012
Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC	España	50	CFB-CFB	Carbón	Ilmenita, material CLOU	2013
ALSTOM Windsor, Connecticut	USA	65	CFB-CFB	Carbón	CaSO ₄	2008
Chalmers University of Technology	Suecia	100	CFB-CFB	Carbón	Ilmenita	2012
Darmstadt University of Technology	Alemania	1 MW	CFB-CFB	Carbón	ilmenita	2012
ALSTOM Windsor, Connecticut	USA	3 MW	CFB-CFB	Carbón	CaSO ₄	2011

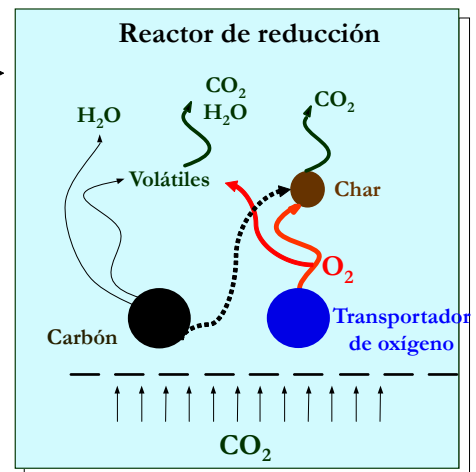
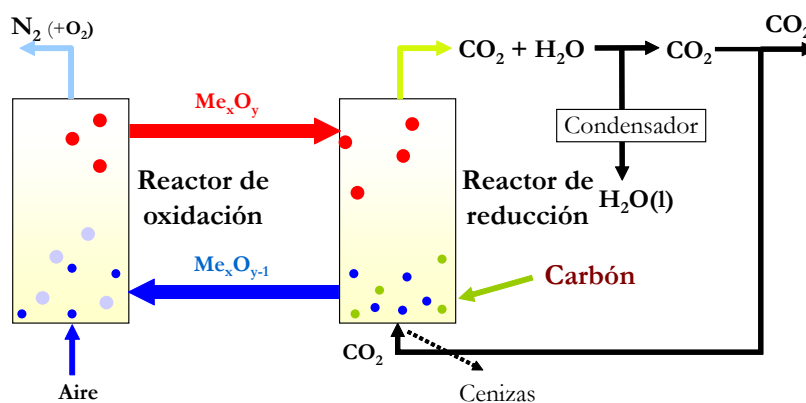


Figura 4. Esquema del proceso CLOU.
Figure 4. Diagram of the CLOU process.

se pueden utilizar también “strippers”. Sin embargo, el problema de la eliminación de una pequeña parte de TO junto con las cenizas es un tema muy importante con combustibles sólidos desde el punto de vista de generación de residuos. Como se ha comentado anteriormente, con combustibles gaseosos unos de los mejores TO son los basados en Ni, pero este presenta una gran toxicidad, por lo que con combustibles sólidos está totalmente prohibido su uso, ya que si se utilizara como transportador quedaría parte en las cenizas y serían residuos tóxicos. Por ello, con combustibles sólidos se están utilizando TO de Hierro, principalmente minerales naturales como la Ilmenita o residuos como el Red Mud. Estos materiales tienen dos ventajas: (i) Son más económicos que los TO sintéticos, reduciéndose la penalización por pérdida de TO junto con las cenizas; (ii) no son tóxicos, con lo que las cenizas no están contaminadas. Ahora bien, hay que estudiar con más profundidad su impacto en el medioambiente.

Hasta el momento, como se muestra en la Tabla 1, existen pocas instalaciones de combustión de combustibles sólidos con TO. La mayor de estas instalaciones ha sido diseñada por Alstom (USA) y tiene una potencia de 3 MW.

5.2. Proceso CLOU (Chemical Looping with Oxygen Uncoupling)

Algunos óxidos metálicos tienen la capacidad de descomponerse a alta temperatura liberando oxígeno, el cual puede usarse para quemar combustibles de forma similar a un proceso de oxidación. El proceso CLOU se basa en el uso de estos óxidos metálicos. El sistema, al igual que en los casos anteriores, consta de dos reactores, el reactor de reducción y el reactor de oxidación. En el reactor de reducción se alimenta directamente el combustible sólido (por ejemplo carbón) que reacciona con el oxígeno liberado por el óxido metálico generando CO_2 y vapor de H_2O . En el reactor de oxidación el TO se regenera con aire dejándolo de nuevo preparado para iniciar un nuevo ciclo.

