

Aránzazu Rufas Alvira

Optimización de la temperatura en
el proceso de retención de SO₂
durante la oxidación de
carbón en lecho fluidizado
burbujeante

Departamento
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es
Diego Poza, Luis Francisco de
García Labiano, Francisco Javier

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

Tesis Doctoral

OPTIMIZACIÓN DE LA TEMPERATURA EN EL
PROCESO DE RETENCIÓN DE SO₂ DURANTE LA
OXICOMBUSTIÓN DE CARBÓN EN LECHO
FLUIDIZADO BURBUJEANTE

Autor

Aránzazu Rufas Alvira

Director/es

Diego Poza, Luis Francisco de
García Labiano, Francisco Javier

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2013

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
(CSIC)

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA (ICB-CSIC)



**OPTIMIZACIÓN DE LA TEMPERATURA EN
EL PROCESO DE RETENCIÓN DE SO₂
DURANTE LA OXICOMBUSTIÓN DE
CARBÓN EN LECHO FLUIDIZADO
BURBUJEANTE**

TESIS DOCTORAL

Aránzazu Rufas Alvira

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA

C.S.I.C.

**OPTIMIZACIÓN DE LA TEMPERATURA EN EL
PROCESO DE RETENCIÓN DE SO₂ DURANTE LA
OXICOMBUSTIÓN DE CARBÓN EN LECHO
FLUIDIZADO BURBUJEANTE**

Memoria presentada en el Departamento de Ingeniería Química y
Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza para optar
al grado de Doctor por:

Aránzazu Rufas Alvira

Zaragoza, Octubre 2013

Directores:

Luis Francisco de Diego Poza

Francisco Javier García-Labiano

Luis Francisco de Diego Poza, Investigador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.) y

Francisco Javier García-Labiano, Investigador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.),

CERTIFICAN:

Que la presente memoria, titulada:

“Optimización de la temperatura en el proceso de retención de SO₂ durante la oxidación de carbón en lecho fluidizado burbujeante”

ha sido realizada bajo su dirección en el Instituto de Carboquímica (C.S.I.C.) de Zaragoza por Dña. Aránzazu Rufas Alvira, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Zaragoza a 18 de Octubre de 2013.

Fdo.: Dr. D. Luis Francisco de Diego Poza

Fdo.: Dr. D. Francisco Javier García-Labiano

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dar las gracias a muchísimas personas que han estado directa o indirectamente involucradas en la realización de esta tesis.

En primer lugar, a mis directores de tesis, Luis y Paco por su ayuda, paciencia y dedicación en todo momento y a mi compañera de batallas, Marga, que ha sido la que más me ha soportado y ayudado durante los últimos años.

En segundo lugar, al resto de mis jefes Juan, Pili y Alberto por sus consejos y por estar ahí siempre que los he necesitado, y al resto de mi grupo de investigación, Cristina, Raúl, Arturo, Teresa, Noelia, Anabel, MA, Iñaki, Marga y Alejandro por ser parte del día a día y hacer más agradable si cabe mi estancia en el Instituto.

Y por supuesto, al resto de compañeros del Instituto de Carboquímica, tanto a los del café como a los de las comidas, por animarme en todo momento y mostrar siempre interés por mí.

También me gustaría dar las gracias a los directores del Instituto de Carboquímica, Juan Adánez y M^a Jesús Lazaro por permitirme la estancia en el centro y al CSIC por concederme la beca JAE-predoc que me ha permitido desarrollar este trabajo.

No puedo olvidarme de Octavio y de mis amigos de toda la vida, que sin saberlo, me han ayudado a llevar los días de estrés y de agobio.

Y por último, gracias a mis padres por toda la paciencia y el amor que me han dado aun cuando pagaba con ellos mis chascos y decepciones.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	3
1.1	Estrategia Europea para la Energía y el Cambio Climático.....	6
1.2	Captura y almacenamiento de CO ₂ (CAC)	8
1.2.1	Tecnologías de captura de CO ₂	10
1.2.2	Transporte de CO ₂	16
1.2.3	Almacenamiento de CO ₂	17
1.2.4	Estado actual de la tecnología CAC	21
1.3	Oxicombustión.....	25
1.3.1	Oxicombustión en lecho fluidizado.....	28
1.3.2	Estado del arte de la oxicombustión	31
1.3.3	Retos de la oxicombustión.....	35
1.4	Retención de SO ₂ con sorbentes cálcicos	38
1.5	Contexto y objetivo	42
2	CARACTERIZACIÓN DE LOS SORBENTES CÁLCICOS	49
2.1	Caracterización físico-química y estructural de los sorbentes cálcicos	50
2.2	Análisis termogravimétrico (ATG).....	59
2.2.1	Equipo experimental: termobalanza	59
2.2.2	Procedimiento experimental	61
2.2.3	Experimentos preliminares	65
2.2.4	Resultados en termobalanza	68
2.2.4.1	Efecto de la temperatura.....	68
2.2.4.2	Efecto de la concentración de CO ₂	89
2.2.4.3	Efecto del tamaño de partícula	94
2.2.4.4	Efecto de la concentración de SO ₂	100
2.3	Reactor de lecho fijo	102
2.3.1	Análisis de la sulfatación de sorbentes cálcicos en lecho fijo	104
2.3.2	Materiales	106
2.3.3	Instalación experimental.....	106

2.3.4	Procedimiento experimental	108
2.3.5	Experimentos preliminares	111
2.3.6	Resultados en lecho fijo.....	114
2.3.6.1	Efecto de la concentración de CO ₂	114
2.3.6.2	Efecto de la temperatura.....	119
2.3.6.3	Efecto del tamaño de partícula	125
2.3.6.3	Comparación de los resultados del lecho fijo y termobalanza.....	127
3	ESTUDIO CINÉTICO DE LA SEGUNDA ETAPA DE LA REACCIÓN DE SULFATACIÓN	131
3.1	Cinética de la segunda etapa de la reacción de sulfatación indirecta (condiciones calcinates).....	135
3.1.1	Determinación de los tiempos de reacción completa	140
3.1.2	Determinación del orden de reacción	142
3.1.3	Determinación de los coeficientes de difusión del SO ₂ a través de la capa de sulfato	143
3.1.4	Comparación de resultados teóricos y experimentales	145
3.1.4.1	Aplicación del modelo a diferentes tamaños de partícula de las calizas	148
3.2	Cinética de la segunda etapa de la reacción de sulfatación directa (condiciones no calcinates).....	149
3.2.1	Determinación de los tiempos de reacción completa	151
3.2.2	Determinación del orden de reacción	152
3.2.3	Determinación de los coeficientes de difusión del SO ₂ a través de la capa de sulfato	153
3.2.4	Comparación de resultados teóricos y experimentales.....	154
3.2.4.1	Aplicación del modelo a diferentes tamaños de partícula de las calizas	157
3.3	Comparación de los parámetros cinéticos de la sulfatación indirecta y directa	158

4	OPERACIÓN EN CONTINUO EN UNA INSTALACIÓN DE OXICOMBUSTIÓN DE LECHO FLUIDIZADO BURBUJEANTE	163
4.1	Carbones y sorbentes cálcicos utilizados en la experimentación.....	163
4.2	Descripción de la instalación de lecho fluidizado burbujeante.....	165
4.3	Procedimiento de puesta en marcha de la instalación.....	169
4.4	Condiciones de estado estacionario	172
4.5	Resultados del LFB.....	174
4.5.1	Efecto de la atmósfera de reacción	179
4.5.2	Efecto del tipo de carbón	182
4.5.3	Efecto del tipo de sorbente	186
4.5.4	Efecto de la relación Ca/S	194
4.5.5	Efecto de la recirculación del SO ₂	196
4.5.6	Efecto del tiempo de residencia del sorbente en el combustor.....	202
4.5.7	Emisiones de CO, NO _x y Hg en oxicomustión.....	205
5	RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES	215
5.1	Resumen.....	215
5.2	Conclusiones finales	224
6	NOMENCLATURA	231
7	BIBLIOGRAFÍA	237

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN



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. Según el informe de 2011 del Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC, 2011), el 80% de la energía primaria utilizada a nivel mundial proviene de la combustión de combustibles fósiles y el consumo de combustibles fósiles representa casi el 57% de las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero (GEI).

El carbón es el primer combustible fósil que ha utilizado el hombre y el que cuenta con mayores reservas. Actualmente representa cerca del 70% de las reservas energéticas mundiales de combustibles fósiles conocidas. Tal como se muestra en las Figuras 1.1 y 1.2, el carbón contribuye con un 27 % en el suministro global de energía primaria excluyendo el mercado eléctrico, y un 38 % en la producción de electricidad a nivel mundial, siendo el combustible más utilizado para este fin.

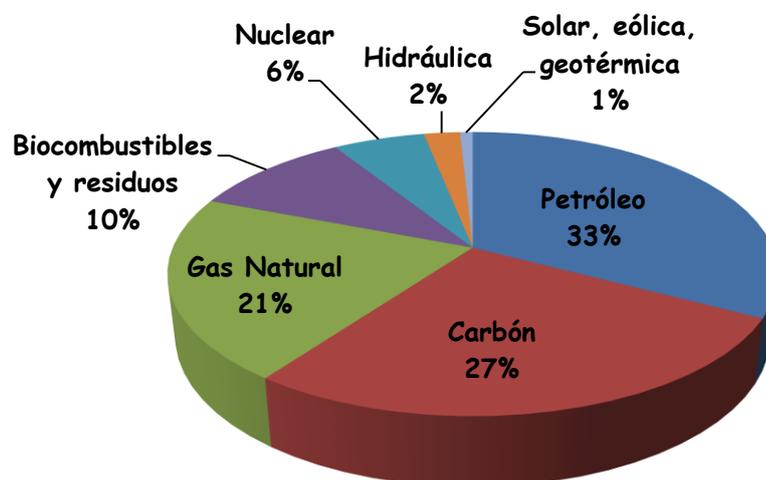


Figura 1.1. Reparto del suministro total de energía primaria en 2009, excluyendo el mercado eléctrico (IEA, 2011).

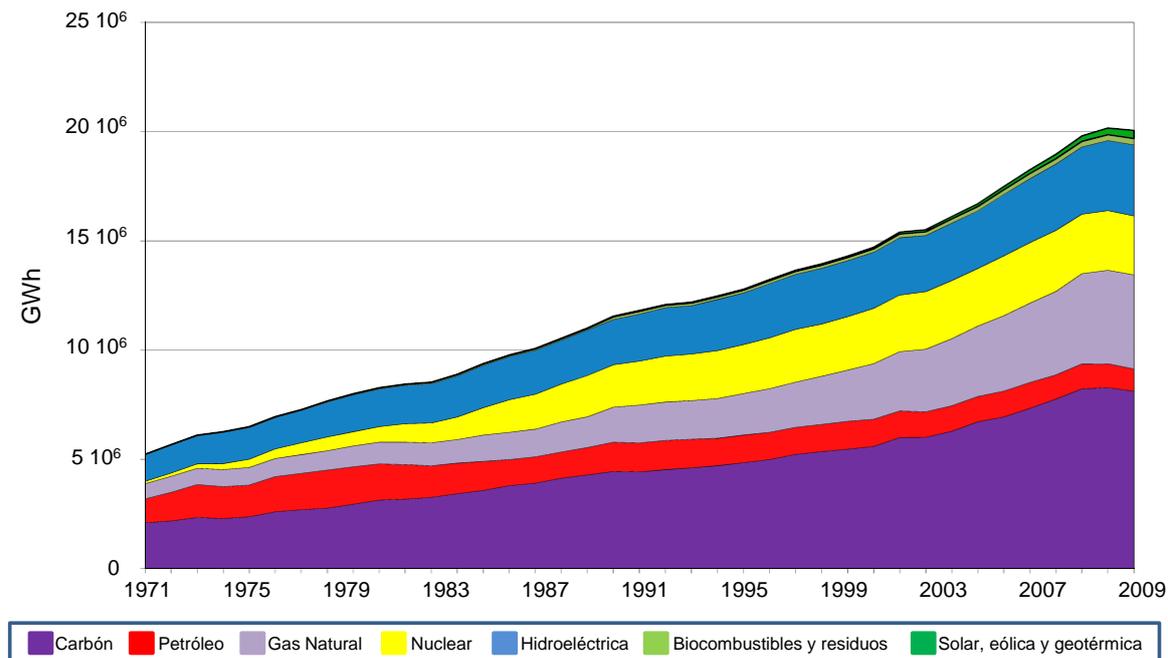


Figura 1.2. Reparto de recursos para producción de electricidad a nivel mundial (IEA, 2011).

Tanto la extracción como la combustión de carbón originan una serie de problemas medioambientales. Los más importantes y bien conocidos son el efecto invernadero y la lluvia ácida que se deben principalmente a la emisión a la atmósfera de dióxido de carbono y óxidos de azufre y nitrógeno, respectivamente, producidos durante la combustión del carbón.

El **efecto invernadero** es provocado por la radiación solar que entra en la tierra en forma de radiación ultravioleta y al ser reflejada por la superficie terrestre en forma de radiación infrarroja no puede salir de la atmósfera en su totalidad por la presencia de los gases de efecto invernadero, que la vuelven a emitir a la tierra. Esta radiación infrarroja atrapada se traduce en calor y produce un aumento progresivo de la temperatura media del planeta. Son muchos los gases que contribuyen al aumento del efecto invernadero en el planeta (CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$, CH_4 , NO_x , O_3 , CFC, etc.), pero el que más influencia tiene por su abundancia y por su capacidad de absorción de la radiación es el CO_2 . (EEA, 2013a)

La **lluvia ácida** es provocada por la reacción de los óxidos de azufre y de nitrógeno emitidos durante la combustión con el vapor de agua presente en la atmósfera. Esta reacción, ayudada por la radiación solar, convierte dichos óxidos en ácidos sulfúrico y

nítrico, respectivamente, que precipitan a la tierra en forma de lluvia. La lluvia ácida causa la pérdida de fertilidad de la tierra, contamina el agua dañando la vida acuática y deteriora el patrimonio arquitectónico, puesto que ataca la piedra.

Pese a los problemas que acarrea el uso del carbón, es un combustible que debemos tener en cuenta en el mix energético de los próximos años. Según el último informe de la Agencia Internacional de la Energía (IEA, 2012), el carbón ha cubierto cerca de la mitad del incremento de la demanda mundial de energía durante la última década. Averiguar si esta tendencia cambiará y en qué medida constituye una de las cuestiones más relevantes para el futuro del mercado mundial de la energía.

El abanico de previsiones de la demanda mundial de carbón de aquí a 2035 es muy amplio. Dentro de los tres escenarios que propone la IEA (Escenario de Nuevas Políticas, Escenario de Políticas Actuales y Escenario 450), el aumento de dicha demanda oscilará entre un 25 y un 65%. Un factor determinante en el mercado mundial de carbón será el consumo de dicho combustible en China, que representa prácticamente la mitad de la demanda mundial y que pretende reducir la intensidad de energía y carbono en su economía.

Estas previsiones de demanda junto con el hecho de ser el combustible fósil con mayor cantidad de reservas hacen del carbón un elemento a tener muy en cuenta durante los próximos años. Sin embargo, el uso del carbón en la generación de energía eléctrica ha de modernizarse, adaptándose a las nuevas restricciones impuestas teniendo en cuenta las amenazas del cambio climático, es decir, minimizando las emisiones a la atmósfera del CO₂ que produce su combustión.

Existe un consenso global sobre la necesidad de reducir las emisiones globales de GEI un 50% para el año 2050 respecto a 2005. Esto supone una reducción de un 80% en el mundo industrializado. Para conseguir esto, Europa propone un objetivo unilateral enmarcado en la Estrategia Europea para la Energía y el Cambio Climático (da Graça, 2012).

1.1 Estrategia Europea para la Energía y el Cambio Climático

El reto fijado en la política de Estrategia Europea para la Energía y el Cambio Climático conocido como “20-20-20”, establece tres objetivos clave para el año 2020:

1. Una reducción del 20% de las emisiones de gases de efecto invernadero de la UE de los niveles de 1990.
2. El aumento del uso de energía procedente de fuentes renovables al 20%.
3. Una mejora del 20% en la eficiencia energética de la UE.

De los tres objetivos marcados, el más complicado de cumplir es el de conseguir un 20% de ahorro de energía mejorando la eficiencia energética. Aunque ya existen muchas tecnologías y nuevos métodos para mejorar la eficiencia energética, las condiciones del mercado impiden que esas tecnologías saquen todo su potencial.

El otro gran objetivo marcado en la Política Europea para la Energía y el Cambio Climático, y que afecta directamente al uso de carbón, es el de reducir las emisiones de GEI a la atmósfera en un 20% para 2020. Actualmente existen varias alternativas para reducir las emisiones de GEI, en concreto las emisiones de CO₂ a la atmósfera, que se pueden agrupar principalmente en tres:

- Mejorar la eficacia energética, tanto en la generación como en el uso, y así producir menos emisiones por unidad de energía generada.
- Reducir o anular el contenido en carbono en las fuentes de energía mediante el cambio a combustibles con menor contenido en carbono (de carbón a gas natural, de gasolina a biocombustibles, etc.) o mediante el uso de energías sin generación de CO₂ (energías renovables o nuclear).
- Secuestrar el CO₂ generado mediante sumideros naturales o mediante su captura y almacenamiento, proceso conocido como CAC (Captura y Almacenamiento de CO₂).

Las dos primeras opciones se usan actualmente y han generado importantes reducciones en las emisiones. Sin embargo, no son suficientes para alcanzar los niveles de reducción

requeridos con los actuales acuerdos internacionales y además existe una gran incertidumbre sobre el tiempo necesario para que las fuentes renovables sean introducidas de forma sostenible. A todo esto, hay que sumar el hecho de que los combustibles fósiles proporcionan alrededor del 80% de la energía que se consume en el mundo, por lo que se deberían aunar esfuerzos para mejorar la tecnología que permita continuar empleando los combustibles fósiles. Aquí es donde toma importancia la tercera opción, la CAC (Romeo y col., 2009).

Según el informe del IPCC de 2005 (IPCC, 2005), en la mayoría de escenarios de estabilización de las concentraciones de GEI, la CAC contribuiría entre el 15 y el 55% del esfuerzo mundial de mitigación acumulativo hasta 2100. En la Figura 1.3 se muestra la contribución de las principales alternativas para la reducción de las emisiones de CO₂ dentro de un escenario intermedio plausible que pretende fijar la concentración de CO₂ en la atmósfera en 550 ppm.

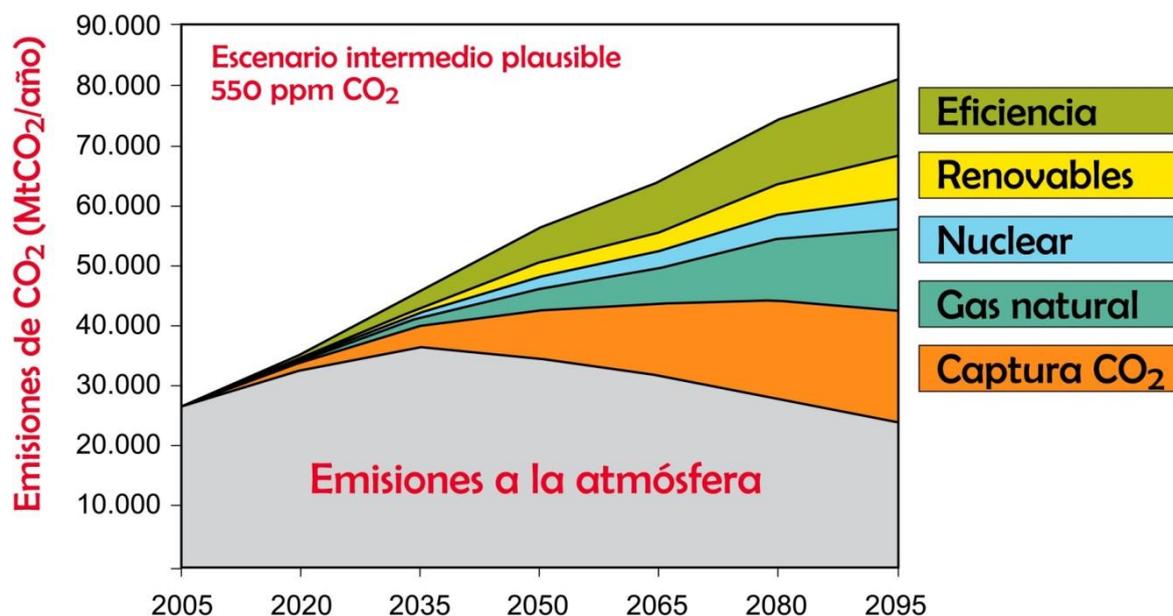


Figura 1.3. Emisiones mundiales de CO₂ (en gris) y contribuciones correspondientes de las principales medidas de reducción de las emisiones (en color) en el escenario intermedio plausible (IPCC, 2005).

1.2 Captura y almacenamiento de CO₂ (CAC)

La captura y almacenamiento de CO₂ 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).

En la Figura 1.4 se muestra un diagrama general del proceso de captura, transporte y almacenamiento de CO₂. Las fuentes de energía con carbono (gas natural, petróleo, carbón, biomasa) son llevadas hasta los lugares de consumo (centrales eléctricas e industrias diversas) donde se realiza la separación-captura del CO₂ producido. Este CO₂ se transporta por medio de gasoductos o buques cisterna hasta los emplazamientos donde finalmente se almacenan (bien en forma geológica, oceánica o mineral). El CO₂ capturado también se podría emplear como materia prima para la obtención de productos que contengan carbono o ser empleado como líquido o gas en la industria. Aunque estos usos industriales son un mercado maduro, no contribuyen en gran medida a la disminución de las emisiones de CO₂ porque no logran reducciones netas en el ciclo de vida de los productos o es retenido durante períodos de tiempo muy cortos.

