

# Procesos de captura de CO<sub>2</sub> mediante los ciclos de carbonatación-calcinación de CaO

## Ca-Looping processes for CO<sub>2</sub> capture

I. Martínez<sup>1</sup>, G.S. Grasa<sup>1\*</sup>, J.C. Abanades<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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

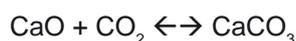
En los últimos años, se ha demostrado el potencial de las tecnologías de Captura y Almacenamiento de Carbono (CAC) como método de separación del CO<sub>2</sub> generado en los procesos de combustión o procesos industriales para su posterior almacenamiento subterráneo y permitir al mismo tiempo el uso continuado de combustibles fósiles para conseguir satisfacer los objetivos de estabilización de la concentración de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> de gases de combustión, aunque los costes asociados a su aplicación representan aproximadamente 0.03 €/kWh<sub>e</sub> sobre el precio de la electricidad. Se estima que la etapa de captura de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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.

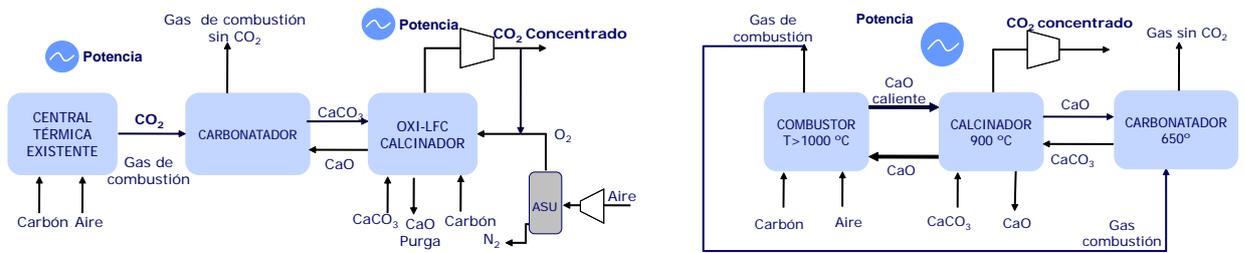
El proceso de captura de CO<sub>2</sub> mediante los ciclos de carbonatación/calcinación se basa en la reacción del CaO con el CO<sub>2</sub> presente en una corriente gaseosa, y en la reacción inversa de calcinación del CaCO<sub>3</sub> en un segundo reactor, a mayor temperatura en una atmósfera concentrada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



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

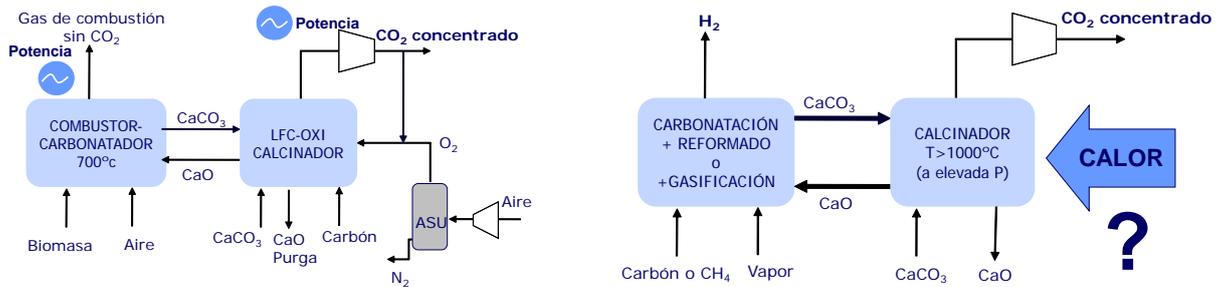
La captura de CO<sub>2</sub> mediante los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO se puede llevar a cabo en distintas configuraciones de proceso (Figuras 1 y 2), aunque todas ellas cuentan con una serie de características comunes que hacen que este proceso resulte muy atractivo. La principal ventaja 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> se aplica al gas de combustión de una CT de carbón se propone habitualmente quemar carbón adicional con O<sub>2</sub> en el calcinador para aportar la energía necesaria en este reactor [4], obteniéndose así a la salida del calcinador principalmente CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> capture.



**Figura 2.** (izq.) Diagrama conceptual de captura de combustión de biomasa con captura *in situ* de CO<sub>2</sub>; (dcha.) Diagrama conceptual de producción de H<sub>2</sub> con captura *in situ* de CO<sub>2</sub>.

**Figure 2.** (left) Conceptual diagram of *in situ* CO<sub>2</sub> capture from biomass combustion, (right) Conceptual diagram pre-combustion CO<sub>2</sub> capture for H<sub>2</sub> production.

implantación del sistema de captura de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> reacciona con CaO para formar CaCO<sub>3</sub>. La corriente de sólidos resultante se alimenta al calcinador donde el CaCO<sub>3</sub> 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 CO<sub>2</sub> [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 CH<sub>4</sub>), 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> basado en CaO junto con el catalizador, tendrían lugar las reacciones de reformado de CH<sub>4</sub> y de 'water gas shift' junto con la de carbonatación del CaO, favoreciendo así el equilibrio termodinámico hacia la formación de H<sub>2</sub>. En este caso, es posible obtener un gas con una concentración de H<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> combustible adicional, en este caso gas natural, para evitar diluir el CO<sub>2</sub> generado durante la calcinación del CaCO<sub>3</sub> [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 CaCO<sub>3</sub> 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 H<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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