En la Figura 4 podemos ver un esquema del proceso CLOU. Una diferencia importante de este proceso respecto al iG-CLC es que en el proceso CLOU la reacción entre el combustible y el oxígeno del TO es directa y muy rápida al no estar limitada por la gasificación del char. Esto hace que la cantidad de char existente en el reactor de reducción sea muy pequeña y por lo tanto la cantidad de material carbonoso que puede pasar al reactor de oxidación es escasa, no siendo necesario instalar un “carbon stripper” entre el reactor de reducción y el de oxidación. Por el contrario, en este proceso es muy importante colocar un “stripper” en el sistema de extracción de cenizas para separar el TO de las cenizas, ya que en estos casos los TO que se han utilizado hasta ahora son TO sintéticos que tienen un coste bastante mayor que los TO basados en minerales naturales y su recuperación es muy importante. Actualmente se está estudiando también la posibilidad de usar minerales para evitar este problema.

Los óxidos metálicos capaces de descomponerse y liberar oxígeno son los de Cu, Co y Mn. De estos, solo se pueden utilizar en el proceso CLOU los óxidos de Mn y Cu, ya que la reacción del óxido de

Co en el reactor de reducción es endotérmica, por lo que es muy difícil de integrar energéticamente el sistema, y además es tóxico. Entre Cu y Mn se ha estudiado principalmente el Cu por ser su capacidad de transporte de oxígeno tres veces mayor a la del Mn.

La tecnología CLOU fue propuesta por un grupo de investigación de la universidad de Chalmers [9] y fue demostrada por primera vez trabajando en una planta de combustión en continuo por el Grupo de Combustión y Gasificación del ICB-CSIC [10]. Es una tecnología muy prometedora, ya que se consiguen eficacias de combustión y de captura de CO_2 muy altas, pero ahora está en fase desarrollo. Se está estudiando a nivel laboratorio, en pequeñas escalas, en torno a 1-10 kW_t. El reto de esta tecnología es minimizar la cantidad de TO necesaria en el sistema por MW generado.

6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN Project: ENE2011-26354) y por fondos FEDER.

7. Bibliografía

- [1] IPCC, International Panel on Climate Change, “Special Report: Carbon Dioxide Capture and Storage”, 2005.
- [2] Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO_2 separation, application of chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2004; 56:3101-3113.
- [3] Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. Thermal analysis of chemical-looping combustion. *Chem Eng Res Des* 2006; 84:795-806.
- [4] Adánez J, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Prog Energy Combust* 2012; 38:215-282.
- [5] Lyngfelt A. Oxygen carriers for chemical-looping combustion-4000 h of operational experience. *Oil Gas Sci Technol* 2011, 66:161-172.
- [6] Hossain MM, de Lasa HI. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO_2 separation – a review. *Chem Eng Sci* 2008; 63:4433-4451.
- [7] Fan L-S, Zeng L, Wang W, Luo S. Chemical looping processes for CO_2 capture and carbonaceous fuel conversion – prospect and opportunity. *Energy Environ Sci* 2012; 5:7254-7280.
- [8] Gayán P, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Assessment of technological solutions for improving chemical looping combustion of solid fuels with CO_2 capture. *Chem Eng J* 2013; 233:56-69.
- [9] Mattisson T, Lyngfelt A, Leion H. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. *Int J Greenhouse Gas Control* 2009; 3:11-19.
- [10] Abad A, Adánez-Rubio I, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J. Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5 kW_t continuously operating unit using a Cu-based oxygen carrier. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2012; 6:189-200.

Development of fluidized bed reactors to capture CO₂ with CaO

M.E. Diego

Ph.D. Thesis presented in October 2014 and developed in the CO₂ Capture Group (Department of Coal, Energy and Environment) at the National Institute of Coal (INCAR) - Spanish Research Council (CSIC), Oviedo, Spain.

Supervised by Prof. J. Carlos Abanades and Dr. Borja Arias (National Institute of Coal (INCAR) - Spanish Research Council (CSIC), Oviedo, Spain).