La tecnología CAC puede ser aplicada a grandes fuentes puntuales de emisiones, como las centrales de generación de energía, las cementeras, las refinerías, las instalaciones de producción de hidrógeno, etc. Sin embargo, la aplicación más inmediata de esta vía de reducción de emisiones de CO₂ son las centrales térmicas, ya que la producción de energía representa aproximadamente el 80% de las emisiones de CO₂ procedentes de grandes fuentes estacionarias (con emisiones superiores a 0.1Mt CO₂/año) y un tercio aproximadamente de las emisiones totales de CO₂ antropogénicas.

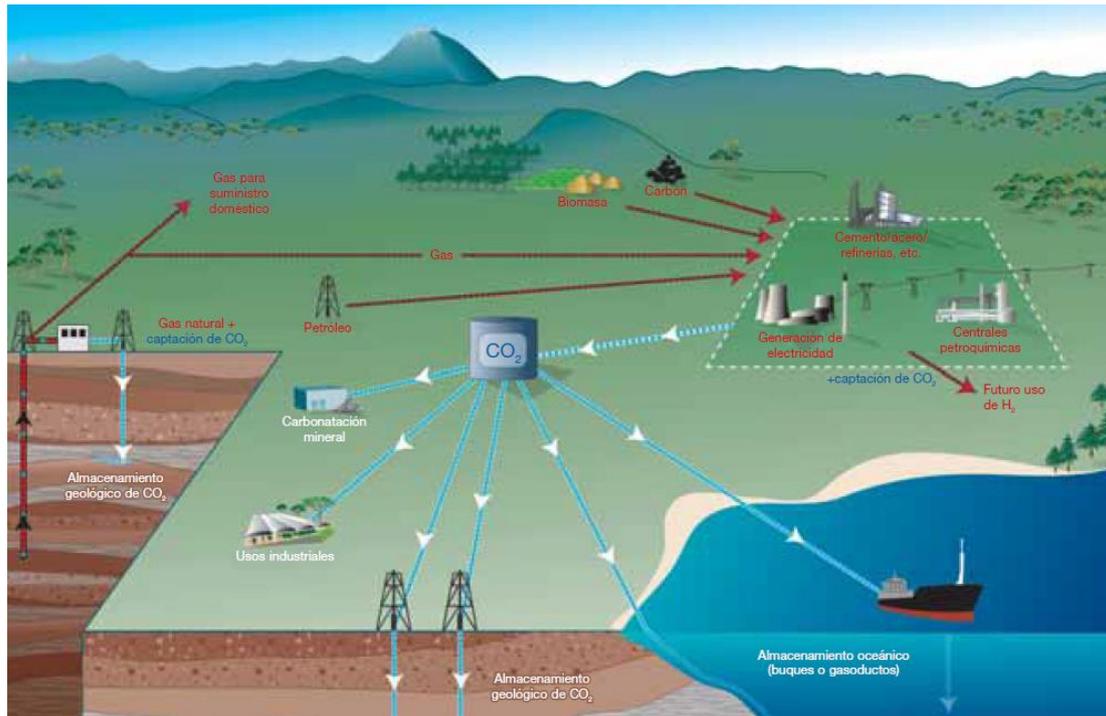


Figura 1.4. Diagrama esquemático de los posibles sistemas de CAC (IPCC, 2005).

La captura, el transporte y el almacenamiento de CO₂ son procesos que requieren un consumo energético. Esto implica que para obtener la misma potencia neta de salida de la planta de generación de energía se debe producir una mayor cantidad de energía y, por tanto, aumenta el consumo de combustible y las emisiones de CO₂ respecto a una central térmica sin CAC. Para determinar las reducciones de CO₂ que pueden atribuirse a la CAC es necesario comparar las emisiones de CO₂ por KWh de una planta con captura con las de una planta de referencia sin captura de CO₂. Por ello, se suelen utilizar dos términos diferentes que son el CO₂ capturado y el CO₂ evitado. La Figura 1.5 muestra de forma esquemática el significado de estos dos conceptos. La tecnología CAC tendrá una eficiencia determinada y será capaz de separar una determinada cantidad de CO₂ (CO₂ capturado), con pequeñas cantidades de este gas emitidas finalmente a la atmósfera. El CO₂ evitado corresponde a la diferencia entre la cantidad de CO₂ producido en la planta sin captura y el CO₂ emitido a la atmósfera con un sistema de captura para una misma potencia generada.

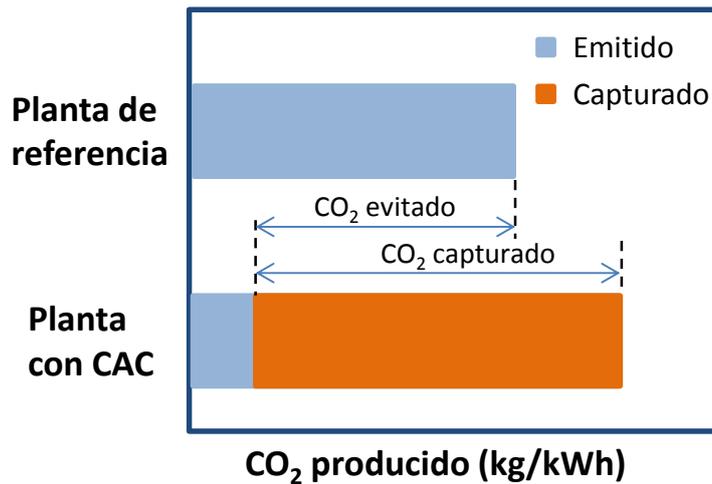


Figura 1.5. Comparación entre el CO₂ evitado y el CO₂ capturado en instalaciones con CAC.
(IPCC, 2005)

1.2.1 Tecnologías de captura de CO₂

Como se ha dicho anteriormente, las tecnologías de captura de CO₂ son una herramienta de mitigación de las emisiones de CO₂ que permitirán a la sociedad el uso de un recurso energético abundante, como es el carbón, y así continuar el desarrollo económico de amplias capas de la población mundial todavía sin o con escaso acceso a las ventajas que representa la electricidad. La captura de CO₂ puede realizarse de forma indirecta o directa.

La **forma indirecta** es la captura de CO₂ de la atmósfera. La captura indirecta incluye la reforestación, el empleo de cultivos energéticos y la potenciación de la absorción biológica de CO₂ en el mar entre otros.

La **forma directa**, a la que siempre hace referencia este trabajo, consiste en la separación del CO₂ en los procesos donde se genera. Los gases de salida de la combustión de recursos fósiles en las plantas de generación de energía convencionales poseen entre un 4 y un 16% en volumen de CO₂. Si bien, en principio, la totalidad del flujo de gas con bajas concentraciones de CO₂ podría ser transportada y almacenada, los costes y dificultades técnicas del transporte aumentarían notablemente y el tiempo de utilización de cada depósito disminuiría de forma drástica, dificultado la recuperación

de las inversiones. En consecuencia, es preciso separar el CO_2 del resto de gases que lo acompañan. Se han propuesto tres métodos de captura de CO_2 en centrales de producción de energía según el momento en que se realiza la separación:

- Post-combustión: captura de CO_2 posterior a la combustión.
- Pre-combustión: captura de CO_2 previa a la combustión.
- Oxidación o combustión sin N_2 .

En la Figura 1.6 se muestran estos métodos de forma esquemática. La selección del sistema óptimo de captura de CO_2 para cada planta depende de factores como la concentración de CO_2 en el flujo de gas, la presión de los gases y el tipo de combustible (sólido o gaseoso).

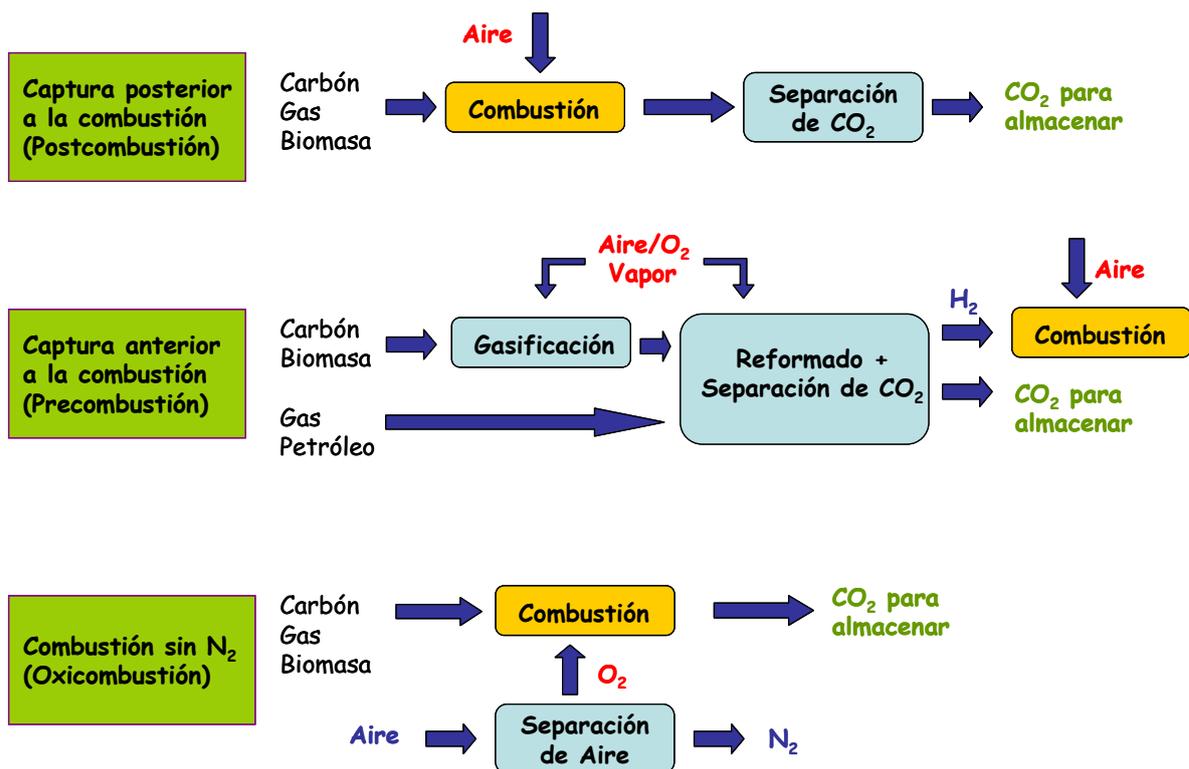


Figura 1.6. Sistemas de captura de CO_2 según su posición respecto a la combustión (IPCC, 2005).

Los sistemas de **post-combustión** separan el CO_2 de los gases producidos por la combustión del combustible primario con aire. Es un proceso complejo ya que el CO_2 se encuentra muy diluido y contaminado con impurezas (SO_x , NO_x , cenizas, etc). A pesar de ello, esta tecnología ya existe actualmente a nivel comercial y podría aplicarse a plantas actuales. Para el proceso de separación del CO_2 existen varias posibilidades: absorción (que a su vez puede ser química, física o híbrida), adsorción del CO_2 en zeolitas o carbones activos, separación criogénica (por enfriamiento y condensación), uso de membranas (de separación de gases por diferencia de presión o de absorción de gases con una corriente líquida, normalmente aminas) o separación del CO_2 con CaO por medio de la reacción de carbonatación/descarbonatación.

De entre todas ellas, la más utilizada en la industria química es la absorción química con aminas (ver Figura 1.7). En ella, el CO_2 reacciona con el disolvente (amina) en una columna de absorción formando un compuesto intermedio débil que se descompone fácilmente en una columna de regeneración, obteniéndose de nuevo el disolvente inicial y una corriente de CO_2 concentrada. Algunos ejemplos de disoluciones absorbentes típicas son: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), amoníaco y carbonato potásico en caliente.

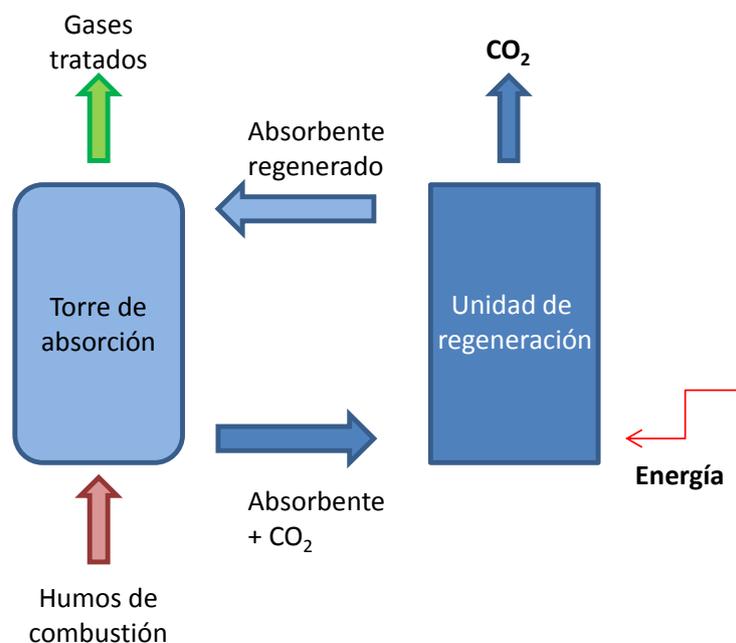


Figura 1.7. Esquema conceptual de la captura de CO_2 por absorción.

En los procesos de post-combustión, las penalizaciones sobre la eficacia energética pueden llegar hasta el 10% y los costes son elevados. Romeo y col. (2008) proponen varios esquemas para integrar el proceso de separación de CO₂ con aminas dentro de una planta comercial de producción de electricidad minimizando las penalizaciones energéticas.

Los sistemas de **pre-combustión** procesan el combustible primario antes de la combustión en sí misma para obtener CO₂. Si el combustible es sólido se somete a un proceso de gasificación para obtener gas de síntesis (CO + H₂ principalmente). Si el combustible es gaseoso, se realiza directamente el reformado del combustible fósil para producir el gas de síntesis. Posteriormente, este gas se envía al reactor “shift” donde, añadiendo vapor de agua, el equilibrio “shift” se desplaza hacia la obtención de H₂ y CO₂. Por último, se separa el CO₂ del H₂, quedando listo para ser utilizado o almacenado. Esta última separación se realiza en la actualidad a gran escala en los procesos de producción de amoníaco y fertilizantes por absorción del CO₂ en disoluciones de monoetanolamina (MEA), carbonato potásico en caliente o metildietanolamina (MDEA) o por procesos de absorción física. No obstante, todavía no existe ningún proceso de producción energética que integre el reformado del combustible fósil y la separación del CO₂ e H₂, lo que sería un ciclo combinado con captura integrada (Figura 1.8). En la actualidad, ELCOGAS (García y Coca, 2011) está analizando la viabilidad de esta tecnología en su planta de gasificación de ciclo combinado de Puertollano. Además, se están investigando varias tecnologías para integrar todo el proceso con rendimientos aceptables, con especial incidencia en el uso de membranas (Rubin y col., 2012).

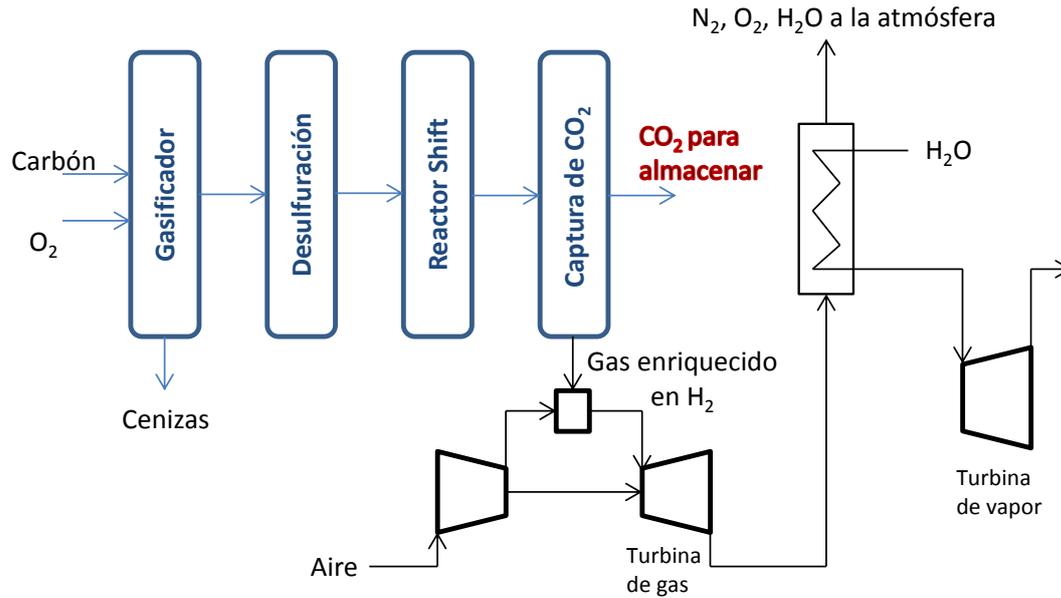


Figura 1.8. Esquema de generación de electricidad a partir de un ciclo combinado con gasificación de carbón integrada (GICC) y captura de CO₂.

Los sistemas de **oxicombustión o combustión sin nitrógeno** utilizan oxígeno en lugar de aire para la combustión del combustible primario con objeto de producir un gas de combustión compuesto principalmente por vapor de agua y CO₂. Esto da origen a un gas de salida con altas concentraciones de CO₂ (superior al 90%) fácilmente separable del vapor de agua mediante enfriamiento y compresión del gas. Para evitar una temperatura demasiado elevada en la caldera, parte de los gases de salida del combustor son recirculados de nuevo al sistema. El principal inconveniente de esta tecnología es que la separación del O₂ del aire se realiza en una Unidad de Separación de Aire (ASU) que es un proceso caro y con elevadas penalizaciones energéticas. Esta tesis se engloba dentro de la tecnología de oxicombustión, por lo que este proceso se comentará con mayor detalle en apartados posteriores. La Figura 1.9 muestra un esquema general del proceso de la oxicombustión.

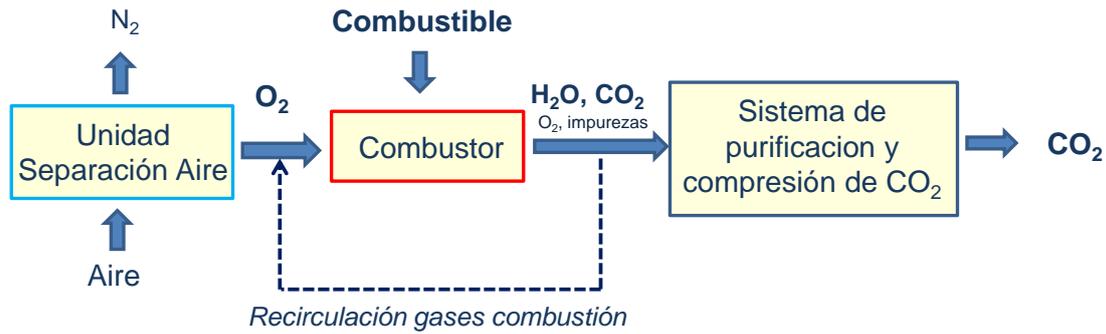


Figura 1.9. Esquema conceptual del proceso de oxidación.

Dentro de los sistemas de combustión sin nitrógeno se está desarrollando una nueva tecnología, como es la combustión con transportadores sólidos de oxígenos conocida también como “Chemical-Looping Combustion” (CLC) (Hossain y Lasa, 2008; Fang y col., 2009; Lyngfelt, 2011; Adánez y col., 2012). Esta tecnología se basa en la transferencia del oxígeno del aire al combustible mediante un transportador sólido de oxígeno (normalmente un óxido metálico, MeO), evitando así el contacto directo entre el combustible y el aire, y por lo tanto evitando tener la corriente final de CO₂ diluida en N₂. El sistema CLC consta en dos reactores de lecho fluidizado interconectados (uno de reducción y otro de oxidación) y un transportador sólido de oxígeno, normalmente basado en óxidos metálicos, circulando entre ellos de forma continua (ver Figura 1.10). En el reactor de reducción tiene lugar la reducción del óxido metálico por reacción con el combustible (R-1.1). El óxido metálico reducido pasa al reactor de oxidación donde se regenera con una corriente de aire (R-1.2). En este punto, las partículas de transportador sólido son devueltas al reactor de reducción y están listas para comenzar un nuevo ciclo redox. Los gases que salen del reactor de reducción son los gases de combustión, principalmente CO₂ y H₂O (libres de N₂). A la salida del reactor de oxidación se obtiene una corriente de N₂ y O₂ sin reaccionar.



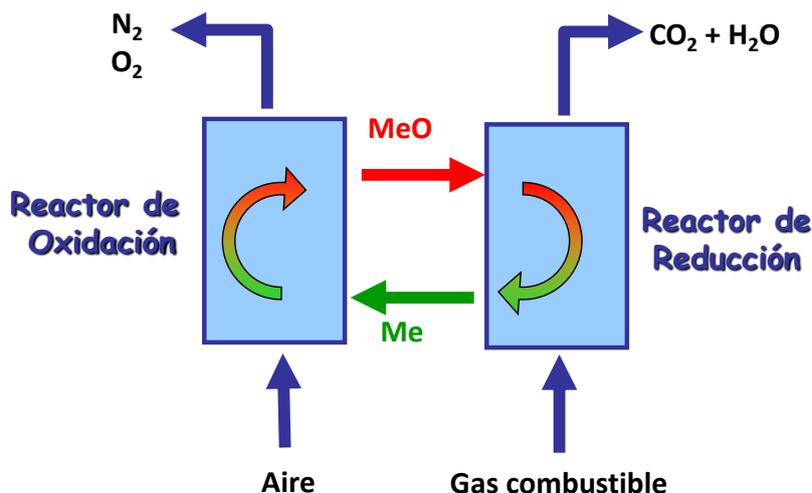


Figura 1.10. Esquema del proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno (“Chemical Looping Combustion”, CLC).