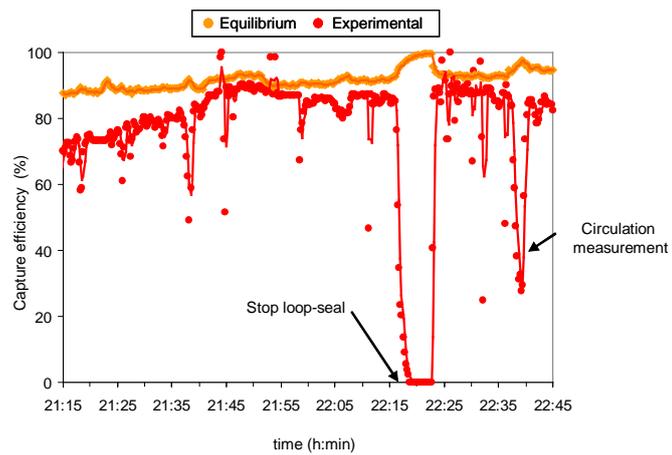


Figura 3. izq) Planta experimental 30 kWt de lechos fluidizados circulantes, INCAR; dcha) Ejemplo de resultados experimentales en el que se muestran eficacias de captura elevadas.

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

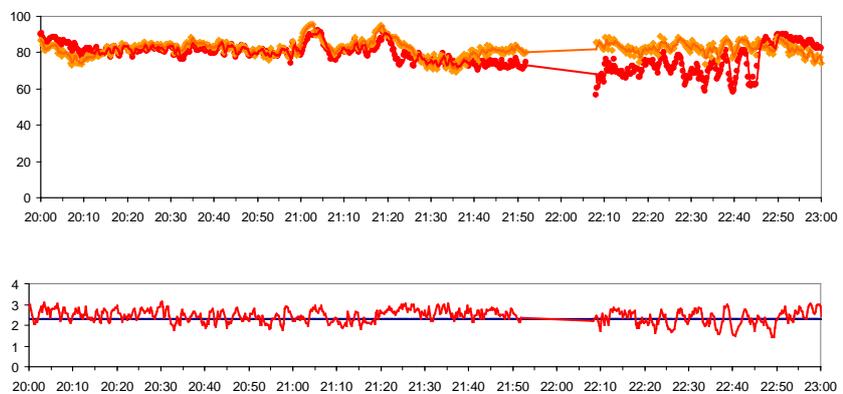


Figura 4. izq) Planta experimental 200 kWt en la CT de La Robla; dcha) Ejemplo de resultados experimentales de captura 'in situ' de CO<sub>2</sub> en la planta de 30 kWt.

Figure 4, left) 30 kWt interconnected fluidized bed reactors at INCAR; right) Experimental results for 'in situ' CO<sub>2</sub> capture in the 30 kWt test rig.

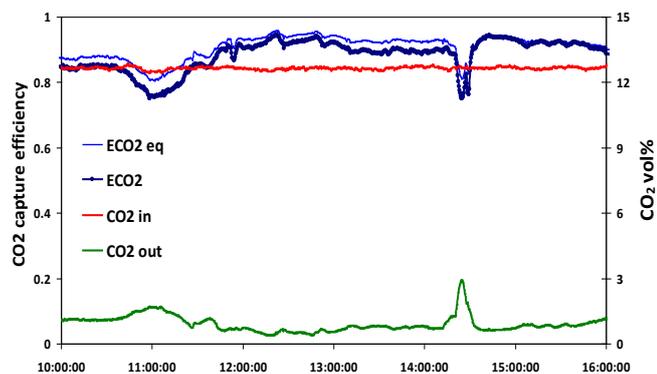


Figura 5. izq) Planta piloto de 1.7 MW<sub>t</sub>, en La Pereda; dcha) Resultados experimentales con eficacias de captura mayores del 90%.

Figure 5, left) La Pereda, 1.7 MW<sub>t</sub> pilot plant; right) Experimental results in the 1.7 MW<sub>t</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> de hasta 10 mol CO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>-s, cercanas al valor deseable en una CT [21].

La validez de la reacción de carbonatación del CaO como método de captura de CO<sub>2</sub> *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 CO<sub>2</sub> en continuo en dos reactores de LFC conectados entre sí durante largos tiempos de operación, empleando caliza natural como sorbente de CO<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub>.

### 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> from Combustion Processes. *Chemical Engineering Research and Design* 1999; 77, 62-68.
- [5] Martínez I. Simulación del proceso de captura de CO<sub>2</sub> mediante los ciclos de carbonatación/calcinación de CaO integrado en plantas de producción de energía. 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia* 2009, 1, 1099-1106.
- [8] Martínez, I., Murillo, R., Grasa, G., Carlos Abanades, J. Integration of a Ca looping system for CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> with CaO. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2011, 5, 498-504.
- [10] Abanades, J.C., Alonso, M., Rodríguez, N. Experimental validation of *in situ* CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>. *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 CO<sub>2</sub> using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO<sub>3</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 90, 303-306.
- [16] Abanades, J.C., Rubin, E.S., Anthony, E.J., Sorbent cost and performance in CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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* CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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.