Objectives and novelty

CO₂ emission levels have experienced a sharp increase in recent years mainly due to the use of fossil fuels to meet the increasing global energy demand. This phenomenon has led to changes in the behaviour of the climate system and has contributed to what is known as climate change, what makes clear that we need options that allow CO₂ emissions to be reduced to levels that are assumable and compatible with the climate system. However, all predictions clearly indicate that fossil fuel consumption will increase over the next few decades, entailing a substantial increase in CO₂ atmospheric concentration unless other measures are adopted. One of the alternatives proposed for the short and medium term consists in decoupling CO₂ emissions from fossil fuels usage by developing CO₂ capture processes. The objective of these processes is to separate the CO₂ present in the gas streams produced in large stationary emission sources for its permanent storage.

Among the different emerging technologies proposed, Calcium Looping (CaL) stands out as a promising option. It is based on the reversible reaction between CaO and CO₂ to form CaCO₃, which is then decomposed to initiate a new carbonation cycle, leading to a concentrated stream of CO₂ suitable for purification, compression and subsequent storage. An important advantage of the CaL technology is its reduced energy penalty, since heat can be efficiently recovered from high quality heat sources and then integrated into a steam cycle. In this context, two CaL processes have been studied in this Thesis: post-combustion CaL, where CO₂ is captured from the flue gases generated in a power plant, and *in situ* CaL, where biomass combustion and CO₂ capture take place simultaneously. The most accepted configuration for these processes involves the use of two circulating fluidized bed reactors, as outlined

in Figure 1, namely a carbonator (or combustor-carbonator for *in situ* CO₂ capture) and a calciner. The work conducted for this Thesis has been focused on the development of the CO₂ capture technology at high temperature using CaO as sorbent in some of its main process routes with a view to its subsequent implementation at industrial scale. For this purpose, several pilot-scale experimental tests have been carried out, as well as studies related to the modeling of the reactors of the system and the incorporation of improvements to the process.

Results

Several experimental campaigns have been designed and executed to test the CaL process in two interconnected circulating fluidized bed facilities at pre-industrial scale: the 1.7 MW_{th} post-combustion CO₂ capture pilot plant in La Pereda (Asturias) and the 300 kW_{th} *in situ* CO₂ capture pilot plant in La Robla (León), both of which are shown in Figure 2. These studies have been mainly focused on the analysis of the carbonator (or combustor-carbonator in the *in situ* configuration), since this is the reactor where the CO₂ capture process occurs. During the experiments, the calciner was kept at conditions suitable for sorbent regeneration to ensure a continuous CaO flow that would be adequate for the carbonation process to take place. Tests conducted in these pilot plants were a success and have provided a wide experimental database of the high-temperature CO₂ capture calcium looping process at operating conditions close to those expected at industrial scale.

In the post-combustion CaL scheme, it has been demonstrated that high CO₂ capture efficiencies of over 90% can be attained under realistic operating conditions. It has also been proved that CO₂ capture can be performed effectively even with highly deactivated particles (CO₂ carrying capacity, X_{ave} , close to the