1.2.2 Transporte de CO_2

Dependiendo del tipo de almacenamiento seleccionado y de la distancia al sitio de captura, el transporte del CO_2 se puede realizar mediante gasoductos (también denominados ceoductos) o buques cisterna. Estas tecnologías han demostrado ser económicamente viables y en el caso de los gasoductos han avanzado hasta ser un mercado maduro. Para facilitar y abaratar el transporte, el CO_2 gaseoso se comprime a 8 MPa para aumentar su densidad. La forma más común es el transporte por gasoducto, sin embargo, para el transporte de CO_2 a largas distancias se hace muy atractivo el uso de grandes buques. Actualmente tanto el gas natural como los gases licuados del petróleo (GLP) se transportan en grandes barcos cisterna a escala comercial. El CO_2 se puede licuar (presión de 0.7 MPa y $-50\text{ }^\circ\text{C}$) y transportar de la misma forma, aprovechando los mismos buques. Las propiedades físico-químicas del CO_2 licuado son similares a las del GLP, con lo cual se podría utilizar la tecnología ya existente o ampliarla en el caso de una gran demanda de este tipo de transporte.

En la Figura 1.11 se muestran los costes estimados del transporte de CO_2 en función de la distancia y del medio de transporte utilizado según el informe del IPCC de 2005 (IPCC, 2005). Para distancias cortas, inferiores a 1500 km, es más económico el

transporte por gasoducto terrestre. A partir de esta distancia el transporte marítimo es la opción más barata. El gasoducto marítimo es el más costoso debido a las dificultades técnicas que plantea.

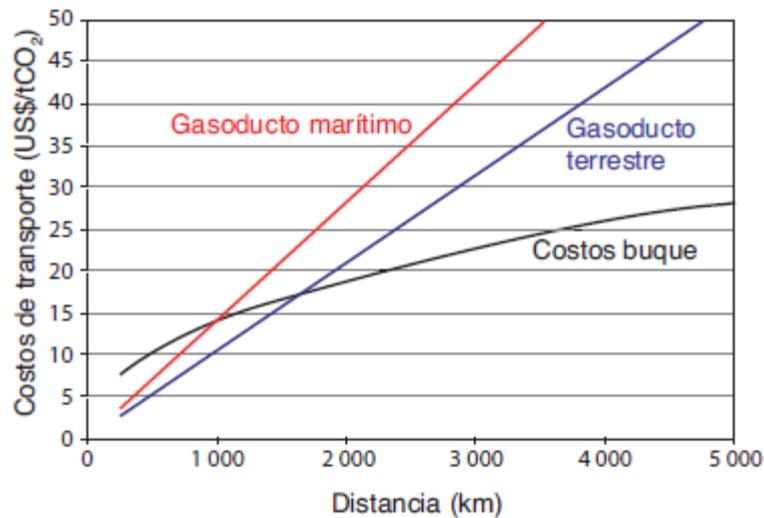


Figura 1.11. Costes por tonelada de CO₂ transportado en relación con la distancia para diferentes medios (IPCC, 2005).

1.2.3 Almacenamiento de CO₂

El último paso de la tecnología CAC es el almacenamiento del CO₂, que debe cumplir una serie de requisitos como garantizar la seguridad del almacenamiento durante largos periodos de tiempo (de siglos a milenios), minimizar los costes y el riesgo de accidentes y reducir al máximo el impacto ambiental, además de cumplir la legislación nacional e internacional vigente. Existen varias opciones para el almacenamiento, como son el almacenamiento geológico, el almacenamiento oceánico y el almacenamiento mineral.

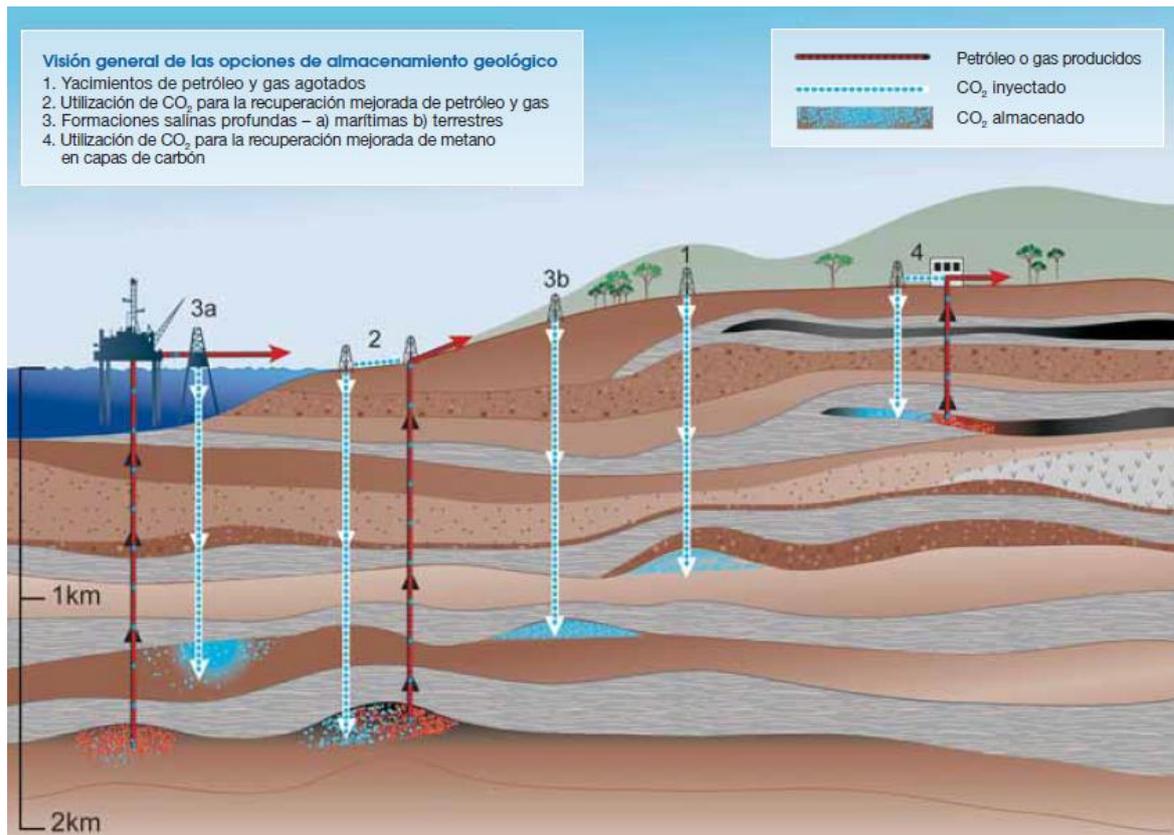


Figura 1.12. Métodos para almacenar CO₂ en formaciones geológicas subterráneas profundas (IPCC, 2005).

Almacenamiento geológico

El método más común de almacenamiento es el geológico, donde el CO₂ es inyectado en estado supercrítico en tres tipos de formaciones: yacimientos de petróleo y gas agotados, formaciones salinas y yacimientos de carbón, tal y como se muestra en la Figura 1.12.

Los **yacimientos agotados de gas y petróleo** son una opción de gran interés debido al conocimiento geológico del entorno y a la operabilidad probada de esta tecnología ya que la inyección de CO₂ en este tipo de yacimientos para eliminar el “gas ácido”, que es una mezcla de CO₂ (>90% vol.), H₂S y otros subproductos derivados de la explotación de estos yacimientos, es un proceso utilizado desde hace décadas. También se inyecta CO₂ en yacimientos de gas y petróleo para su limpieza y vaciado, en el proceso conocido como **recuperación mejorada de petróleo** (Enhanced Oil Recovery, EOR).

En este proceso, el CO₂ reduce la viscosidad del petróleo y facilita su ascensión a la superficie.

Otro emplazamiento muy interesante para el almacenamiento de CO₂ por su elevada capacidad y por su disponibilidad en gran parte del mundo son las **formaciones salinas profundas**. El CO₂ se inyecta en estos acuíferos salinos y no aprovechables para otros fines, a profundidades superiores a 800 m en fase densa (líquido o fluido supercrítico). Debido a que en esas condiciones el CO₂ flota, es necesario que exista alguna roca impermeable encima del acuífero que selle éste físicamente e impida que el CO₂ salga a la superficie.

Finalmente, otro tipo de almacenamiento geológico posible son las **minas de carbón no extraíble**, como minas de carbón abandonadas o no viables económicamente por su profundidad o espesor de capa. El CO₂ inyectado puede difundir a través de la estructura porosa del carbón y adsorberse físicamente quedando atrapado de forma segura e indefinida. Además, la superficie expuesta del carbón tiene una afinidad preferencial por el CO₂ frente al CH₄ en una relación 2:1. En consecuencia, el CO₂ puede utilizarse para facilitar la extracción de metano de los lechos de carbón que lo contengan en el proceso denominado **recuperación mejorada de metano en las capas de carbón** (Enhanced Coal Bed Methane, ECBM).

El almacenamiento geológico ha demostrado ser económicamente viable bajo ciertas condiciones específicas; por ejemplo, en un régimen fiscal favorable o en un mercado especializado que suponga el procesamiento de al menos 0.1 Mt de CO₂ al año. Las estimaciones representativas de los costes de almacenamiento en formaciones salinas a gran profundidad y en yacimientos petrolíferos y de gas agotados suelen oscilar entre 0.5 y 8 dólares por cada tonelada de CO₂ inyectado, según el informe del IPCC de 2005 (IPCC, 2005).

Existen varios proyectos a nivel mundial de almacenamiento geológico para la CAC operando a escala industrial (Hetland y Anantharaman, 2009). El proyecto Sleipner en el Mar del Norte, fue el primer proyecto dedicado al almacenamiento geológico de CO₂ en una formación salina. La formación ha sido objeto de seguimiento desde 1994 y la

inyección de aproximadamente 1 millón de toneladas anuales de CO₂ se inició en 1996. El seguimiento ha sido un éxito y ha demostrado que este tipo de almacenamiento es un sello eficaz e impide la migración de CO₂ fuera del almacén (IPCC, 2005; Chadwick y col., 2006). El proyecto Weyburn CO₂ EOR (recuperación mejorada de petróleo) en Saskatchewan, Canadá, está en funcionamiento desde el año 2000 y está programado para inyectar aproximadamente 0.8 millones de toneladas anuales de CO₂ en la cuenca del yacimiento de petróleo Willison. En el campo de gas Sonatrack, en In Salah Gas Field, BP y Statoil iniciaron el primer proyecto de almacenamiento de CO₂ a gran escala en un yacimiento de gas. La inyección de CO₂ comenzó en el año 2004 con un ritmo de captura de ~1.2 millones de toneladas anuales. Actualmente se encuentra en estado de monitorización para el estudio de posibles fugas. Existen 35 proyectos más repartidos a lo largo del planeta que estarán operativos en los próximos años. (IEA, 2008).

Almacenamiento oceánico

El almacenamiento oceánico, cuyo esquema se muestra en la Figura 1.13, también ha sido ampliamente investigado. Se puede realizar de dos maneras. Una consiste en depositar el CO₂ mediante gasoductos fijos o plataformas marítimas sobre el suelo marino a una profundidad de más de 3000 metros donde su densidad es mayor que la del agua y queda en forma de lago. La otra consiste en disolver el CO₂ en las columnas de agua del océano a más de 1000 m de profundidad, mediante gasoductos fijos o por buques en desplazamiento. Sería similar a lo que ocurre en el ciclo del carbono de forma natural.

Los costes calculados del almacenamiento oceánico varían entre 5 y 30 dólares por tonelada de CO₂ inyectado, dependiendo de la distancia del depósito a la costa y del tipo de transporte empleado (IPCC, 2005).

Aunque la capacidad de almacenamiento en el océano es muy elevada (se estima entre 2000 y 12000 Gt CO₂) (IPCC, 2005), genera muchas dudas sobre los posibles efectos ambientales que pueden acarrear debidos a los cambios que produce en el pH del agua de grandes extensiones marinas.

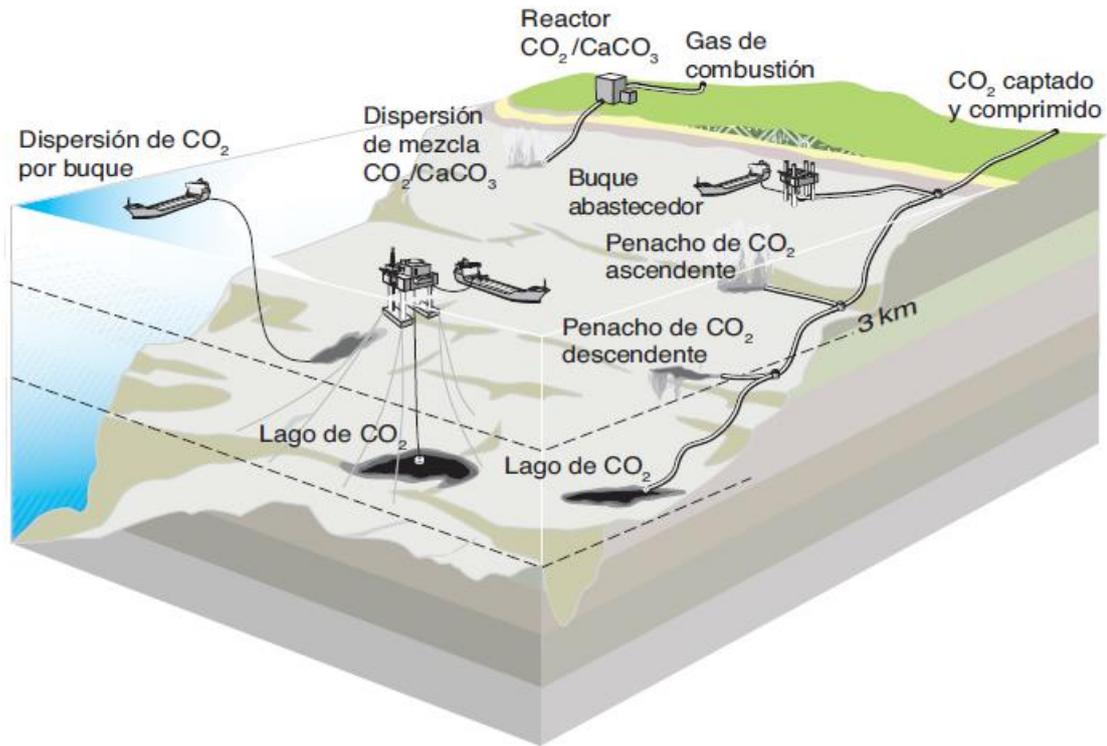
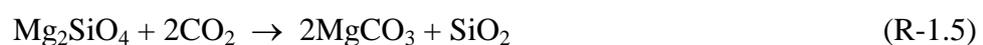
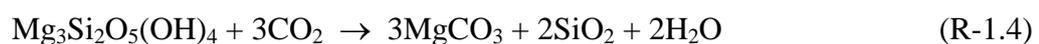
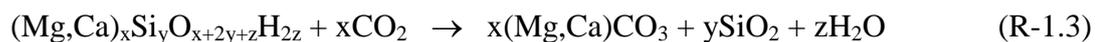


Figura 1.13. Almacenamiento oceánico del CO₂.

Almacenamiento mineral

El almacenamiento mineral consiste en la fijación a nivel industrial del CO₂ en carbonatos inorgánicos mediante la reacción con silicatos naturales básicos o materiales de desecho para formar carbonatos más estables. La reacción R-1.3 presenta de forma generalizada la carbonatación mineral y las reacciones R-1.4 y R-1.5 presentan las carbonataciones para la serpentina y la olivina respectivamente (Goldberg, 2001).



Este método está todavía en fase de investigación. La reacción natural es sumamente lenta y ha de ser mejorada mediante el tratamiento previo de los minerales, el cual requiere un uso muy intensivo de energía. Además, aún deben aclararse diversas cuestiones para poder facilitar cualquier estimación del potencial de almacenamiento de la carbonatación mineral. Tales cuestiones comprenden no sólo las evaluaciones de la viabilidad técnica y las necesidades energéticas correspondientes a gran escala, sino también la fracción de reservas de silicato cuya explotación es técnica y económicamente posible para el almacenamiento de CO₂. Los costes de este método de almacenamiento son más altos que los anteriores. El coste estimado varía entre 50 y 100 dólares por tonelada neta de CO₂ mineralizado (IPCC, 2007).

1.2.4 Estado actual de la tecnología CAC

Durante los últimos años han surgido numerosos proyectos de CAC a nivel mundial. La Tabla 1.1 muestra un resumen de los principales proyectos de CAC, mostrando tanto el tipo de captura desarrollado como el destino final del CO₂ producido (McDonald y col., 2013). En ella puede observarse como no existe una tecnología de captura destacada, existiendo proyectos que desarrollan procesos tanto de post- y pre- como de oxidación.

Los principales proyectos se concentran en Estados Unidos, Canadá y Europa, aunque últimamente está emergiendo China como gran potencia en tecnologías de captura de CO₂. También puede observarse como bastantes de los proyectos inicialmente propuestos han sido cancelados por diferentes motivos.

Tabla 1.1. Principales proyectos de CAC a nivel mundial.

Proyecto	Empresa	Localidad	Combustible	Potencia MW	Captura CO ₂	Destino del CO ₂	Estado
Estados Unidos							
TCEP	Summit Power	Texas	Carbón	400	Pre	EOR	Planeada
Trailblazer	Tenaska	Texas	Carbón	765	Post	EOR	Cancel.
Kemper County	Suthern	Mississippi	Carbón	582	Pre	EOR	En contrucc.
HECA	SCS	California	Coque	400	Pre	EOR	Planeada
FuturGen 2.0	Futurgen Alliance	Illinois	Carbón	168	Oxi	Salina	2017
WA Parish	NRB Energy	Texas	Carbón	240	Post	EOR	Planeada
Sweeny Gasification	Conoco Phillips	Texas	Carbón	680	Pre	Salina /EOR	Cancel.
AEP Mountaineer	AEP	West Virginia	Carbón	235	Post	Salina	Cancel.
Taylorville	Tenaska	Illinois	Carbón	602	Pre	Salina	Cancel.
Antelope Valley	Basin Electric	North Dakota	Carbón	120	Post	EOR	Cancel.
Canadá							
Boundary Dam	SaskPower	Saskatchewan	Carbón	110	Post	EOR	En contrucc.
Project Pioneer	TransAlta	Alberta	Carbón	450	Post	Salina /EOR	Cancel.
Bow City	BCPL	Alberta	Carbón	1000	Post	EOR	Planeada
Belle Plaine	Trans Canada	Saskatchewan	Coque	500	Pre	EOR	Incierto
Europa							
Longannet	Scottish Power	Reino Unido	Carbón	300	Post	Salina	Cancel.
Belchatow	PGE	Polonia	Carbón	250-858	Post	Salina	Cancel.
Ferrybridge	SSE	Reino Unido	Carbón	500	Post	Yac. Pet agotado	Decisión en 2015
ROAD	E.ON	Holanda	Carbón	250	Post	Salina	Planeada
Compostilla	ENDESA	España	Carbón	300	Oxi	Salina	Planeada
Don Valley Power Project	2Co	Reino Unido	Carbón	920	Pre	EOR	Planeada
Peterhead	Shell and SSE	Reino Unido	Gas	385	Post	Yac. Gas agotados	Planeada
Teesside Low Carbon	Progressive	Reino Unido	Carbón	400	Pre	Yac. Pet agotado	Planeada

Killingholme	C. GEN	Reino Unido	Carbón	430	Pre	Salina	Planeada
White Rose	Capture Power	Reino Unido	Carbón	436	Oxi	Salina	Planeada
Captain	Summit Power	Reino Unido	Carbón	400	Post	Yac. Pet agotado	Planeada
Magnum	Nuon	Holanda	Varios	1200	Pre	EOR/EGR	Planeada
Getica	Turceni Energy	Alemania	Carbón	330	Post	Salina	Planeada
Porto Tolle	ENEL	Italia	Carbón	250	Post	Salina	Planeada
Goldenbergwerk	RWE	Alemania	Carbón	450	Pre	Salina	Cancel.
Janschwalde	Vattenfall	Alemania	Carbón	250	Oxi	Salina	Cancel.
Longyearbyen	Unis CO2	Noruega	Carbón	-	-	Salina	Planeada
Mongstad	Statoil	Noruega	Gas	350	Post	Salina	Operando
Karto	Naturkraft	Noruega	Gas	420	Post	Salina	En espera
Resto del mundo							
Daqing	Alstom & Datang	China	Carbón	350 & 1000	Oxi	EOR	Planeada
Taiyuan	B&W y SIEG	China	Carbón	350	Oxi	Sin decidir	Planeada
HPAD	Masdar	Emiratos Árabes	Gas	400	Pre	EOR	Planeada
GreenGen	GreenGen	China	Carbón	250/400	Pre	Salina	Planeada

Abreviaturas usadas:

Oxi = Proceso de captura por oxidación.

Pre = Proceso de captura pre-combustión.

Post = Proceso de captura post-combustión.

EOR = Recuperación mejorada de petróleo.