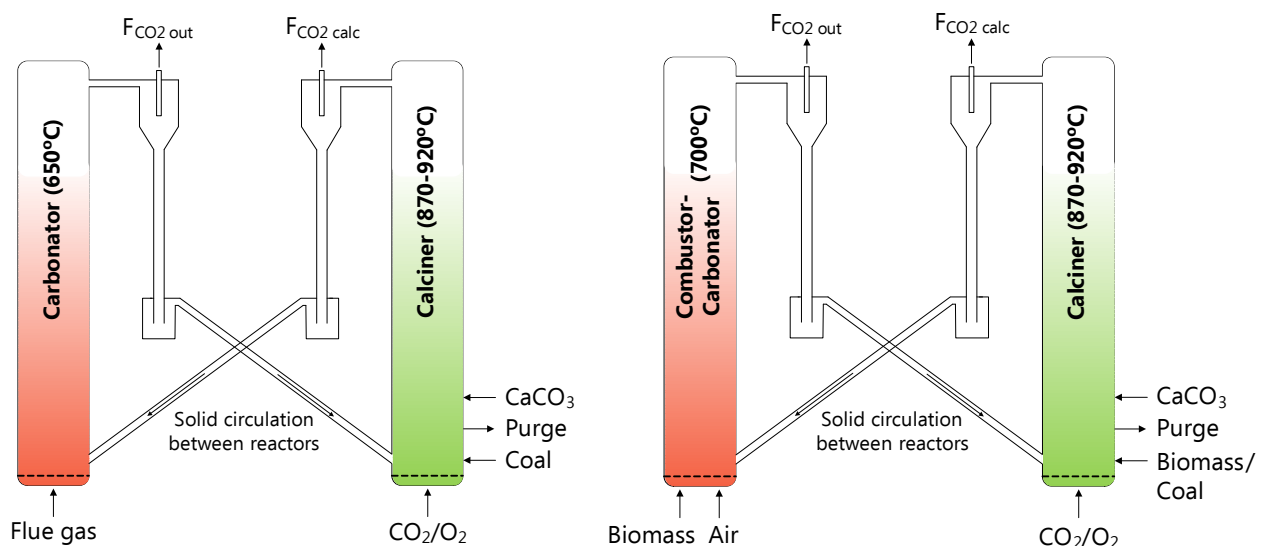


Figure 1. Left) Scheme of the post-combustion Calcium Looping process. Right) Scheme of the *in situ* Calcium Looping process.



Figure 2. Left) View of La Pereda 1.7 MW_{th} pilot plant. Right) View of La Robla 300 kW_{th} pilot plant.

residual activity) and moderate solid circulation rates (2-5 kg/m²s) as long as there is a large inventory of solids inside the carbonator (500-1000 kg/m²), which confirms that the active CaO carbonator inventory is a key variable for the process, together with the flow of Ca between the carbonator and calciner and the CO₂ carrying capacity of the particles. The tests also revealed that both the carbonator and calciner reactors are excellent desulfurization units, since the sulfur that enters the system with the flue gas and the coal fed to the calciner can be retained with a desulfurization efficiency higher than 95%. The *in situ* CaL tests showed that it is possible to capture the CO₂ generated during the simultaneous biomass combustion with an efficiency of between 70 and 95%. These experiments also demonstrated that the temperature inside the combustor-carbonator should be kept within a narrow window at around 700°C in order to maximize both the combustion and the CO₂ capture efficiencies. It has also been confirmed that the solid inventory inside the combustor-carbonator, the solid circulation rate between the reactors and the CO₂ carrying capacity of the sorbent are key operating process parameters. Closure of the carbon and sulfur balances of the post-combustion experiments and the carbon balance during the *in situ* CaL tests has been successful and the experimental results have been adequately interpreted by means of a carbonator or combustor-carbonator model, respectively, that assumes plug flow for the gas phase and perfect mixing of the solids in the interior of the reactor. For the *in situ* configuration, simultaneous combustion and carbonation reactions have also been taken into account.

The second section of this Thesis comprises a series of in-depth studies into some of the key aspects of CO₂ capture processes by means of carbonation-calcination cycles. First, a hydrodynamic study of the interconnected circulating fluidized bed reactors used in the process was carried out. It was found that there is a mismatch between the flow of solids between the carbonator and calciner reactors resulting from the hydrodynamic conditions in the risers and the solid circulation required to attain a certain CO₂ capture efficiency. Therefore, the internal recirculation of excess solids to the same reactor may be an appropriate strategy of operation for most

of the scenarios analyzed. Moreover, the effects of the presence of inerts (sulfur and ashes entering with the flue gas and the coal fed to the calciner) on the characteristics of the circulating solids and CO₂ capture efficiency have been evaluated. Several scenarios have been analyzed and the make-up flow of limestone and associated purge required in each case were calculated on the basis of mass balances and a carbonator model. Finally, a novel process for sorbent reactivation (recarbonation) has also been investigated. For this purpose, a kinetic study of the recarbonation reaction was carried out under different operating conditions, which showed that the optimum conditions for the process to proceed at high reaction rates are temperatures of around 800°C, CO₂ concentrations of over 80%v and modest steam contents (10-20%v). Using all the kinetic information obtained during these tests, a reactor model capable of predicting the performance of the recarbonator has been developed based on the Kunii and Levenspiel model for gas-solid contact in bubbling bed reactors. This model has also been used to obtain a preliminary design of a recarbonator reactor. The results indicate that mean residence times of the particles inside the recarbonator of between 100 and 170 s are sufficient to almost double the residual activity of the particles by means of recarbonation.

Conclusions

Calcium looping post-combustion and *in situ* processes that employ circulating fluidized bed reactors are viable on a large pilot scale operating in conditions close to those that might be expected in future large-scale systems. It has been demonstrated that the trends previously observed in smaller facilities are also reproducible at the scale of 0.3-1.7 MW_{th} pilot plants. The experimental validation of carbonation-calcination technologies for CO₂ capture from flue gases derived from coal combustion (post-combustion) or during biomass combustion in fluidized beds (*in situ*) is a critical step for the scaling up of these technologies. Moreover, the studies carried out as part of this Thesis have contributed to improving the modeling approaches necessary for interpreting the experimental data and for identifying reasonable operating windows as well as improved configurations of the CO₂ capture system.

Related publications

^[1] Diego, M. E., Arias, B. y Abanades, J. C. (2012), 'Modeling the solids circulation rates and solids inventories of an interconnected circulating fluidized bed reactor system for CO₂ capture by calcium looping', *Chem. Eng. J.*, 198-199, 228-235.

^[2] Diego, M. E., Arias, B., Alonso, M. y Abanades, J. C. (2013), 'The impact of calcium sulfate and inert solids accumulation in post-combustion calcium looping systems', *Fuel*, 109, 184-190.

^[3] Arias, B., Diego, M. E., Abanades, J. C., Lorenzo, M., Diaz, L., Martínez, D., Alvarez, J. y Sánchez-Biezma, A. (2013), 'Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MW_{th} calcium looping pilot', *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 18, 237-245.

^[4] Alonso, M., Diego, M. E., Pérez, C., Chamberlain, J. R. y Abanades, J. C. (2014), 'Biomass combustion with in situ CO₂ capture by CaO in a 300 kW_{th} circulating fluidized bed test facility', *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 29, 142-152.

^[5] Grasa, G., Martínez, I., Diego, M. E. y Abanades, J. C. (2014), 'Determination of CaO Carbonation Kinetics under Recarbonation Conditions', *Energy Fuels*, 28, 4033-4042.

^[6] Diego, M. E., Arias, B., Grasa, G. y Abanades, J. C. (2014), 'Design of a Novel Fluidized Bed Reactor to Enhance Sorbent Performance in CO₂ Capture Systems Using CaO', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 10059-10071.

Full text can be found in www.digital.csic.es

SO₂ retention in Oxy-Coal fluidized bed combustors and its influence on pollutant gases

M. de las Obras Loscertales Navarro

Presented in 2014, Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Spain.

SUPERVISORS: L.F. de Diego (Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Spain) and F. García-Labiano (Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Spain).

OBJECTIVES AND NOVELTY

Oxy-fuel combustion is one of the Carbon Capture and Storage (CCS) technological options which consists of burning the fuel with a mix of pure oxygen and recycled flue gas which is mainly composed of CO₂. Therefore, the CO₂ concentration in the flue gas may be enriched up to 95% to be subsequently transported and stored. Many of the current researches are related to oxy-fuel pulverized coal (PC) combustion. However, oxy-fuel combustion of coal in circulating fluidized bed (CFB) combustors has received relatively little attention. One of the main advantages of this technology compared to PC boilers is the possibility of performing the in situ desulfurization process via Ca-based sorbents added into the combustor. According to the equilibrium curve of CaCO₃ calcination (see Figure 1), the desulfurization process with Ca-based sorbents is highly dependent on the temperature and concentration of CO₂. At typical air fluidized bed (FB) combustion conditions, the sorbent always calcines (R1) and thus the sulfation of the CaO, so-called indirect sulfation, takes place (R2). However, under oxy-fuel combustion, the sorbent can be surrounded by CO₂ concentrations ranging from 60 to 90 % and thus sulfur retention can be produced under indirect (R2) or direct sulfation (R3). Therefore, the behavior of the sorbent in oxy fuel mode has yet to be elucidated.

The present work aims to analyze the effect of the main oxy-fuel FB operating variables (O₂/CO₂ feeding ratio, coal rank, type and particle size of the sorbent, etc.) on the desulfurization process via Ca-based sorbent fed into the combustor. To reach this objective, four Ca-based sorbents (three limestones

and one dolomite) and three coals ranging from lignite to anthracite have been used. Moreover, a detailed study of the influence of the recycled flue gas (typical in the oxy fuel combustion process) in the emission of pollutant gases (NO_x and Hg) in the outlet gas stream has been carried out.