EGR = Recuperación mejorada de gas natural.

Salina = Formación salina.

Yac. Pet agotado = Yacimiento agotado de petróleo.

Yac. Gas agotado = Yacimiento agotado de gas natural.

1.3 Oxidcombustión

La oxidcombustión, también llamada combustión sin N_2 , está englobada dentro de las tecnologías de captura de CO_2 . El principal objetivo de la oxidcombustión es obtener una mayor concentración de CO_2 en el gas de salida que lleve a una separación posterior del CO_2 más fácil y más barata. Es decir, consiste en utilizar para la combustión mezclas de O_2 y CO_2 en lugar de aire (O_2 y N_2), de manera que el gas producto no esté diluido en N_2 y sea más fácil de tratar. En la Figura 1.14 se muestra un esquema del proceso de oxidcombustión.

El O_2 necesario para la combustión proviene en la mayoría de los casos de una Unidad de Separación de Aire (ASU, del inglés “Air Separation Unit”) y el CO_2 proviene de la recirculación de parte de la corriente del gas de salida de la caldera. En este proceso, el oxígeno normalmente se separa del aire por condensación a baja temperatura (< -182 °C), lo que requiere un alto consumo de energía y produce elevadas pérdidas de eficiencia en las plantas de oxidcombustión.

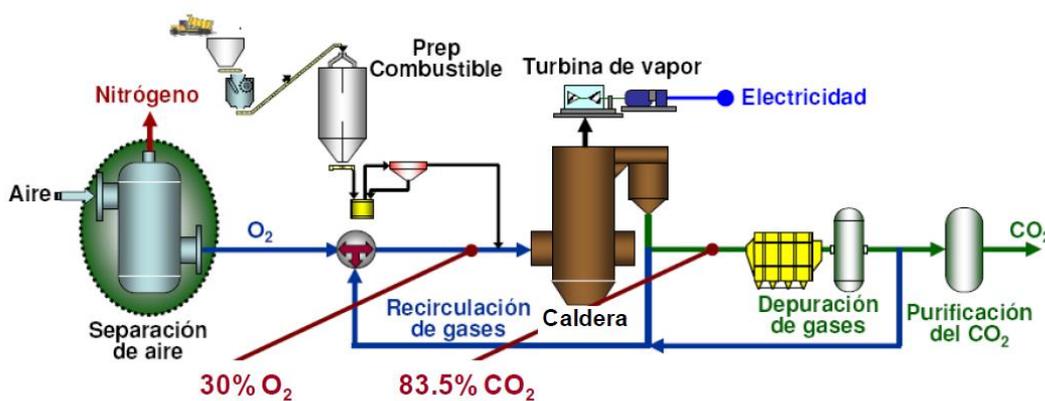


Figura 1.14. Esquema del proceso de oxidcombustión para la captura de CO_2 .

Si el combustible se quemara con O_2 puro o en presencia de elevadas concentraciones de O_2 , la temperatura alcanzada en la caldera de combustión sería muy elevada y existirían problemas debido a la resistencia de los materiales. Al recircular parte de la corriente del gas de salida rica en CO_2 , y diluir así el O_2 , se consigue controlar la

temperatura de operación. Además, el hecho de recircular parte de la corriente de salida al combustor permite agotar (o apurar) el O_2 residual. El interés en agotar el O_2 residual se debe, por una parte, a que el O_2 es muy caro de obtener y, por otra parte, a que disminuye su concentración en la corriente final rica en CO_2 (Toftegaard y col., 2010).

Sin embargo, una cantidad muy reducida de exceso de O_2 causaría problemas de extinción (o apagado) y de corrosión en las paredes del combustor. Las centrales térmicas convencionales trabajan normalmente con un exceso del ~15% para asegurar la combustión completa y minimizar la corrosión. Esto hace que el O_2 residual (es decir, la concentración de O_2 en la corriente de salida) sea del ~4% vol. En el proceso de oxidación, cuanto mayor sea el O_2 residual en el gas de salida mayor será el consumo de energía durante el procesado posterior de purificación y compresión.

El gas que sale del combustor como producto final está compuesto principalmente por CO_2 y $H_2O_{(v)}$, con un porcentaje en volumen ~90 % (b.s.) en CO_2 frente al ~15 % conseguido en plantas de combustión convencional con aire. El vapor de agua se condensa y se obtiene una corriente de CO_2 altamente concentrada, que tras ser deshumidificada, limpiada y comprimida, es adecuada para su almacenamiento o su reutilización en los procesos físicos antes mencionados (EOR, ECBM, etc).

Esta tecnología presenta muchos retos tecnológicos, principalmente relacionados con la pureza del O_2 alimentado y con la recirculación del CO_2 . Como ya se ha dicho anteriormente, el O_2 requiere una alta pureza, del 99.5% en volumen, y en el caso de tener menor pureza, el gas residual requerirá mayor consumo de energía para su limpieza y proceso de licuado en las etapas consecutivas. Por lo tanto, hay que llegar a un óptimo para el proceso general.

También es muy importante para disminuir la penalización energética, evitar la entrada de aire al sistema, ya que puede aumentar bastante el volumen de gas de salida a tratar (entre un 2 y un 4%) por un aumento en la concentración de N_2 . Además, una infiltración de aire en una planta de oxidación puede suponer que no se alcance la pureza del CO_2 requerida en el gas de salida, lo que supondría costes adicionales de energía en su procesado posterior.

Incluso con recirculación de CO_2 , el hecho de quemar con elevadas concentraciones de O_2 lleva a obtener menores caudales de gas a la salida del reactor y a que varíe la transferencia de calor en el gas de salida (ahora es sólo CO_2 y H_2O y no hay N_2). Por lo tanto, para transformar una planta de combustión convencional con aire en una planta de oxidación son necesarios nuevos diseños de intercambiadores de calor, modificar los quemadores de las calderas, modificar la geometría de las cámaras de combustión y optimizar el sistema de recirculación del CO_2 , entre otros requisitos.

Existen principalmente dos tipos de calderas a nivel industrial donde poder llevar a cabo la oxidación de carbón: las calderas de carbón pulverizado (CCP) y las calderas de lecho fluidizado (CLF). Un aspecto importante a tener en cuenta durante la oxidación de carbón en CCP es que es necesario llevar a cabo la desnitrificación y desulfuración de la corriente de gas de salida para conseguir la pureza deseada del CO_2 . El nitrógeno presente en el carbón es el responsable de la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x) y el azufre de la formación de óxidos de azufre (principalmente SO_2). Como el volumen de gas de salida es menor que en una planta de combustión convencional con aire, las concentraciones de NO_x y de SO_2 son mayores. Ahora bien, en estas calderas, debido a la ausencia del nitrógeno del aire, se puede disminuir la formación de NO_x térmico. Por lo tanto, los NO_x y el SO_2 juegan un papel muy importante en el proceso global de la oxidación.

Si en lugar de trabajar en CCP se opera en combustores de lecho fluidizado, se consigue disminuir considerablemente las concentraciones de estos gases en la corriente de salida. Por una parte, los lechos fluidizados permiten operar a temperaturas menores que las CCP lo que evita en gran medida la formación de NO_x . Por otra parte, es posible alimentar sorbentes cálcicos en el lecho para retener el SO_2 generado y así llevar a cabo la desulfuración in-situ.

Es en esta nueva tecnología donde se centra el interés del presente trabajo.

1.3.1 Oxidación en lecho fluidizado

Los lechos fluidizados llevan décadas utilizándose en la combustión convencional con aire debido a las grandes ventajas que presentan frente a las CCP. Las principales ventajas son la alta transferencia de calor en el sistema, la flexibilidad del combustible a utilizar y las reducidas emisiones que se producen (Koornneeff y col., 2007; Myöhänen y col., 2009). Recientemente, los lechos fluidizados se están implantando con éxito en procesos de oxidación, principalmente porque se puede trabajar a temperaturas de combustión inferiores a las de las CCP y por lo tanto permite alimentar mayores concentraciones de O_2 , recirculando así menores caudales de la corriente de salida, lo que disminuye a su vez las penalizaciones energéticas (Bolea y col., 2012).

El lecho fluidizado consiste en una mezcla de partículas sólidas suspendidas en un flujo gaseoso ascendente. La combustión de carbón en lecho fluidizado se realiza en un lecho generalmente formado por un sorbente y cenizas del carbón. Estos combustores se pueden clasificar de distintas formas (Davison y col., 1985). La más común se basa en la presión de operación y/o en el régimen de flujo en el lecho, tal como se muestra en la Figura 1.15.

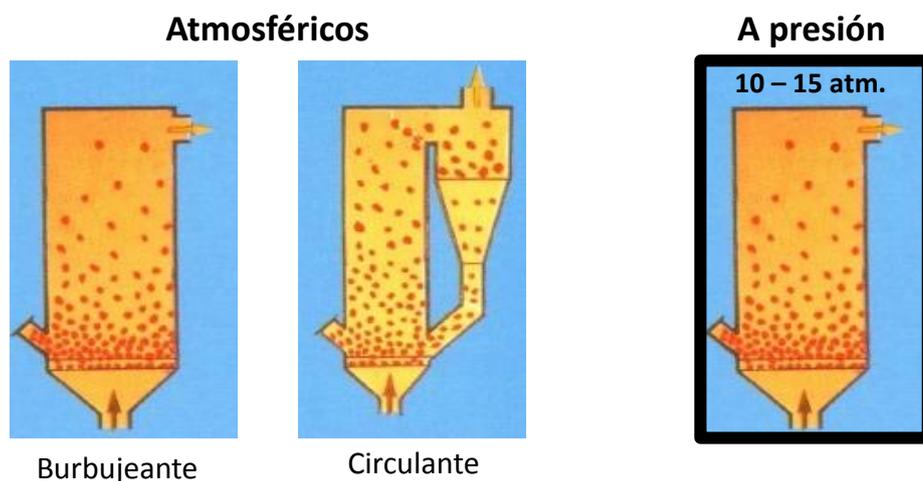


Figura 1.15. Clasificación de los lechos fluidizados.

Los lechos fluidizados atmosféricos son los que operan a una atmósfera y son los más utilizados actualmente. Pueden ser burbujeantes o circulantes, según el grado de fluidización que a su vez viene dado por la velocidad del gas. Los lechos fluidizados burbujeantes (LFB) se caracterizan por trabajar con velocidades de gas superiores a la de mínima fluidización y por debajo de la velocidad terminal, normalmente de 1 a 3 m/s. Suelen tener alturas de lecho muy variables que pueden ir desde 20 ó 30 cm hasta 1 ó 2 m, y utilizan tamaños de carbón relativamente grandes ($d_p = 2 - 5$ mm).

Los lechos fluidizados circulantes (LFC) por el contrario trabajan con velocidades de gas superiores a la velocidad terminal; por lo tanto, los sólidos son arrastrados fuera del lecho, capturados en un ciclón y devueltos de nuevo al lecho, de forma que circulan a lo largo de un bucle. Utilizan diámetros de partícula de carbón menores de 1 mm. Es característico de este tipo de reactores que tengan un elevado régimen de mezcla, con lo que no es necesario instalar un sistema de alimentación multipuntos para distribuir el combustible en el lecho.

Los lechos fluidizados a presión operan normalmente a presiones comprendidas entre 10 y 15 atm. Su esquema de funcionamiento es similar a los atmosféricos de lecho burbujeante y trabajan a velocidades en torno a 1 m/s, con alturas de lecho del orden de 3 m. Estas alturas son necesarias para acomodar los tubos de intercambio de calor inmersos en el lecho, ya que debido a la presión las velocidades de reacción son más altas y el desprendimiento de calor por m^2 de sección transversal de lecho es mayor. Además de tener un tamaño comparativamente menor a los atmosféricos de la misma producción energética, la característica más importante de este tipo de combustores consiste en la utilización de una turbina de expansión de gases para recuperar la energía contenida en los mismos. Estos reactores se han desarrollado principalmente para la generación de energía eléctrica, ya que con ellos se pueden conseguir rendimientos en la generación de electricidad superiores a los que se obtienen en las plantas de lecho fluidizado atmosférico.

Las ventajas que presenta el uso de lechos fluidizados en procesos energéticos son variadas e importantes, tanto desde un punto de vista técnico y económico como medioambiental:

- La retención de óxidos de azufre se realiza durante el propio proceso de combustión mediante la adición al lecho de sorbentes cálcicos (normalmente calizas o dolomitas, que son baratas y accesibles), evitando así equipos especiales de depuración posterior de la corriente de salida.
- Las temperaturas típicas de trabajo son más bajas que en CCP y muy uniformes en toda la cámara de combustión debido al elevado grado de mezcla de sólidos. Por tanto, no se produce la fusión de las cenizas ni los problemas de corrosión y ensuciamiento de cambiadores de calor que aparecen en las CCP.
- Debido a la baja temperatura de operación de estos combustores, la formación de NOx decrece muy rápidamente, de forma que en las condiciones de trabajo de los lechos fluidizados, la concentración de NOx es mucho menor que en calderas convencionales que operan a temperaturas más elevadas. Sin embargo, en estos combustores es mayor la concentración de N₂O, ya que la formación de este óxido es mayor al disminuir la temperatura del combustor.
- Los coeficientes de transferencia de calor son altos, por lo que se reducen de forma importante las áreas de intercambio en la caldera al recuperarse dentro del lecho hasta un 50% de la energía total.
- La flexibilidad en el suministro de combustible es alta. Esta tecnología se ha aplicado con éxito a combustibles de bajo rango e incluso como sistema de incineración de residuos.
- La capacidad de tratamiento es alta. Incluso en reactores atmosféricos, se alcanzan capacidades del orden de 1.5 – 2 MW_t/m² de sección transversal de lecho.
- Los altos tiempos medios de residencia típicos en estos reactores permiten procesar combustibles con una amplia distribución de tamaños, reduciéndose mucho los costes de preparación.

Entre los inconvenientes, destacan el aumento de los costes de compresión del aire para fluidizar los sólidos del lecho (debido al aumento de las pérdidas de carga) y los derivados de la utilización del sorbente. Además, el control de la instalación es en general complejo y el cambio en la carga del sistema es más lento que en las CCP.

Como ya se ha mencionado, los lechos fluidizados tienen la capacidad de capturar el SO_2 in situ mediante la adición de sorbentes al reactor, normalmente de tipo cálcico como calizas o dolomitas (Anthony y Granaststein, 2001). Por este motivo, se cree que los lechos fluidizados pueden ser muy apropiados para el proceso de oxidación con carbón. Por un lado, se captura el CO_2 como ventaja inherente a la oxidación y por otro se captura el SO_2 como resultado de la adición de sorbentes.

1.3.2 Estado del arte de la oxidación

Desde 2005, se han instalado unos 350 GW en centrales con carbón en todo el mundo y además algunas de las viejas centrales se han sustituido por otras nuevas (Markewitz y col., 2012). Según la IEA (2007), la demanda de capacidad de las plantas de carbón aumentará hasta 2020 de 350 a 675 GW. En consecuencia, además de la construcción de nuevas plantas con captura de CO_2 , la reconversión de las plantas existentes a plantas con tecnología de CAC es una opción muy a tener en cuenta.

Respecto a la oxidación, existen muchos proyectos a nivel mundial en fase de demostración con CAC pero ninguno en funcionamiento a nivel industrial. Las plantas que operan en oxidación a escala industrial todavía no incluyen la CAC. La Figura 1.16 muestra un diagrama de la evolución de plantas de oxidación en las últimas décadas (Chen y col., 2012), y la Tabla 1.2 muestra una relación de las plantas de oxidación más importantes que operan actualmente o están proyectadas a corto plazo, tanto a escala piloto como industrial (Rubin y col., 2012).

En 2008, Vattenfall puso en operación la primera planta de oxidación a nivel mundial en Schwarze Pumpe (Alemania). La planta de carbón pulverizado, con una potencia de 30 MWt, utilizaba 5.2 t/h de carbón (lignito) y 10 t/h de O_2 . Ha operado durante 1200 horas en modo oxidación y ha llegado a capturar 1000 t de CO_2 con una pureza de 99.7% y una tasa de captura de carbono del 90% (Burchhardt y Griebe, 2013). Los resultados aquí obtenidos han servido para el diseño de una planta de mayor tamaño (250 MWe) que estaba prevista instalar en Janschwalde, Alemania (Vattenfall,

2008). Sin embargo, el proyecto se encuentra actualmente paralizado porque la tecnología de CAC no ha encontrado suficiente respaldo político en Alemania.

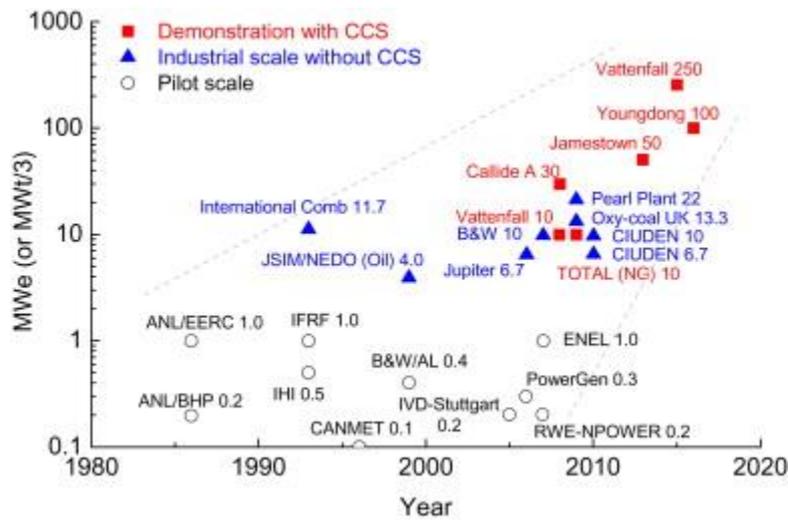


Figura 1.16. Evolución de la oxicomustión a nivel mundial.

Tabla 1.2. Plantas de oxicomustión con CAC (Rubin y col., 2012).

	Proyecto	País	Tipo de planta	Año de puesta en marcha	Capacidad	Captura CO ₂ anual (Mt)
Proyectos a escala piloto	Schwarze Pumpe	Alemania	CCP	2008	30 MW _t	0.075
	OxyCoal 2	Escocia	CCP	2009	40 MW _t	0.075
	CIUDEN	España	CCP	2011	20 MW _t	<0.092
	CIUDEN	España	LFC	2012	30 MW _t	--
	Callide A	Australia	CCP	2012	30 MW _e	0.3
	Lacq	Francia	CCP-GN	2010	10 MW _e	--
Demostración a escala industrial	FutureGen 2.0	USA	CCP	2015	200 MW	1.3
	Boundary Dam	Canadá	CCP	2015	100 MW	1.0
	Datang Daqing	China	CCP	2015	350 MW	1.0
	OXYCFB300	España	LFC	2015	300 MW	--
	Janschwalde	Alemania	CCP	2015	250 MW	--
	White Rose CCS	UK	CCP	2015	450 MW	2.0

En 2009, la compañía Doosan Babcock Energy anunció la puesta en marcha en Escocia de un nuevo proyecto de oxidación de carbón con tecnología de captura de CO₂ (OxyCoal 2). Este proyecto consistía en la reconversión de una unidad “Multi Fuel Burner Test Rig (MBTF)” de 90 MWt en una caldera de carbón pulverizado de 40 MWt trabajando en oxidación (IEA, 2010).

Recientemente, se han desarrollado otros proyectos de oxidación. En Australia, el proyecto Callide puso en funcionamiento en 2012 una unidad de CCP de 30 MW_e con CAC, basado en la experiencia previa adquirida en una planta a pequeña escala (2 MWt) (Spero y col., 2013).

También cabe destacar las plantas de oxidación existentes en España. En Ponferrada (Léon), la Fundación Ciudad de la Energía (CIUDEN) ha puesto en marcha dos plantas de oxidación, que incluyen una planta de CCP de 20 MWt y otra de LFC de 30 MWt (Kuivalainen y col., 2013). En ambas plantas ya se ha operado tanto en modo de combustión convencional con aire como en modo de oxidación. Se ha demostrado que la transición de un modo de combustión a otro no plantea problemas, pudiendo realizarse el cambio en apenas dos horas de operación (Alvarez y col., 2013). Los primeros resultados obtenidos han sido muy satisfactorios. En concreto, en lo que respecta al proceso de retención de azufre se han alcanzado retenciones muy elevadas, > 95 %, operando a temperaturas entre 880 y 930 °C y relaciones molares Ca/S ≈ 2-3 (Ramos y col., 2013). En la Figura 1.17 se muestra una fotografía aérea de las instalaciones de CIUDEN y en la Figura 1.18 se muestra un esquema del combustor de LFC de 30 MWt.

Todas las plantas de oxidación mostradas hasta el momento utilizaban carbón como combustible. Sin embargo, también cabe destacar el proyecto Lacq (Francia), en el que se opera una planta de 10 MWe mediante la oxidación de gas natural, y que incluye las 3 etapas de la CAC, como son la captura, el transporte por tubería y el almacenamiento geológico del CO₂ producido en un yacimiento agotado de gas natural a 4500 m de profundidad situado a 27 km del lugar de captura (Martínez, 2011).