RESULTS

Firstly, an analysis of the chemical and physical properties of the Ca-based sorbent was carried out. Limestones presented a high CaCO₃ content, ranging from 92 to 97 %, whereas the dolomite almost contained the same percentage of both CaCO₃ and MgCO₃, 52.5 and 40.5 % respectively. In addition the calcined sorbents were observed to present higher porosity than the raw sorbent since the CaO molar volume is higher than that of CaCO₃. The ultimate and immediate analyses of the coals were also determined where it is worth mentioning their different sulfur content: lignite = 5.17%, bituminous coal = 0.77 % and anthracite = 1.52 %.

Experimental tests in a thermogravimetric analyzer (TGA) and in a batch FB were later performed to analyze the reactivity of the sorbents. It was observed that the sulfation reaction was carried out in two steps, the former being faster than the latter. The dolomite exhibited higher sulfation conversions (X_s) than the limestone. The highest sulfation conversions were reached at calcining conditions and an optimum temperature was found to be around 900-925 °C. Regarding the CO₂ concentration, once the calcining or non calcining conditions were defined, this variable hardly had any influence on sulfation conversion. Based on these results, a sulfation kinetic model operating under calcining conditions was developed

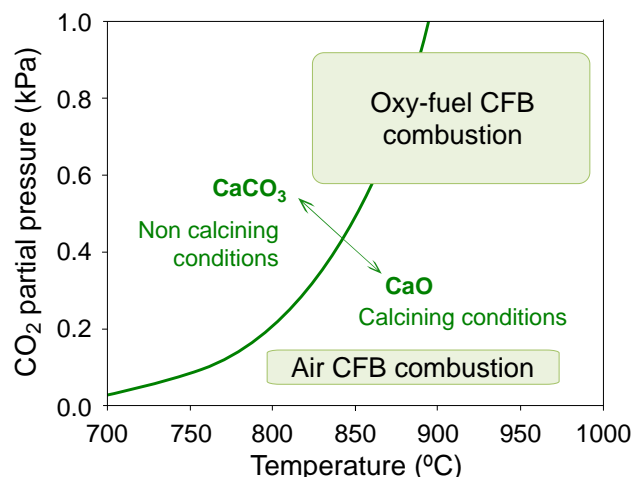
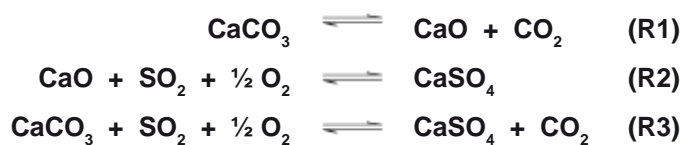


Figure 1. Thermodynamic equilibrium curve of CaCO₃ calcination

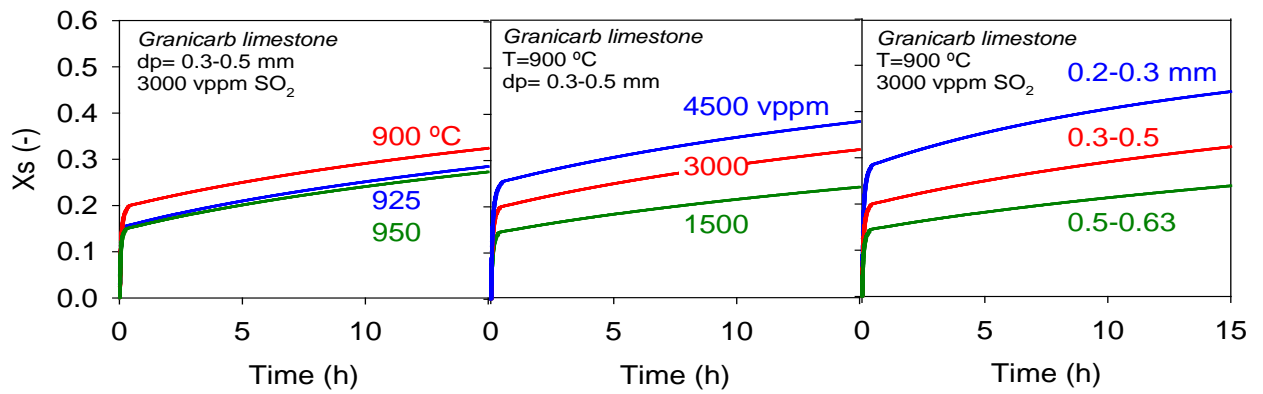


Figure 2. Sulfation conversion curves predicted by the sulfation kinetic model developed.

taking into account both steps (see Figure 2). The first one was controlled by the diffusion of the reactant gas through the porous system of the sorbent particle and the second one by the diffusion of the reactant gas through the product layer of the particle according to Shrinking Core Model (SCR).

Experimental tests in a Bubbling Fluidized Bed (BFB) combustor (3 kW_{th}) with a continuous sorbent/coal feeding were carried out. The effect of the O₂/CO₂ feeding ratio, coal rank and type and particle size of the sorbent on sulfur retention (SR) was analyzed. Coinciding with the results obtained in TGA and batch FB, an optimum temperature from the point of view of the sulfur retention around 900- 925 °C was found. Besides, it was observed that the higher the sulfur content of the coal, the higher the sulfur retention. Regarding the type and particle size of the sorbent, the highest sulfur retention values were achieved working with the dolomite and with the smallest particle sizes. Moreover, an increase in the O₂ concentration feeding produced a slight increase in the sulfur retention. Concerning the recycled flue gas, the SO₂ recirculation was observed to produce an increase in sulfur retention (see Figure 3) due to the increase of SO₂ concentration inside the boiler which enhances the sorbent sulfation process. Neither NO nor H₂O affected the sulfur retention process. However, an important NO reduction, mainly to N₂, at the outlet gas stream after steam recirculation was observed. Likewise, when the NO recirculation was carried out, a reduction of the recycled NO to N₂ nearly 70 % was also detected. Moreover, it was observed that most of the Hg was retained by the particle matter (sorbent) and the SO₂ inhibited the oxidation reaction from Hg(0) to Hg(II).

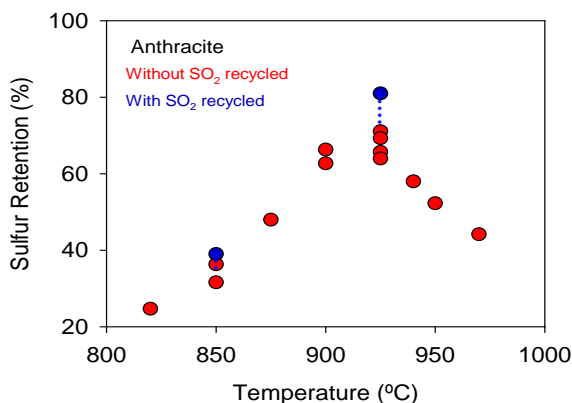


Figure 3. Effect SO₂ recirculation on sulfur retention. Granicarb, O₂/CO₂ = 35/65, Ca/S = 3

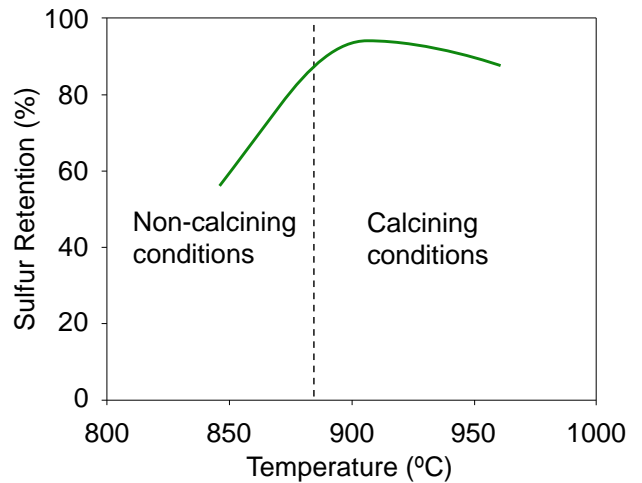


Figure 4. Simulation of the effect of the temperature on sulfur retention.

Subsequently, an air CFB combustion model (1.5D) previously designed and validated by the research group was adapted to oxy-fuel combustion conditions. For this purpose, the recycled flue gas stream and the sulfation kinetic model developed in this work were incorporated in the CFB model. The model consisted of a hydrodynamic sub-model, a coal combustion sub-model and a sulfur retention sub-model. The simulation of this CFB model has been able to predict the longitudinal profiles of the different gaseous products (O₂, CO, CO₂, H₂O and SO₂) along the boiler, the combustion efficiency and the sulfur retention reached at different operating conditions. The effects of the main operating variables were simulated in order to optimize the sulfur retention process.