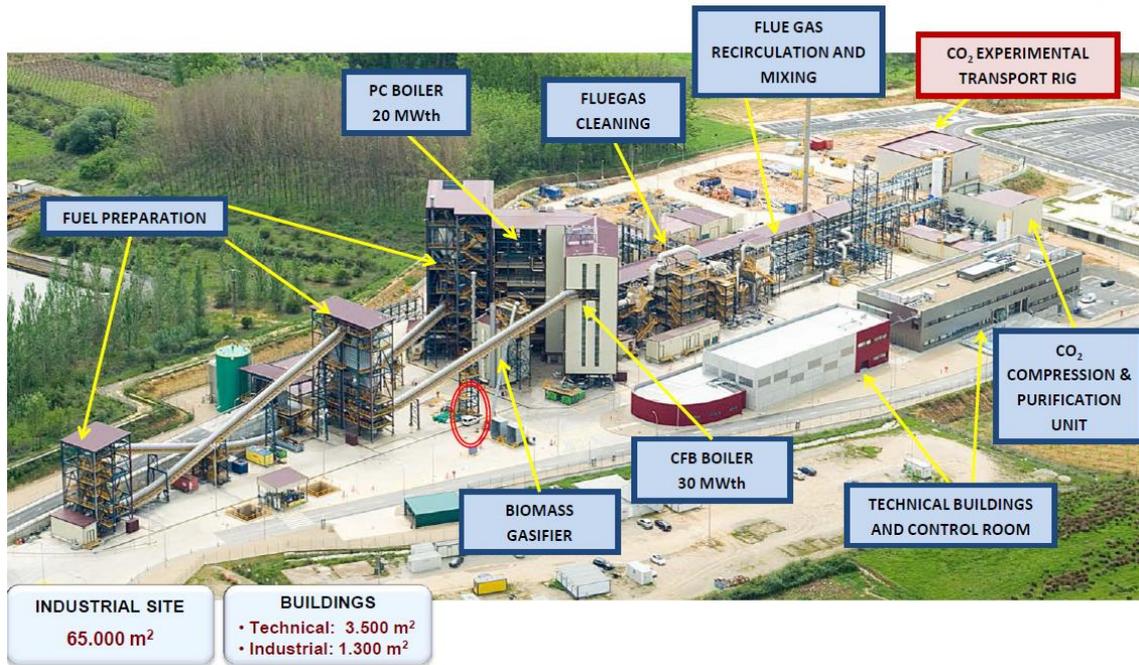


Figura 1.17. Fotografía aérea de las instalaciones de CIUDEN (Otero, 2013).

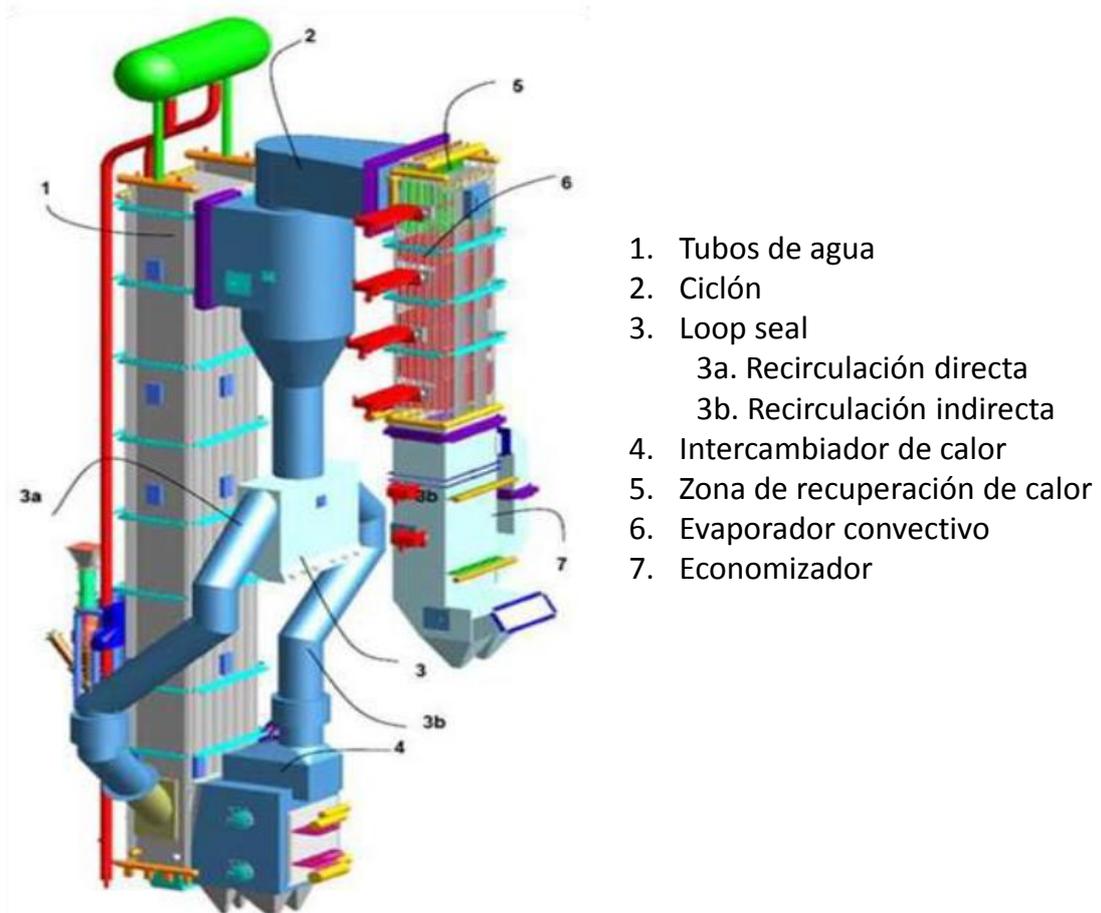


Figura 1.18. Combustor de lecho fluidizado circulante (LFC) de 30 MWt de CIUDEN (Kuivalainen y col., 2013).

En base a la experiencia adquirida en plantas de 20-30 MW se ha planteado el escalado a plantas de demostración a escala industrial, 100-450 MW, en los próximos años, como puede verse en la Tabla 1.2. La mayoría de esos proyectos corresponden a CCP. Sin embargo, cabe destacar el proyecto OXYCFB300 que la Fundación CIUDEN tiene planteado realizar en España y que utiliza la tecnología de LFC (Hotta, 2013). En este proyecto, se servirán de la experiencia previa adquirida durante la operación en el LFC de 30 MWt para diseñar una caldera de LFC de 300 MW capaz de operar tanto en condiciones de oxidación como de combustión convencional con aire.

1.3.3 Retos de la oxidación.

Como ya se ha mencionado anteriormente, los principales retos de la tecnología de oxidación van encaminados a disminuir las pérdidas de eficiencia relacionadas con la alimentación de O₂ puro y la recirculación del CO₂ para evitar un aumento de temperatura demasiado elevado en la caldera (Markewich, 2012; Bolea y col., 2012). Según los cálculos de Kather y Klostermann (2011), la producción de O₂ puro con los métodos criogénicos convencionales reduce la eficiencia un 7% aproximadamente. La captura y procesamiento para conseguir el CO₂ de forma apropiada para el transporte supone un 3% de reducción, es decir, las pérdidas equivalen a un 10% si se usan tecnologías criogénicas para la separación del aire y procesamiento posterior del gas. Una integración energética óptima puede bajar las pérdidas a un 9% y usando un proceso de separación de aire criogénico optimizado, se puede rebajar a un 8%. Valores similares han sido también calculados por Guedea y col. (2011) comparando combustores de LFC a presión con y sin captura de CO₂. Sin embargo, la demanda de energía adicional del proceso de oxidación depende fuertemente de parámetros como la pureza del O₂, la tasa de captura y la infiltración de aire. Para obtener alta pureza, alta tasa de captura y baja infiltración de aire, se requieren grandes esfuerzos tecnológicos, lo que supone altos costes.

Por lo tanto, además de optimizar todo el sistema, el potencial para aumentar la eficiencia reside en mejorar y abaratar la producción de O_2 . Los posibles caminos actualmente investigados son los siguientes (Rubin y col., 2012):

- Mejorar tecnológicamente el proceso criogénico y reducir la energía requerida para la separación del O_2 sobre un 20%.
- Separar el O_2 del aire con otros métodos alternativos como las membranas cerámicas o el Chemical Looping Air Separation, también conocidos como tecnologías CAC de 2ª generación.

Las membranas cerámicas soportan altas temperaturas y son permeables al oxígeno iónico por encima de una temperatura que depende del material utilizado (en su mayoría $>700\text{ °C}$). La cantidad de oxígeno separado depende de la presión parcial, el espesor de la membrana y la temperatura. Los requisitos básicos para que estas membranas se puedan usar a gran escala son: uso de materiales adecuados, óptimo diseño del proceso y suficiente resistencia mecánica. Con esta tecnología se puede conseguir una gran pureza del oxígeno separado ya que sólo éste penetra en ellas (siempre que se eviten fugas). La Figura 1.19 muestra de forma esquemática el proceso de separación de O_2 a través de una membrana cerámica.

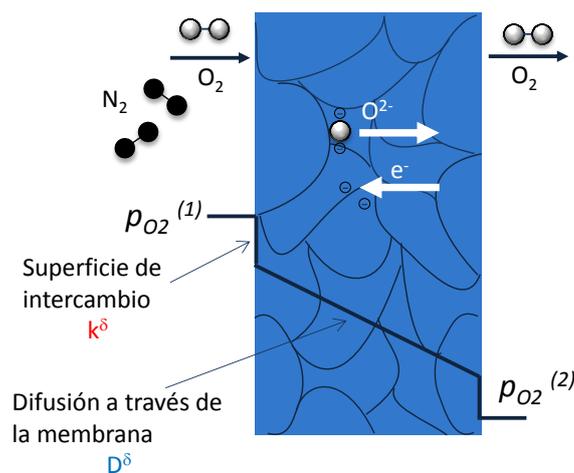


Figura 1.19. Esquema de la separación de O_2 con membranas cerámicas.

El Chemical Looping Air Separation (CLAS) es un proceso de producción de O_2 diseñado específicamente para ser integrado en sistemas de oxidación y de gasificación integral en ciclo combinado. Este proceso se basa en los ciclos redox (oxidación-reducción) llevados a cabo por óxidos metálicos, tal como describen las ecuaciones de la Figura 1.20. Los óxidos metálicos reducidos se oxidan en el reactor de oxidación, usando aire como agente oxidante, y son llevados completamente oxidados al reactor de reducción, donde se reducen y liberan el O_2 en presencia de CO_2 o vapor de agua. Las ventajas de este proceso son su simplicidad de operación, pero sobre todo, su baja huella energética debido a las reacciones químicas reversibles que tienen lugar a temperaturas y presiones relativamente bajas. Sin embargo, al igual que otros procesos basados en el Chemical Looping, el CLAS se enfrenta a muchos desafíos entre los que destaca la identificación del material transportador del oxígeno (el óxido metálico) más eficiente. (Moghtaderi, 2012a; Moghtaderi y col., 2012b; Song y col., 2012).

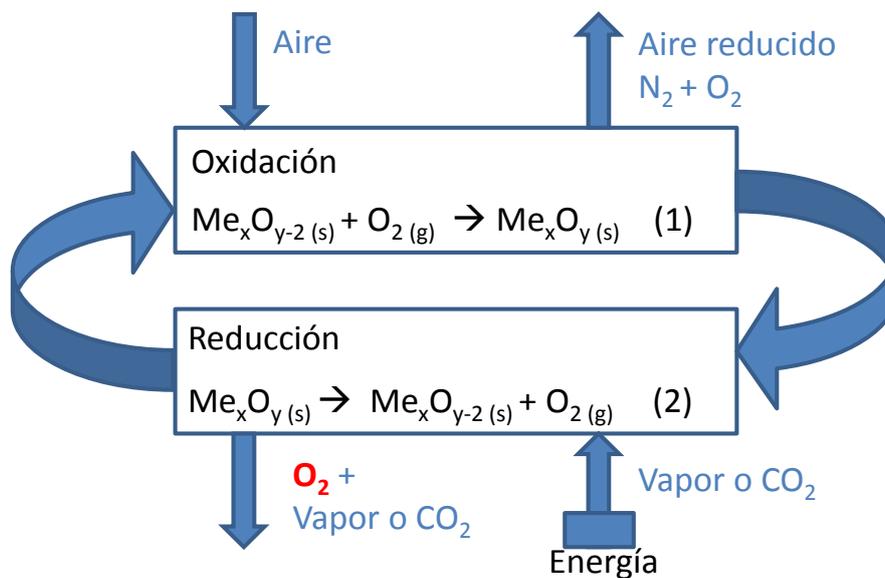


Figura 1.20. Esquema del proceso de producción de O_2 mediante “Chemical Looping Air Separation”.

El otro reto de la tecnología de oxidación está relacionado con la recirculación de CO_2 , ya que además del coste energético también supone un coste operacional. Al recircular parte de la corriente del gas de salida rica en CO_2 , también se recircula el SO_2 aumentando su concentración dentro del combustor. El SO_2 en contacto con el agua forma ácido sulfúrico que ocasiona problemas de corrosión en los materiales de la

instalación, como observaron Tan y col. (2012). Este es un punto en el que cobran ventaja las calderas de lecho fluidizado sobre las CCP, ya que en las primeras se puede llevar a cabo la desulfuración in situ mediante la alimentación de sorbentes cálcicos y así disminuir la concentración del SO₂ en el interior de la caldera y por lo tanto la corrosión en todo el sistema.

1.4 Retención de SO₂ con sorbentes cálcicos.

El SO₂ se produce durante la combustión del carbón en atmósfera oxidante debido a que el carbón contiene azufre que al oxidarse genera SO₂. Cuando este gas es emitido a la atmósfera reacciona con el ozono para formar SO₃ que en contacto con el agua de las nubes forma el ácido sulfúrico (H₂SO₄) y precipita en forma de lluvia ácida.

En el caso de que el SO₂ no vaya a ser emitido a la atmósfera, sino que esté siendo generado en un proceso con CAC (como es en el caso de la oxicomustión), también debe ser minimizado puesto que la concentración de SO₂ presente en la corriente a transportar y almacenar no puede ser muy elevada. Actualmente no existe regulación sobre la concentración permitida para su almacenamiento junto con el CO₂ ya que es un proceso en vías de investigación (Stanger y Wall, 2011; Wall y col., 2013). Sin embargo, la corriente debe estar completamente seca ya que tanto el CO₂ como el SO₂ reaccionan con el agua formando ácidos (carbónico y sulfúrico respectivamente) que corroen las tuberías de los sistemas de transporte del CO₂. La Tabla 1.3 muestra unos valores orientativos de la concentración de los diferentes gases que puede contener la corriente para su posterior transporte y almacenamiento.

Tabla 1.3. Valores orientativos de la calidad del CO₂ para CAC (Vattenfall, 2004).

	Calidad media	Calidad alta	Calidad muy alta
CO ₂	> 96%	> 96%	> 96%
H ₂ O	< 500 ppm	< 50 ppm	< 5 ppm
SO ₂	< 200 mg/Nm ³	< 50 mg/Nm ³	< 5 mg/Nm ³
O ₂	< 4% vol. Inertes*	< 100 ppm	< 100 ppm
NO _x	-	-	< 5 ppm

* Sin restricción en el contenido de O₂

Por último, como se ha comentado en el apartado anterior, el SO₂ dentro de la caldera de combustión puede corroer los materiales de la instalación y ocasionar problemas de operación. Esto es especialmente importante en los sistemas de oxicomustión donde, debido a la recirculación de parte del gas de salida, la concentración de SO₂ en la caldera de combustión es notablemente superior que en las calderas de combustión convencional con aire. Tan y col. (2012), operando en un LFC a escala piloto de 0.8 MW_t, observaron que el aumento de la concentración de SO₂ en el combustor debido a la recirculación causaba importantes problemas de corrosión en la instalación, sobre todo en las partes expuestas a la corriente húmeda recirculada.

Por todos estos motivos, el SO₂ es un gas que debe ser controlado. Una forma de disminuir las emisiones de SO₂ a la atmósfera o su concentración en los procesos de CAC, es retenerlo “in situ” mediante la utilización de sorbentes cálcicos, como pueden ser las calizas o dolomitas, siempre que se trabaje en lecho fluidizado. Las condiciones existentes en los lechos fluidizados son las ideales para conseguir una elevada retención de azufre. Por un lado, la temperatura es uniforme en el reactor y se puede trabajar a la temperatura óptima para la reacción de sulfatación. Por otro lado, existe un buen contacto gas-sorbente y los tiempos de residencia del sorbente son altos, con lo que se pueden conseguir elevadas conversiones de sulfatación.

La reacción de sulfatación con sorbentes cálcicos es una reacción sólido-gas entre el sorbente sólido (CaCO₃ o CaO) y el gas de reacción (SO₂ y O₂) para formar sulfato de calcio (CaSO₄) que es un compuesto estable y que no resulta peligroso para el medio ambiente. La reacción de sulfatación puede llevarse a cabo a partir del sorbente fresco (CaCO₃) o calcinado (CaO), dependiendo de las condiciones del proceso, en concreto de la temperatura y de la presión parcial de CO₂. Esto se debe al equilibrio de la reacción de calcinación (R-1.6):



La reacción de calcinación es una reacción endotérmica ($\Delta H^\circ = 178 \text{ kJ mol}^{-1}$), cuya constante de equilibrio viene dada por la siguiente ecuación (Barin, 1989):

$$K_{\text{eqC}} = P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} = 4.137 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{20474}{T}\right) \quad (\text{R-1.7})$$

Como se muestra en la Figura 1.21, representando la presión parcial de CO_2 frente a la temperatura se obtiene el diagrama de equilibrio $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$ que permite conocer en qué condiciones de temperatura y presión parcial de CO_2 va a tener lugar o no la calcinación del sorbente cálcico.

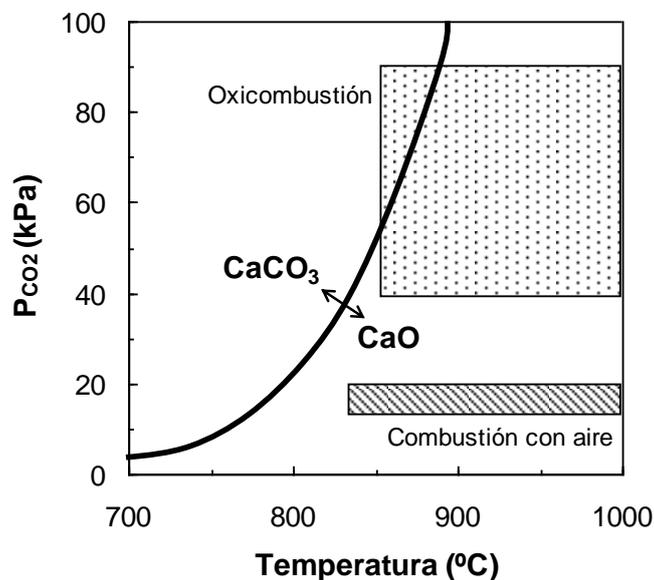
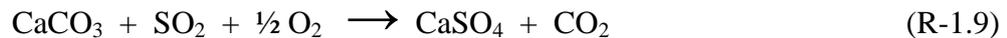


Figura 1.21. Equilibrio $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$ en función de la temperatura y de la presión parcial de CO_2 .

La caliza (CaCO_3) se descompone en CaO y CO_2 cuando la presión parcial de CO_2 en el sistema es más baja que la presión de equilibrio a una determinada temperatura. En las calderas de lecho fluidizado de combustión convencional con aire las condiciones de operación típicas son $\approx 850 \text{ }^\circ\text{C}$ y concentraciones de CO_2 a la salida del combustor en torno al 15%. Estas condiciones son siempre calcinantes, por lo que tiene lugar la sulfatación del sorbente calcinado o sulfatación indirecta (R-1.8):



Sin embargo, en condiciones de oxidación, debido a la recirculación del CO₂, la presión parcial de CO₂ en la caldera es mucho mayor que en la combustión con aire, pudiendo existir condiciones calcinantes o no calcinantes dependiendo de la temperatura de operación. En condiciones calcinantes tendrá lugar la reacción del SO₂ con el CaO (R-1.8) de forma similar al caso de la combustión convencional, pero en condiciones no calcinantes tendrá lugar la sulfatación directa del sorbente (R-1.9):



Incluso puede suceder que aunque el sorbente se encuentre en condiciones calcinantes, la presión parcial de CO₂ sea muy próxima a la del equilibrio, por lo que la velocidad de calcinación será tan lenta (García-Labiano y col., 2002) que prevalezca la sulfatación directa del CaCO₃ antes de que se calcine. Este hecho se ha observado anteriormente en la reacción de calizas con H₂S (de Diego y col., 2004).

Durante las últimas décadas, se ha investigado mucho sobre el proceso de retención de SO₂ con sorbentes cálcicos durante la combustión convencional con aire, para su uso tanto en CCP como en lecho fluidizado. La mayoría de ellos corresponden a procesos de sulfatación indirecta (Lyngfelt y Leckner, 1989a y 1989b; Dennis y Hayhurst, 1990; Hansen y col., 1993; Adánez y col., 1996a y 1996b; Mattisson y Lyngfelt, 1999; Manovic y col., 2006; Wang y col., 2010) aunque también se encuentran referencias de sulfatación directa (Hajaligol, 1988; Snow y col., 1988; Fuertes y col., 1993, 1994a y 1994b; Hu y col., 2006 y 2007). Sin embargo, existen pocos estudios a nivel de partícula sobre el proceso de retención de SO₂ con sorbentes cálcicos durante la oxidación de carbón, ya sea en sulfatación indirecta (de Diego y col., 2011 y 2013b; García-Labiano y col., 2011; Chen y col., 2012; Stewart y col., 2012; Rahiala y col., 2013) como sulfatación directa (Liu y col., 2001; Hu y col., 2006), y especialmente sobre el comportamiento de estos sorbentes en combustores operando en continuo (Jia y col., 2007, 2010 y 2012; de Diego y col., 2013a y 2013c; Lupiáñez y col., 2013).