Coal combustion efficiency around 96-97 % was achieved for the three coals used. It was observed that an increase in the O₂ concentration feeding produced a slight increase in the sulfur retention and an optimum temperature with respect to sulfur retention nearly 900-925 °C was found (see Figure 4). Likewise, an increase in Ca/S molar ratio caused an increase in the sulfur retention. Analyzing the reactivity of the sorbent, it was found that the influence of the diffusional coefficient of the second step of the sulfation reaction was more relevant than that of the first step, corroborating the results reported by other authors about the importance of the residual activity of the sorbent. Eventually, the possibility of using or not using the desulfurization unit in the recycled flue gas was evaluated. The sulfur retention without desulfurization unit was higher than that with

the desulfurization unit although the SO₂ emissions were also higher. In both cases, Ca/S molar ratio around 2.5 was needed to fulfil the requirement of CO₂ transport.

CONCLUSIONS

A comprehensive study analyzing the effect of the main variables on SO₂ retention process in oxy-FB combustors has been performed by means of experimental tests in a BFB combustor and CFB simulation.

An optimum temperature with respect to sulfur retention corresponding to calcining conditions was found to be around 900-925 °C. The dolomite reached a higher sulfation conversion than the limestones. Moreover, it was observed that the sorbent sulfation reaction was carried out in two steps, the former being faster than the latter.

Regarding the results obtained in a BFB combustor, the coal rank, sorbent particle size and SO₂ recirculation were the main variables affecting SO₂ retention process. The steam and NO recirculation were the main variables affecting NO emissions at the outlet gas stream. Most of the Hg was retained by the particle matter (sorbent) and the SO₂ inhibited the oxidation reaction from Hg(0) to Hg(II).

Based on simulation results of the oxy-CFB model (1.5D), operating in calcining conditions at 900-925 °C, Ca/S around 2.5 and sorbent particle size close to 0.15 mm was needed to fulfil the requirement of CO₂ transport.

RELATED PUBLICATIONS

- García-Labiano F, Rufas A, de Diego LF, de las Obras-Loscertales M, Gayán P, Abad A, Adánez J, Calcium-based sorbents behaviour during sulphation at oxy-fuel fluidised bed combustion conditions, *Fuel.*, 2011; 90, 3100-3108.

- de Diego LF, de las Obras-Loscertales M, García-Labiano F, Rufas A, Gayán P, Abad A, Adánez J, Characterization of a limestone in a batch fluidized bed reactor for sulfur retention under oxy-fuel operating conditions, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2011; 5, 1190-1198.

- de Diego LF, Rufas A, García-Labiano F, de las Obras-Loscertales M, Gayán P, Abad A, Adánez J, Optimum temperature for sulphur retention in fluidised beds working under oxy-fuel combustion conditions, *Fuel.*, 2013; 114, 106-113.

- de Diego LF, de las Obras-Loscertales M, García-Labiano F, Rufas A, Gayán P, Abad A, Adánez J, Pollutant emissions in a bubbling fluidized bed combustor working in oxy-fuel operating conditions. Effect of flue gas recirculation, *Appl. Energ.*, 2013; 102, 860-867.

- de las Obras-Loscertales M, de Diego LF, García-Labiano F, Rufas A, Gayán P, Abad A, Adánez J, Modelling of limestone sulfation for oxy-fuel fluidized bed combustion conditions, *Energ. Fuel.*, 2014; 27, 2266-2274.

- de las Obras-Loscertales M, de Diego LF, García-Labiano F, Rufas A, Gayán P, Abad A, Adánez J, Sulfur retention in an oxy-fuel bubbling fluidized bed combustor: Effect of coal rank, type of sorbent and O₂/CO₂ ratio, *Fuel.*, 2014; 137, 384-392.

- de las Obras-Loscertales M, Rufas A, Mendiara T, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Adánez J, NO and N₂O emissions in oxy-fuel combustion of coal in a bubbling fluidized bed, *Fuel* 2015;150,146-153.

Full thesis can be downloaded from
www.zaguan.unizar.es

Socios protectores del Grupo Español del carbón