1.5 Contexto y objetivo

De entre las diferentes tecnologías de CAC, la oxicomcombustión en lecho fluidizado atmosférico, tanto burbujeante como circulante, se presenta como el proceso más adecuado para la combustión de carbones con altos contenidos en azufre y cenizas, como es el caso de los carbones existentes en la zona de Teruel. Una ventaja añadida a este proceso es la posibilidad de alimentar calizas o dolomitas en el combustor para la retención “in situ” del SO₂ generado durante la combustión del carbón.

El objetivo principal de este trabajo consiste en determinar la temperatura óptima de trabajo de los lechos fluidizados, operando en condiciones de oxicomcombustión, para maximizar la retención del SO₂ generado en la combustión de diferentes carbones mediante la utilización de sorbentes cálcicos. Para ello, se han analizado las propiedades y características que tienen los materiales utilizados (tanto los carbones como los sorbentes), se ha estudiado la reactividad de los sorbentes cálcicos y se han realizado experimentos en una instalación de LFB operando en continuo para tener una perfecta caracterización del comportamiento de los sorbentes de cara a su utilización en la retención de SO₂ durante la oxicomcombustión de carbón en lechos fluidizados. Se han utilizado dos carbones de diferente rango, un lignito de la cuenca minera de Teruel y una antracita de la cuenca minera de El Bierzo (León). Los sorbentes cálcicos utilizados para la retención del SO₂ fueron tres calizas y una dolomita, de la zona de Teruel y de León.

En el Capítulo 2 de esta tesis se ha realizado la caracterización de los sorbentes cálcicos mediante la utilización de dos instalaciones experimentales diferentes, una termobalanza y un lecho fijo. La termobalanza nos ha permitido conocer aspectos importantes de la reacción de sulfatación sólido-gas a nivel de partícula y la capacidad de sulfatación de los sorbentes a largos tiempos de reacción (>20 h). El lecho fijo nos ha permitido conocer con más detalle los primeros instantes de la reacción de sulfatación y obtener las curvas de ruptura de las calizas para determinar su capacidad de sulfatación. En ambas instalaciones se estudió cómo afectan a la reacción de sulfatación las siguientes variables: temperatura, concentraciones de CO₂ y SO₂ y tamaño de partícula del sorbente. Además, con el fin de conocer sus propiedades físico-químicas y su evolución

durante las diferentes reacciones, los sorbentes fueron caracterizados antes y después de la calcinación y de la sulfatación, tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes mediante diferentes técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Rayos X (SEM-EDX) para observar la estructura de las partículas y la distribución del azufre a lo largo del diámetro de las partículas, porosimetría de Hg para determinar su porosidad y fisisorción de N₂ para la determinación de la superficie específica o área BET. También se determinó la densidad y la resistencia mecánica de los sorbentes.

A partir de los resultados observados en la caracterización físico-química de los sorbentes y los resultados obtenidos durante la experimentación en termobalanza y lecho fijo, se observó que la sulfatación de los sorbentes tenían lugar en dos etapas. En el Capítulo 3 se ha desarrollado un modelo de reacción para la segunda etapa de la reacción de sulfatación de las partículas de sorbente cálcico, tanto para condiciones calcinantes como no calcinantes. Con este modelo se han obtenido los parámetros cinéticos de la segunda etapa de la reacción de sulfatación de los sorbentes, tanto calcinados como sin calcinar.

En el Capítulo 4 se detallan los experimentos realizados en una planta piloto de oxidación de 3 kW_t que consta de un reactor de lecho fluidizado burbujeante de alimentación continua de carbón y sorbente para la retención del SO₂ generado durante su combustión. La instalación consta de diferentes sistemas para alimentar los gases de reacción y los materiales sólidos, así como sistemas de análisis de gases en línea y recogida de datos en continuo (presiones, temperaturas, etc.). Asimismo, tiene instalado un intercambiador de calor para controlar la temperatura en el combustor y un precalentador para calentar el lecho durante el encendido del combustor. En esta instalación se trabajó durante casi 600 horas en operación en continuo y se llevó a cabo el estudio completo del proceso de retención de SO₂ durante la oxidación de los dos carbones citados, con tres de los sorbentes anteriormente caracterizados. Las variables de operación analizadas fueron la temperatura de trabajo, la proporción de O₂/CO₂ alimentado como comburente, el tipo de sorbente utilizado para la desulfuración, el tipo de carbón utilizado como combustible, la relación molar Ca/S, el tiempo de residencia de los sólidos en el lecho y la recirculación del SO₂ de la corriente

de salida. Además, se realizaron experimentos en condiciones de combustión con aire enriquecido con fines comparativos.

Finalmente, en el Capítulo 5 se presenta un resumen del trabajo realizado y las principales conclusiones extraídas del mismo.

Este trabajo ha sido realizado en el marco del proyecto del Plan Nacional de I+D+I. Los resultados mostrados en este trabajo han contribuido a la realización de las siguientes publicaciones y a la participación en los siguientes congresos:

Publicaciones:

- Calcium-based sorbents behaviour during sulphation at oxy-fuel fluidised bed combustion conditions. Francisco García-Labiano, Aránzazu Rufas, Luis F. de Diego, Margarita de las Obras-Loscertales, Pilar Gayán, Alberto Abad, Juan Adánez. *Fuel* 90 (2011) 3100-3108.
- Characterization of a limestone in a batch fluidized bed reactor for sulfur retention under oxy-fuel operating conditions. Luis F. de Diego, Margarita de las Obras-Loscertales, Francisco García-Labiano, Aránzazu Rufas, Alberto Abad, Pilar Gayán, Juan Adánez. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5 (2011) 1190-1198.
- Optimum temperature for sulphur retention in fluidised beds working under oxy-fuel combustion conditions. L.F. de Diego, A. Rufas, F. García-Labiano, M. de las Obras-Loscertales, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. *Fuel* 114 (2013) 106-113.
- Pollutant emissions in a bubbling fluidized bed combustor working in oxy-fuel operating conditions. Effect of flue gas recirculation. L.F. de Diego, M. de las Obras-Loscertales, A. Rufas, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, J. Adánez. *Applied Energy* 102 (2013) 860-867.
- Modelling of limestone sulfation for oxy-fuel fluidized bed combustion conditions. L.F. de Diego, M. de las Obras-Loscertales, F. García-Labiano, A. Rufas, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. *Energy & fuels* 27 (4) (2013) 2266-2274.

Participaciones en congresos:

- Francisco García-Labiano, Luis F. de Diego, Alberto Abad, P. Gayán, Margarita de las Obras-Loscertales, Aránzazu Rufas, Juan Adánez. Sulphation of calcium-based sorbents in circulating fluidised beds under oxy-fuel combustion conditions. 4^o Congress on Clean Coal Technologies (CCT). 18-21 de Mayo de 2009. Dresden, Alemania.

- A. Rufas, M. de las Obras-Loscertales, F. García-Labiano, L.F. de Diego. Estudio de la capacidad de sulfatación de sorbentes cálcicos en condiciones típicas de oxidación en lecho fluidizado. X Reunión del Grupo Español del Carbón. Girona, España. 10-12 de Mayo de 2010.
- M. de las Obras-Loscertales, A. Rufas, L.F. de Diego, F. García-Labiano. Retención de SO₂ con sorbentes cálcicos durante la oxidación en lecho fluidizado. X Reunión del Grupo Español del Carbón. Girona, España. 10-12 de Mayo de 2010.
- A. Rufas, M de las Obras-Loscertales, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, J. Adánez. Sulphur retention in a bubbling fluidized bed combustor working under oxy-fuel combustion conditions. 5th International Conference on Clean Coal Technologies (CTT2011), Zaragoza, España. 8-12 de Mayo de 2011.
- M de las Obras-Loscertales, A. Rufas, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. Characterization of calcium based sorbents for oxy-fuel combustion in fluidized beds. 5th International Conference on Clean Coal Technologies (CTT2011), Zaragoza, España. 8-12 de Mayo de 2011.
- A. Rufas, M de las Obras-Loscertales, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, J. Adánez. Optimum temperature for sulphur retention in fluidised beds working under oxy-fuel combustion conditions. International Conference on Coal Science and Technology (ICCS&T). Oviedo, España. 9-13 de Octubre de 2011.
- M. de las Obras-Loscertales, A. Rufas, L.F. de Diego, F. García-Labiano. Optimización de la temperatura de retención de SO₂ con sorbentes cálcicos durante la oxidación en lecho fluidizado. XI Reunión del Grupo Español del Carbón. Badajoz, España, 23-26 de Octubre de 2011.
- A. Rufas, M de las Obras-Loscertales, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, J. Adánez. Operational experience of sulphur retention in a bubbling fluidised bed under oxy-fuel combustion conditions. 21st International Conference on Fluidized Bed Combustion, Naples, Italia. 3-6 de Junio de 2012.
- M. de las Obras-Loscertales, A. Rufas, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, J. Adánez. Effect of temperature and flue gas recycle on the SO₂ and NO_x emissions in a oxy-fuel fluidized bed combustor. 11th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies GHGT-11. Kyoto, Japón. 18-22 de Noviembre de 2012.
- M. de las Obras-Loscertales, A. Rufas, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. Modelling of SO₂ retention in oxyfuel circulating fluidized bed combustors (CFBC's). 6th International Conference on Clean Coal Technologies (CCT 2013). Thessaloniki, Grecia. 12-16 de Mayo de 2013.
- Margarita de las Obras-Loscertales, Aránzazu Rufas, Luis F. de Diego, Francisco García-Labiano, Alberto Abad, Pilar Gayán, Juan Adánez. SO₂ and NO_x emissions in a BFB combustor (3kWth) under oxyfuel combustion. Effect of temperature and

flue gas recirculation. 3rd Oxyfuel Combustion Conference (IEAGHG), Ponferrada, España. 9-13 de Septiembre de 2013.

- M. T. Izquierdo, M. de las Obras-LoCERTALES, A. Rufas, E. García-Díez, L. F. de Diego, F. García-Labiano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. Mercury emissions from coal combustion in fluidized beds under oxy-fuel conditions. 3rd Oxyfuel Combustion Conference (IEAGHG), Ponferrada, España. 9-13 de Septiembre de 2013.
- M. de las Obras-LoCERTALES, L.F. de Diego, A. Rufas, F. García-Labiano. Emisiones de SO₂ en una planta piloto de lecho fluidizado burbujeante operando en condiciones de oxicomustión. XII Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC 2013). Madrid, España. 20-23 de Octubre de 2013.

Capítulo 2

CARACTERIZACIÓN DE LOS SORBENTES CÁLCICOS



2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SORBENTES CÁLCICOS

Es bien conocido que una de las principales ventajas de los lechos fluidizados es que permiten llevar a cabo la desulfuración in-situ mediante la alimentación de un sorbente cálcico, como la caliza (CaCO_3) o la dolomita ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$). Como se ha comentado en el apartado 1.4, en condiciones de combustión convencional con aire (~ 850 °C) estos sorbentes siempre calcinan, pero en condiciones de oxicomustión pueden calcinar, o no, dependiendo de la presión parcial de CO_2 en el sistema y de la temperatura de trabajo

En este capítulo se ha estudiado el comportamiento de cuatro sorbentes cálcicos durante la retención de SO_2 en condiciones calcinantes y no calcinantes utilizando dos equipos o instalaciones diferentes:

- i) Una balanza termogravimétrica o termobalanza, trabajando como reactor diferencial a presión atmosférica, para el análisis termogravimétrico (ATG) de los sorbentes, con el fin de conocer su reactividad y conversión de sulfatación en distintas condiciones de operación y obtener la cinética de la reacción de sulfatación.
- ii) Un reactor integral de lecho fijo que servirá para obtener las curvas de ruptura respecto de la retención de SO_2 con los sorbentes y para comparar los resultados con los obtenidos en ATG.

Además, se ha llevado a cabo la caracterización de los sorbentes cálcicos con diferentes técnicas, como son la porosimetría de Hg para determinar la porosidad, la fisisorción de N_2 para la determinación de la superficie específica BET y la microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X (SEM-EDX) para examinar la estructura de las partículas, la distribución del azufre en su interior y su evolución durante las diferentes reacciones de calcinación y sulfatación.

2.1 Caracterización físico-química y estructural de los sorbentes

La elección de los sorbentes cálcicos para llevar a cabo el estudio se realizó en base a sus diferencias tanto en la composición química como en la estructura física de los mismos. Los sorbentes cálcicos utilizados para analizar la reacción de sulfatación en termobalanza fueron tres calizas de composición química parecida pero estructura física diferente y una dolomita. Las calizas Granicarb y Horcallana provienen de la cuenca de Teruel, la caliza Breca del Bierzo (León) y la dolomita Sierra de Arcos de Andorra (Teruel). En la Tabla 2.1 se muestra la composición química de estos sorbentes. Las tres calizas se componen mayoritariamente de carbonato de calcio, mientras que la dolomita se caracteriza por tener una relación molar Ca/Mg próxima a la unidad (Ca/Mg=1.1).

Tabla 2.1. Composición química y principales propiedades físicas de los sorbentes cálcicos utilizados.

	Granicarb	Breca	Horcallana	Dolomita
Composición (% peso)				
CaCO ₃	97.1	96.3	92.8	52.5
MgCO ₃	0.2	0.8	1.0	40.5
Na ₂ O	1.1	<0.1	<0.1	--
SiO ₂	<0.1	0.7	2.1	3.8
Al ₂ O ₃	<0.1	<0.1	0.8	1.7
Fe ₂ O ₃	<0.1	<0.1	0.8	0.6
Densidad aparente (kg/m³)				
Fresco (CaCO ₃)	2573	2625	2601	2512
Calcinado* (CaO)	1578	1681	1549	1454
Semicalcinado** (CaCO ₃ ·MgO)				1912
Superficie específica BET (m²/g)				
Fresco (CaCO ₃)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Calcinado* (CaO)	15.4	-	11.7	-
Porosidad (%)				
Fresco (CaCO ₃)	3.7	2.1	2.8	9.5
Calcinado* (CaO)	49.0	47.0	49.8	51.7
Semicalcinado** (CaCO ₃ ·MgO)				30.6

* Calcinado en atmósfera de N₂ a 900 °C durante 10 minutos.

** Calcinado en atmósfera de CO₂ a 850 °C durante 10 minutos.

Puesto que los sorbentes cálcicos pueden utilizarse para la retención de SO_2 en condiciones calcinantes o no calcinantes, deberán conocerse las propiedades físicas tanto de los sorbentes naturales, en forma de CaCO_3 , como de los sorbentes calcinados, en forma de CaO . En la Tabla 2.1 se muestran las propiedades físicas más importantes de los sorbentes utilizados. Su densidad aparente, superficie específica y porosidad varían según se trate del sorbente sin calcinar, semicalcinado (en el caso de la dolomita) o calcinado debido principalmente a la diferencia entre los volúmenes molares de los diferentes compuestos (MgCO_3 o MgO y CaCO_3 o CaO), a las características específicas de la formación del CaO en la calcinación y a la sinterización. En todos los casos, las calizas naturales se caracterizan por tener un elevado grado de cristalización, provocando que posean valores bajos tanto de porosidad como de superficie específica. Durante la calcinación se produce un significativo aumento en la superficie específica de los sorbentes y se genera una estructura altamente porosa debido a que el volumen molar del CaO es menor que el del CaCO_3 .

En las condiciones típicas en las que se produce la retención de SO_2 en los lechos fluidizados por medio de los sorbentes cálcicos el MgCO_3 se encuentra siempre calcinado, en forma de MgO , y el sulfato de magnesio (MgSO_4) es inestable a altas temperaturas de operación (Anthony y Granaststein, 2001). Estos hechos tienen gran importancia en el caso de usar la dolomita como sorbente de SO_2 . Así, en condiciones no calcinantes, el sólido reactivo será la forma semicalcinada de la dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$). Al tratarse de una especie en la que se ha producido la calcinación del MgCO_3 , la porosidad y superficie específica son mayores a las del sorbente natural. En condiciones calcinantes, el sólido reactivo será la forma calcinada de la dolomita ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$). En este caso, puesto que se ha producido tanto la calcinación del CaCO_3 como la del MgCO_3 , la porosidad y superficie específica son mayores a las del sorbente semicalcinado. Posteriormente, dependiendo de las condiciones de operación, podrá producirse la sulfatación directa de la dolomita semicalcinada o la sulfatación indirecta de la dolomita calcinada. Asimismo hay que destacar que puesto que la fracción de MgO contenida en la dolomita (tanto calcinada como semicalcinada) no es activa en la retención de SO_2 , la dolomita tiene una capacidad de retención por peso de sorbente inferior a la de las calizas, generando, en principio, mayores cantidades de residuos sólidos.

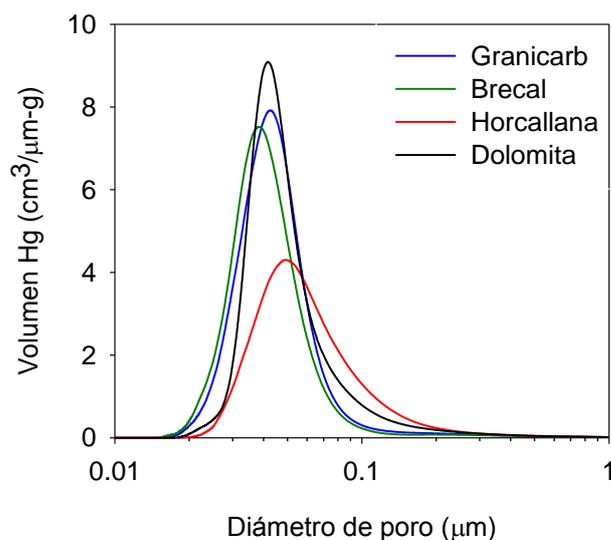


Figura 2.1. Distribución de tamaño de los poros de los sorbentes calcinados.

En la Figura 2.1 se muestra la distribución de tamaño de los poros de los sorbentes calcinados, determinados por porosimetría de Hg. Como puede observarse, todos los sorbentes son mesoporosos y tienen una distribución de poros unimodal. Las calizas Granicarb y BrecaI muestran una distribución de tamaños de poros muy similar, mientras que la caliza Horcallana tiene una distribución de tamaño de poros más amplia, con poros de mayor tamaño en su estructura. La distribución de tamaños de poro de la dolomita calcinada es similar a la de las calizas Granicarb y BrecaI.

En las Figuras 2.2 a 2.5 se muestran fotografías SEM de los sorbentes naturales y calcinados donde se pueden observar sus diferencias en textura y morfología. Las partículas de la caliza Granicarb calcinada están formadas por pequeños granos de CaO parcialmente unidos unos a otros y parcialmente rodeados de huecos (poros). Las partículas de la caliza BrecaI desarrollan micro y macro fracturas durante la calcinación formando un conglomerado de partículas más pequeñas. Las partículas de la caliza Horcallana son de dos tipos bien diferenciados, unas de apariencia lisa y compacta y otras más rugosas y porosas (tipos 1 y 2 respectivamente en la Figura 2.4). La dolomita, tras la calcinación, queda como una esponja de granos muy pequeños y homogéneamente repartidos similar a la Granicarb. Como consecuencia de sus diferencias, químicas y/o estructurales, se espera que los sorbentes seleccionados tengan diferente comportamiento durante la sulfatación.

Granicarb fresca

Granicarb calcinada

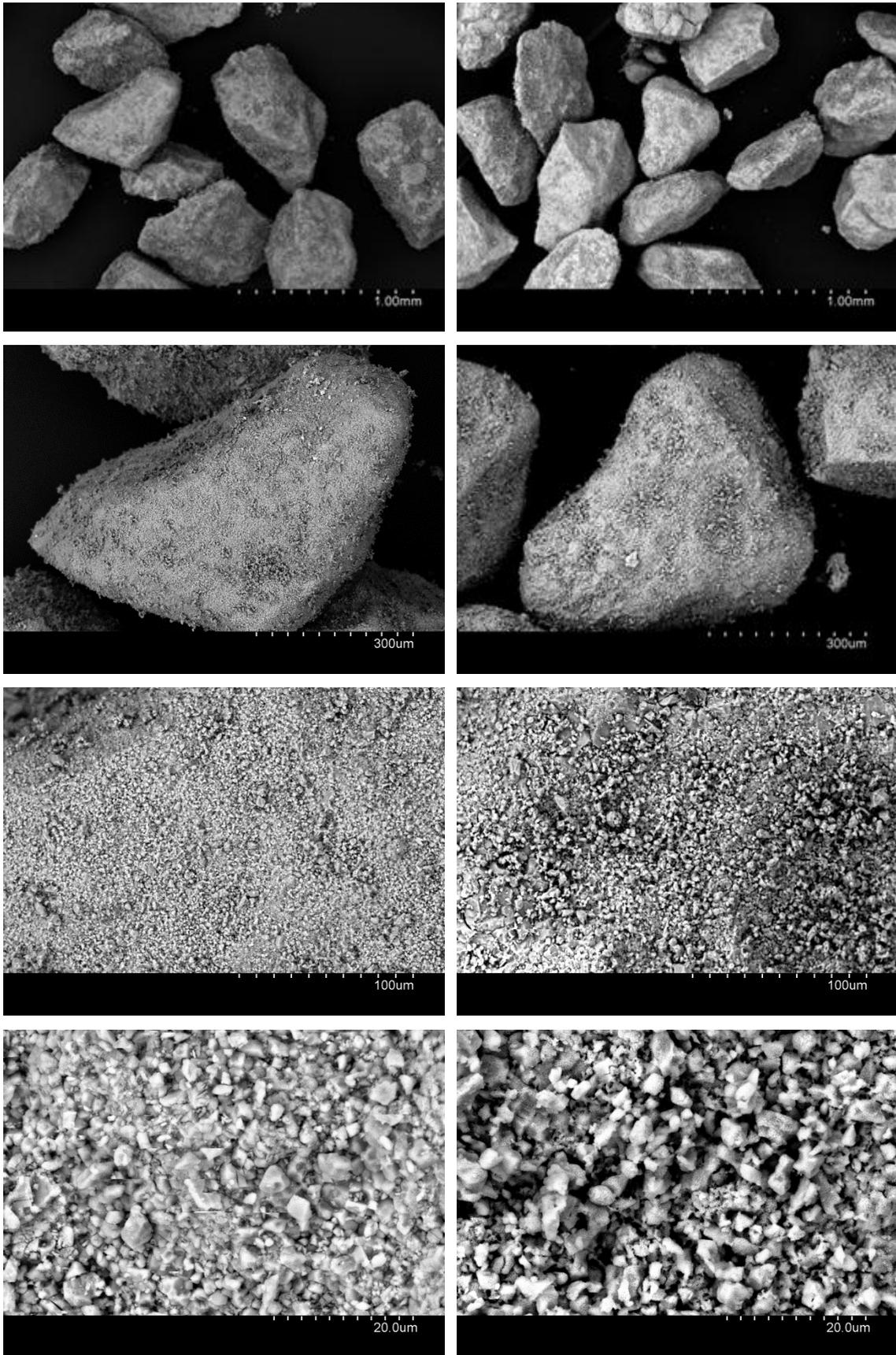
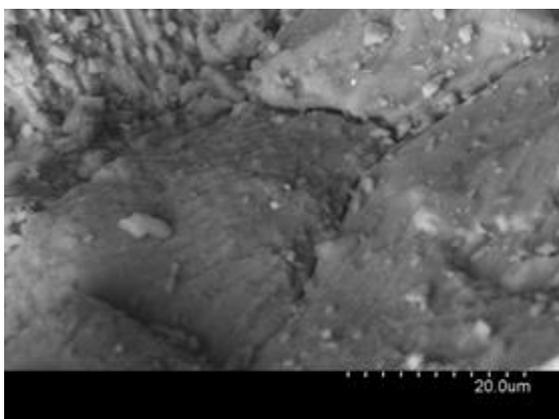
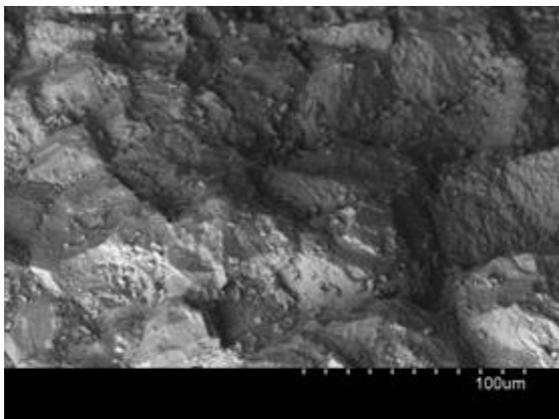
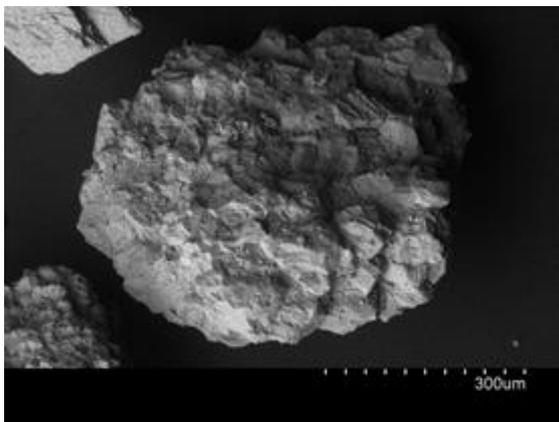
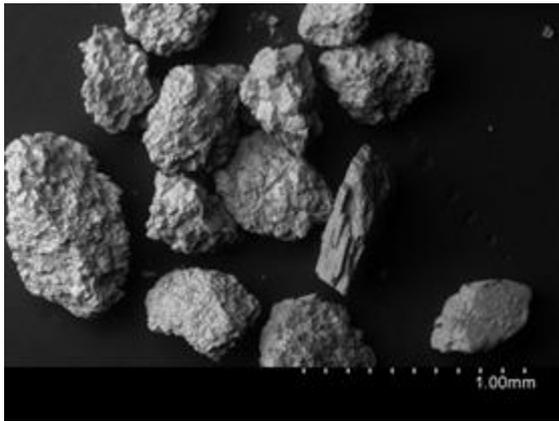


Figura 2.2. Fotos SEM de la superficie externa de la caliza Granicarb fresca y calcinada.

Brecal fresca



Brecal calcinada

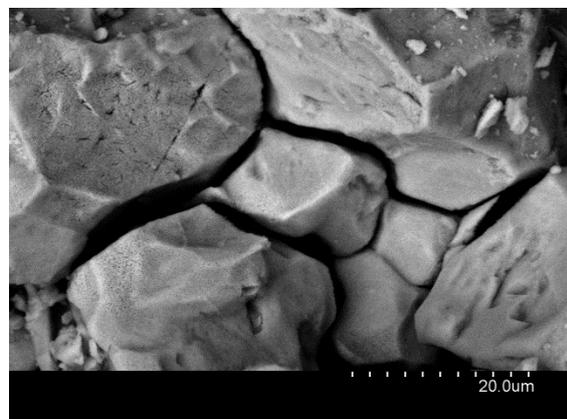
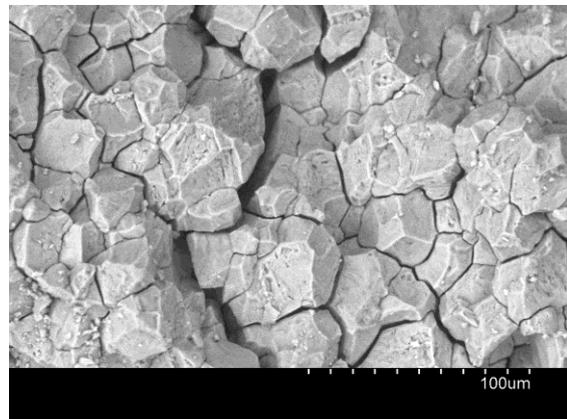
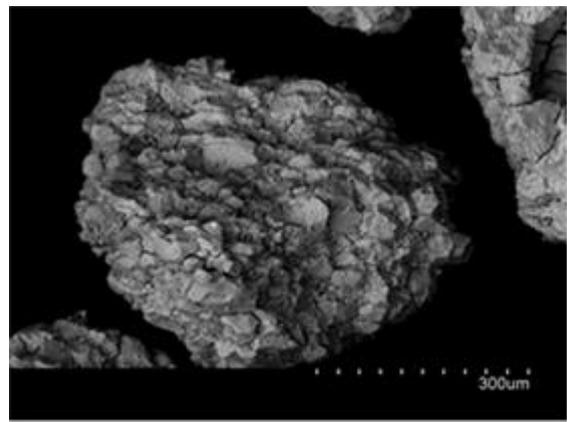
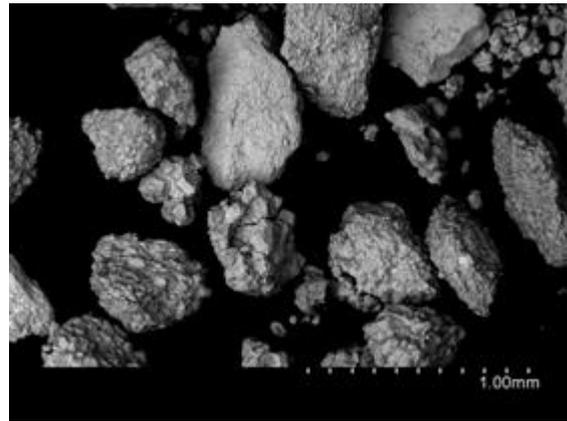
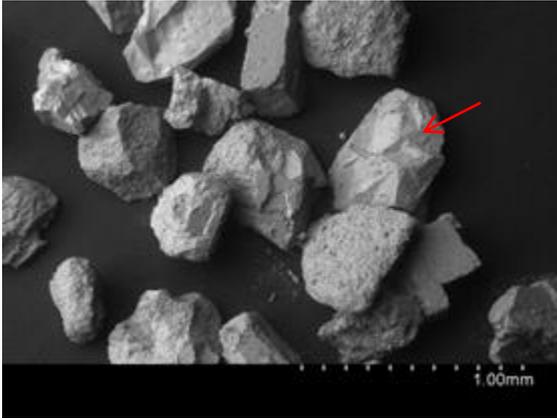


Figura 2.3. Fotos SEM de la superficie externa de la caliza Brecal fresca y calcinada.

Horcallana fresca (tipo 1)



Horcallana calcinada (tipo 1)

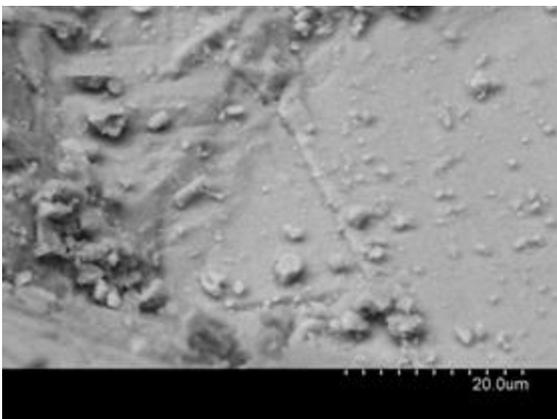
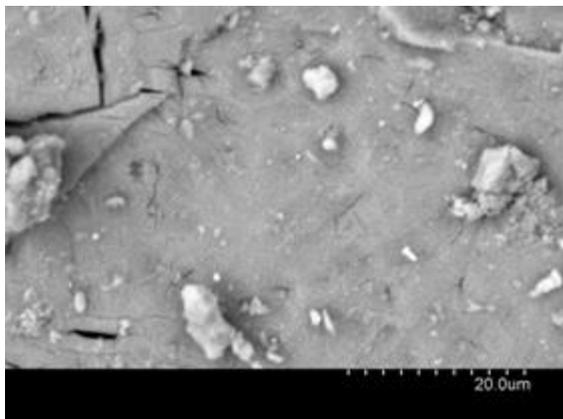
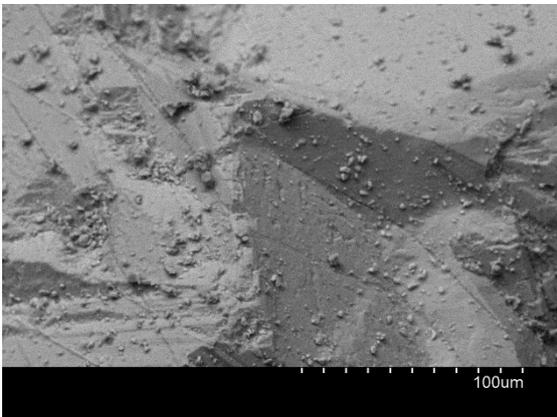
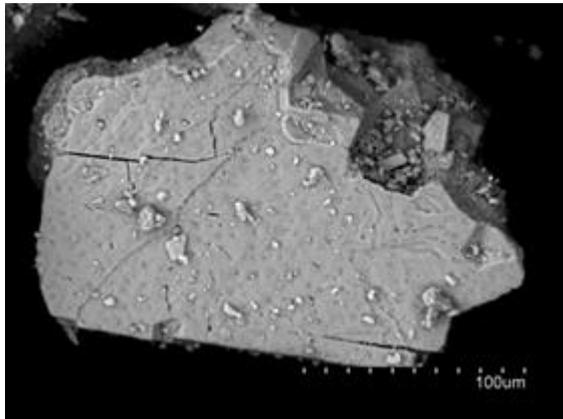
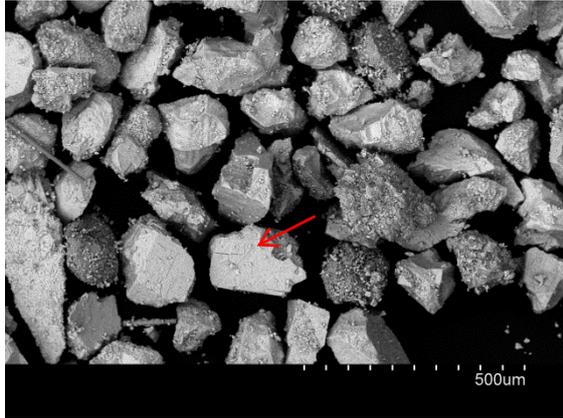
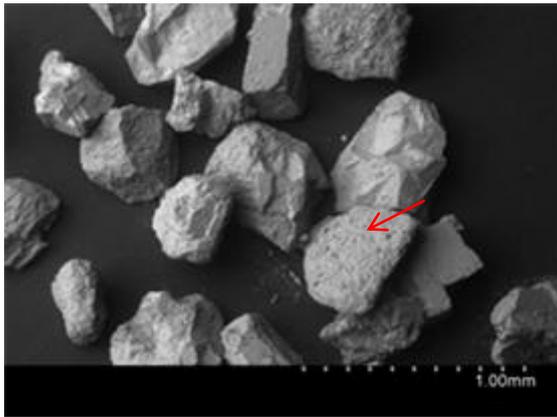


Figura 2.4a. Fotos SEM de la superficie externa de la caliza Horcallana tipo 1 fresca y calcinada.

Horcallana fresca (tipo 2)



Horcallana calcinada (tipo 2)

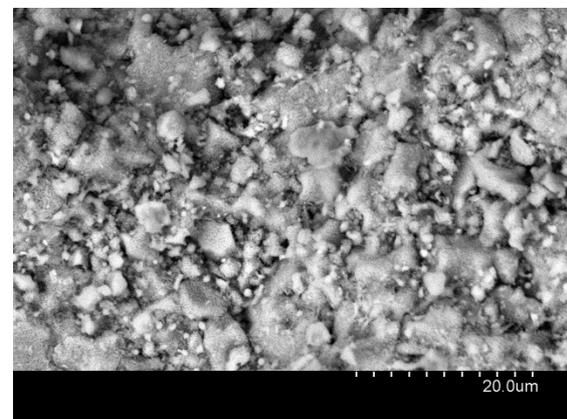
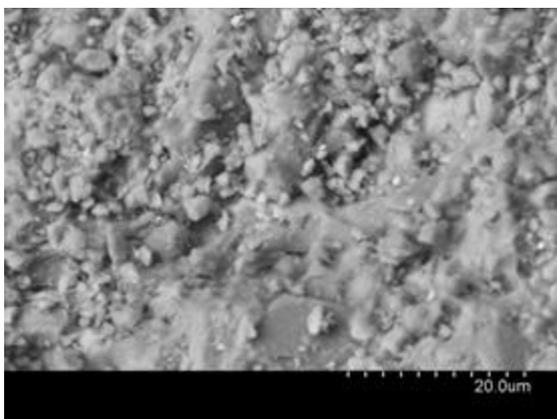
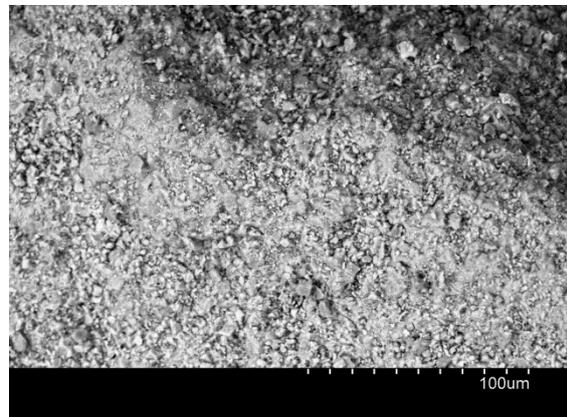
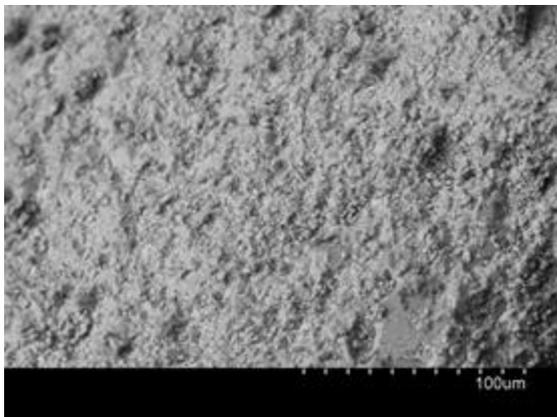
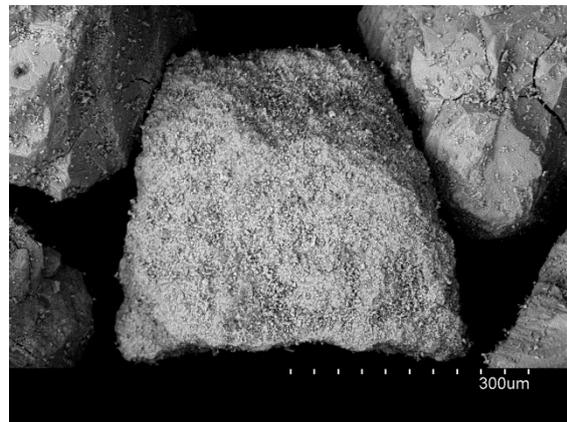
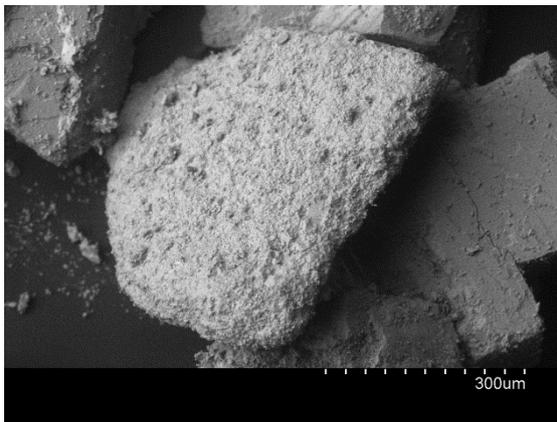
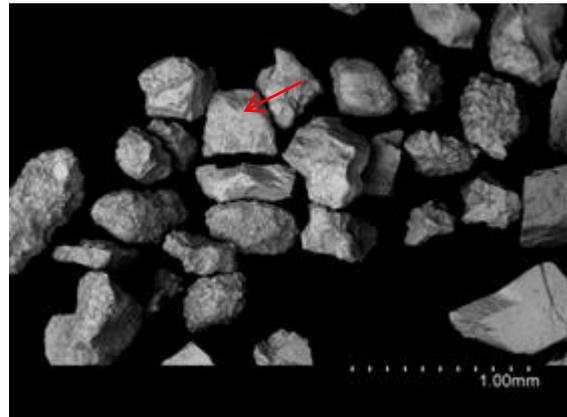
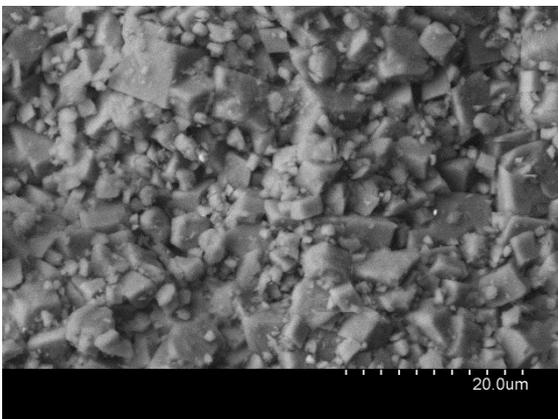
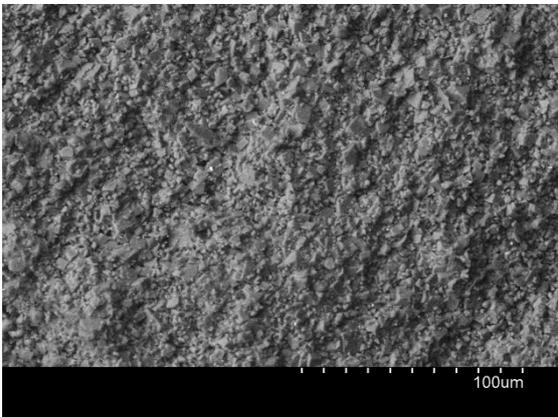
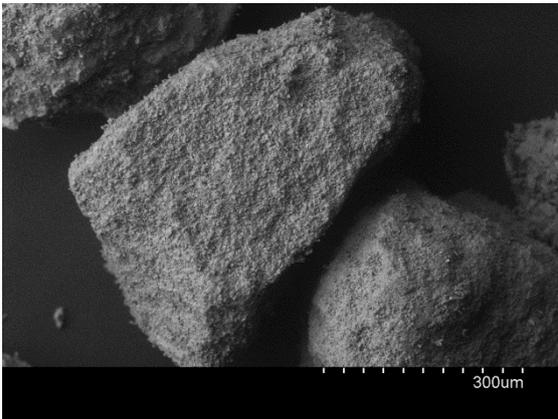
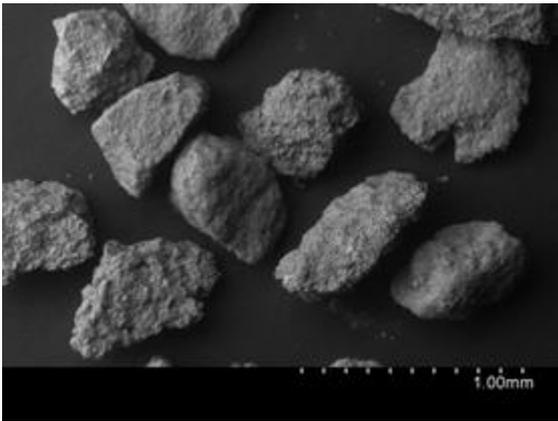
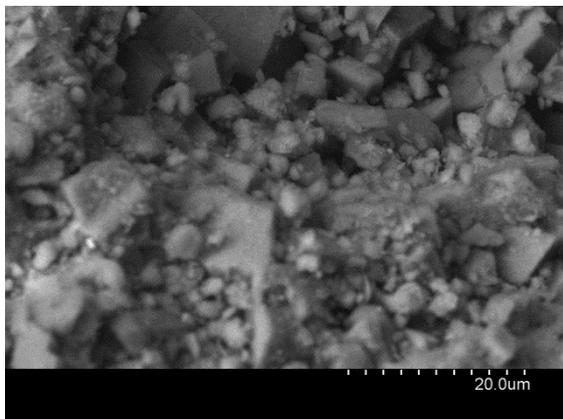
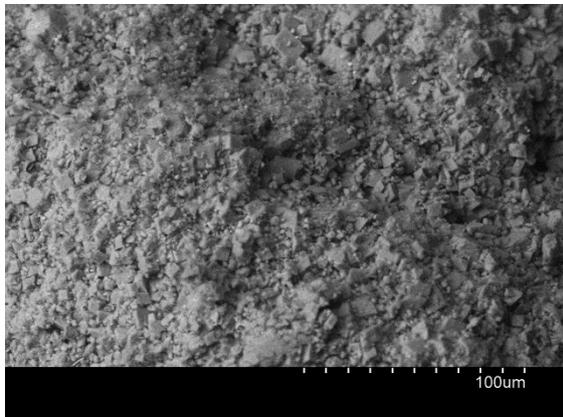
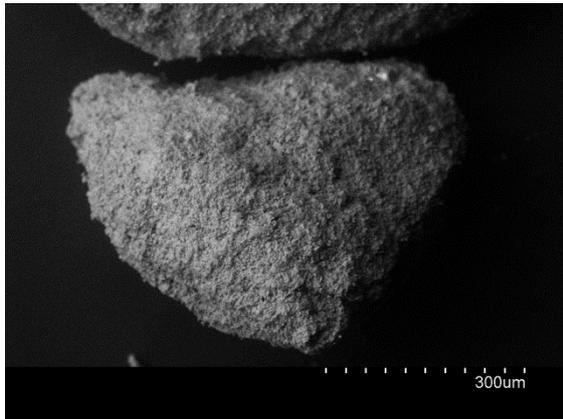


Figura 2.4b. Fotos SEM de la superficie externa de la caliza Horcallana tipo 2 fresca y calciada.

Dolomita fresca



Dolomita semicalcinada



Dolomita calcinada

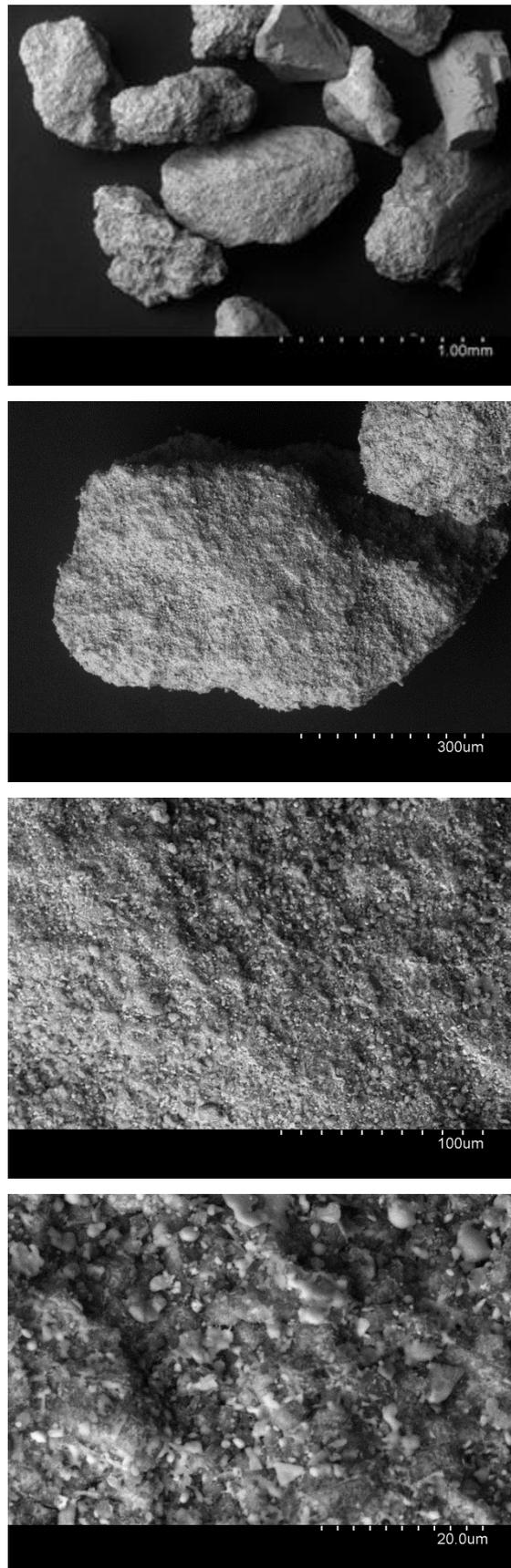


Figura 2.5. Fotos SEM de la superficie externa de la dolomita fresca, semicalcinada y calcinada.

2.2 Análisis termogravimétrico (ATG)

La termogravimetría se basa en la medida de la variación de peso que experimenta en función del tiempo una muestra sólida que reacciona con un gas en una atmósfera gaseosa controlada. Con el análisis termogravimétrico (ATG) se pueden detectar las variaciones de peso de la muestra en función del tiempo a temperatura constante (método isoterma) o con un programa de temperatura variable (método dinámico). La muestra puede ganar o perder peso en función de la reacción analizada. En nuestro caso, el cambio de peso experimentado por la muestra se debe a procesos de calcinación (pérdida de peso) y sulfatación (ganancia de peso) del CaCO_3 .

2.2.1 Equipo experimental: termobalanza

La instalación utilizada para el ATG consiste en un sistema de alimentación de los gases reaccionantes, una termobalanza Setaram TGC-85 y un sistema de recogida de datos. Las Figuras 2.6 y 2.7 muestran el esquema y una fotografía de la instalación.

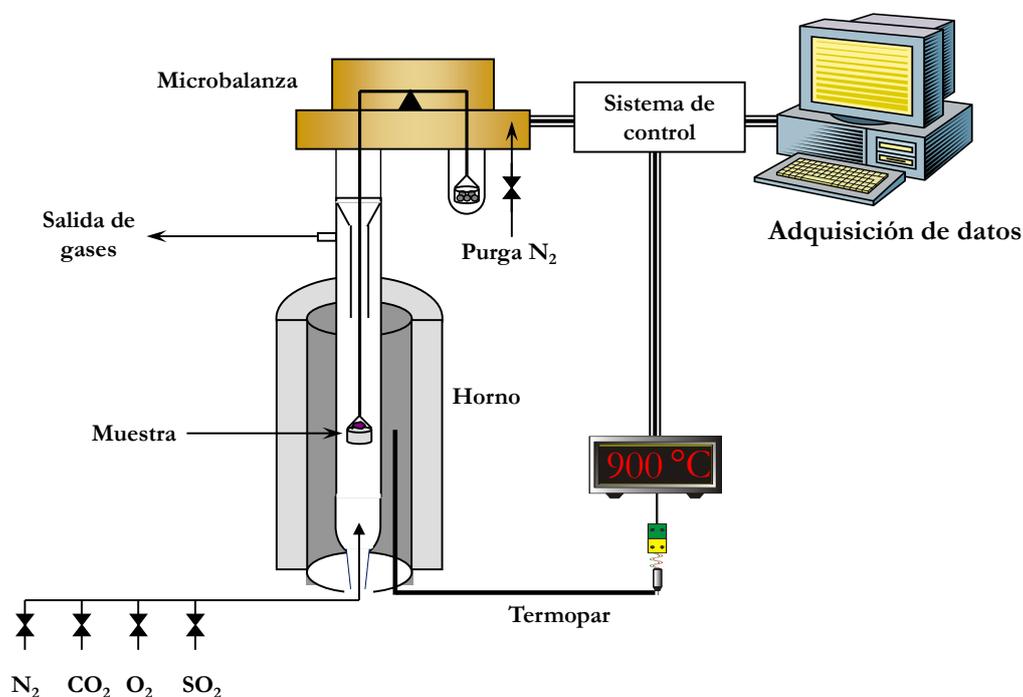


Figura 2.6. Esquema del sistema de análisis termogravimétrico.



Figura 2.7. Termobalanza Setaram TGC-85 y sistema de válvulas y controladores de flujo másico.

La termobalanza a su vez consta de una microbalanza o “cabeza”, de un tubo de reacción y de un horno. En la cabeza se encuentra situada la parte electrónica que controla las variaciones de peso sufridas por la muestra. Esta parte debe estar siempre en atmósfera inerte (N_2) para evitar la posible corrosión de sus componentes con el gas de reacción. El reactor es un tubo de cuarzo de 15 mm de diámetro interno que está situado dentro de un horno capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1000 °C por medio de resistencias eléctricas. Posee un termopar que está conectado a un módulo de control de temperatura, que permite medir y controlar la temperatura del mismo, y por tanto, de la muestra.

La muestra se coloca en una cestilla que queda colgada desde la cabeza y en medio del tubo de reacción. La cestilla utilizada tiene 8 mm de diámetro y 2 mm de altura y está construida con una malla de platino para prevenir su corrosión con los gases de reacción. Para cada experimento, se coloca un peso de muestra en la cestilla y se

introduce rápidamente en el reactor situado dentro del horno y que se encuentra a la temperatura de trabajo y con la composición de los gases deseados.

Los gases de reacción se alimentan por la parte inferior del tubo de reacción mediante válvulas y medidores-controladores de flujo másico que permiten realizar la composición deseada de gases (O_2 , N_2 , CO_2 y SO_2). La termobalanza está conectada a un ordenador que registra continuamente la temperatura y el peso de la muestra a intervalos de tiempo de entre 1 y 300 s.

En la termobalanza se analizaron como afectan diferentes parámetros de operación, como la temperatura, la concentración de determinados gases o el tamaño de partícula del sorbente, a la reacción de sulfatación. Para ello se realizó el análisis de las curvas conversión-tiempo en experimentos de 15 – 25 horas de duración, que corresponden a tiempos de residencia típicos en lechos fluidizados. También se realizaron algunos experimentos de mayor duración (hasta 48 horas) para comprobar la importancia de la actividad residual de los sorbentes en la reacción de sulfatación.

2.2.2 Procedimiento experimental

El análisis realizado con los sorbentes cálcicos consistió en poner en contacto una muestra de sorbente con una corriente de gas de concentración de SO_2 conocida a la temperatura deseada para que tuviera lugar la reacción de sulfatación. Puesto que dependiendo de la temperatura y la presión parcial de CO_2 el sorbente puede calcinar o no, el procedimiento experimental utilizado fue diferente para el caso de condiciones calcinantes que para el caso de condiciones no calcinantes. La Figura 2.8 muestra un ejemplo de los termogramas obtenidos en ambas condiciones.

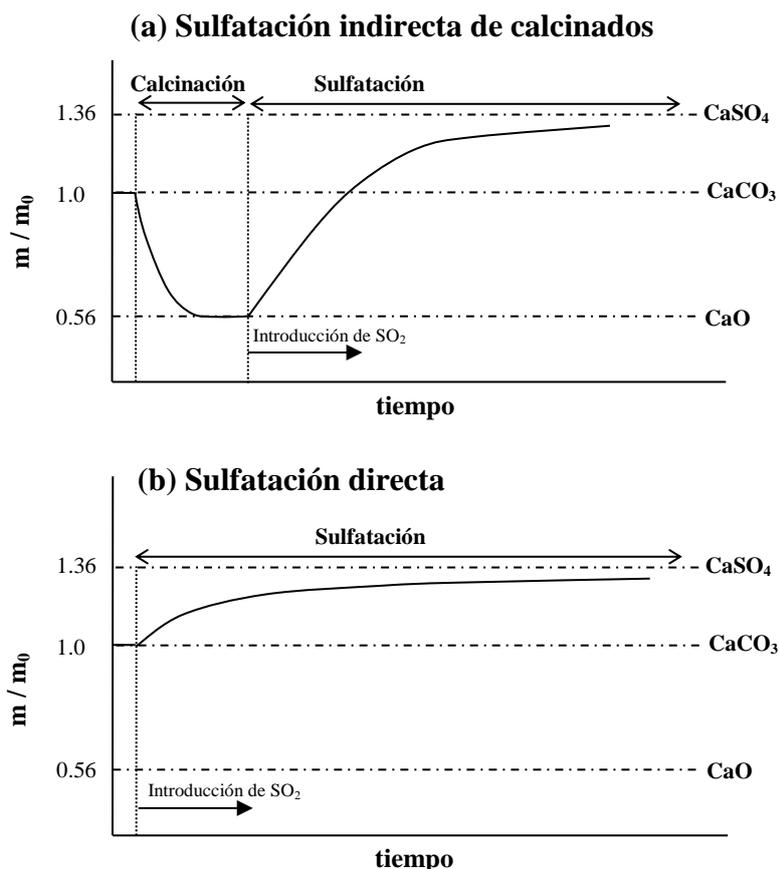


Figura 2.8. Termograma típico a temperatura constante. (a) Sulfatación indirecta; (b) Sulfatación directa.

Condiciones calcinantes: sulfatación de calcinados o indirecta

Durante la operación en condiciones calcinantes en combustores de lecho fluidizado no existe realmente separación entre los procesos de calcinación y sulfatación, lo que en realidad ocurre es que habitualmente la calcinación es mucho más rápida que la sulfatación y por tanto la retención del SO₂ tiene lugar casi totalmente sobre el sorbente ya calcinado. Sin embargo, hay que tener en cuenta que durante la calcinación el sorbente pierde peso y durante la sulfatación gana peso. Por lo tanto, ambos procesos deben realizarse de forma consecutiva para poderse analizar en termobalanza.

Para simular la sulfatación indirecta de los sorbentes de la forma más similar posible a cómo tendría lugar en un lecho fluidizado real, ésta se realizó en dos pasos consecutivos. Primero se realizó la calcinación del sorbente cálcico (CaCO₃ a CaO) y posteriormente la sulfatación del sorbente calcinado (CaO a CaSO₄). Para ello, la

calcinación se llevó a cabo introduciendo rápidamente la muestra en el reactor con la atmósfera de reacción (CO_2/O_2 ó N_2/O_2 , según sean condiciones de oxidación o de combustión con aire) y la temperatura de trabajo deseadas para que el calentamiento de la misma fuera lo más rápido posible. Estas condiciones se mantuvieron hasta que la muestra quedó completamente calcinada, lo cual se observaba cuando la muestra había perdido el peso equivalente al CO_2 (44% en este caso) y ya no experimentaba más pérdida de peso. Finalizada la calcinación, se introdujo la concentración deseada de SO_2 para que tuviese lugar la sulfatación del sorbente calcinado.

En la Figura 2.8 (a) se muestra un termograma típico de un experimento realizado en condiciones calcinantes. Durante la calcinación se observa una pérdida de peso debido al desprendimiento de CO_2 proveniente de la descomposición de la caliza. Tras la total calcinación de la caliza, se introduce el SO_2 e inmediatamente se aprecia un aumento en el peso de la muestra debido a la formación de CaSO_4 por la reacción del CaO con el SO_2 y el O_2 .

La conversión de sulfatación del sorbente se define como la cantidad de CaO que se ha convertido en sulfato de calcio. Esta conversión de sulfatación indirecta ($X_{S,I}$) en función del tiempo de reacción se calculó a partir de la variación de peso registrada en la termobalanza como:

$$X_{S,I}(t) = \frac{W(t) - W_{CaO}}{W_{CaSO_4} - W_{CaO}} \quad (2.1)$$

siendo:

$$W_{CaSO_4} = W_{CaCO_3} \cdot \frac{M_{CaSO_4}}{M_{CaCO_3}} = W_{CaCO_3} \cdot 1.36 \quad (2.2)$$

$$W_{CaO} = W_{CaCO_3} \cdot \frac{M_{CaO}}{M_{CaCO_3}} = W_{CaCO_3} \cdot 0.56 \quad (2.3)$$

$$W_{CaCO_3} = W_{muestra} \cdot (1 - x_{inerte}) \quad (2.4)$$

donde $W(t)$ es el peso de la muestra a cada tiempo, W_{CaO} es el peso inicial de CaO, W_{CaSO_4} es el peso de la muestra suponiendo la total conversión de CaO a CaSO₄, M_i es el peso molecular de cada compuesto, $W_{muestra}$ es el peso de la muestra fresca colocada en la cestilla y x_{inerte} es la fracción de inertes en la muestra.

Condiciones no calcinantes: Sulfatación directa

Para analizar el proceso de sulfatación directa se introdujo rápidamente la muestra en el reactor en la atmósfera de CO₂/O₂ y temperatura deseadas y seguidamente se alimentó el SO₂ en la concentración deseada. En la Figura 2.8 (b) se muestra un termograma típico de un experimento realizado en condiciones no calcinantes. Puede observarse cómo en este caso no hay pérdida inicial de peso al introducir la muestra en el reactor, ya que la muestra no calcina, y tras la alimentación del SO₂ se produce una ganancia de peso debido a la formación de CaSO₄ por la reacción del CaCO₃ con el SO₂ y el O₂.

La conversión de sulfatación directa ($X_{S,D}$) en función del tiempo de reacción se calculó a partir de los datos del ATG con la siguiente ecuación:

$$X_{S,D}(t) = \frac{W(t) - W_{CaCO_3}}{W_{CaSO_4} - W_{CaCO_3}} \quad (2.5)$$

donde $W(t)$ es el peso de la muestra a cada tiempo, W_{CaCO_3} es el peso inicial de CaCO₃ y W_{CaSO_4} es el peso de la muestra suponiendo la total conversión de CaCO₃ a CaSO₄. W_{CaSO_4} y W_{CaCO_3} se calcularon con las ecuaciones (2.2) y (2.4).

En la Figura 2.9 se muestran las condiciones de temperatura y presión parcial de CO₂ bajo las que se han llevado a cabo la mayor parte de los experimentos. Los puntos rojos de la figura corresponden a los experimentos realizados en dos etapas por ser condiciones calcinantes (calcinación + sulfatación de calcinados) y los puntos verdes corresponden a experimentos realizados en una sola etapa por ser condiciones no calcinantes (sulfatación directa). La temperatura de trabajo la determina el eje X de las coordenadas y la concentración de CO₂, el eje Y. El resto de las variables se

mantuvieron constantes y correspondieron a 3000 ppm de SO_2 y tamaño de partícula de sorbente 0.1 – 0.2 mm. Así, se pudo analizar la influencia de la temperatura y de la concentración de CO_2 en la reacción de sulfatación para los diferentes sorbentes cálcicos utilizados.

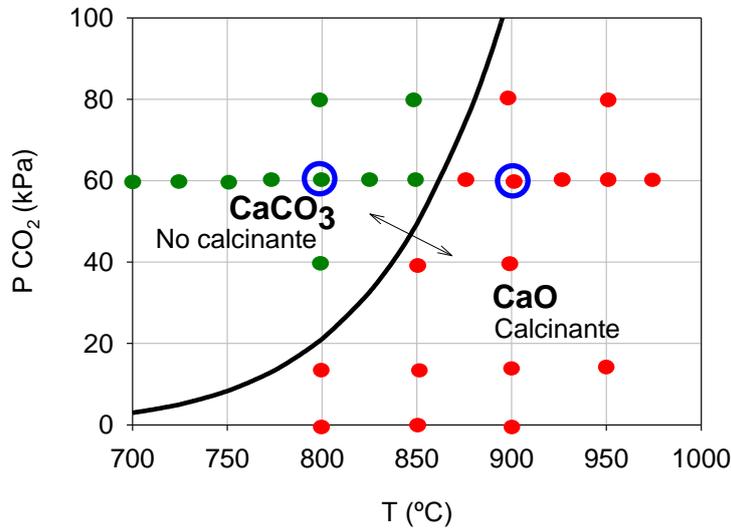


Figura 2.9. Condiciones de temperatura y presión parcial de CO_2 a las que se han llevado a cabo los experimentos de ATG. (O) Caso base de cada condición.

Además, fijando como caso base 900 °C, 60% CO_2 y 20-30% O_2 (resto N_2) en condiciones calcinantes y 800 °C, 60% CO_2 y 20-30% O_2 (resto N_2) en condiciones no calcinantes, se analizó en ambas condiciones el efecto de la concentración de SO_2 con concentraciones entre 500 y 5000 ppm y el efecto del tamaño de partícula del sorbente con cortes entre 0.1 y 0.8 mm. La concentración del 20-30% en O_2 se eligió teniendo en cuenta que cuando la concentración de este gas en el gas de reacción es superior al 5% no influye en el proceso de sulfatación, es decir, tiene un orden de reacción cero (Liu y col., 2001; Hu y col., 2006).

2.2.3 Experimentos preliminares

Para poder determinar la cinética en las reacciones sólido-gas en una termobalanza, ésta debe comportarse como un reactor diferencial respecto al gas, es decir, la conversión del

gas debe ser baja (<10%). Además, deben evitarse los problemas difusionales, tanto de transferencia de materia hacia la masa de partículas como de difusión interparticular. Estos problemas difusionales pueden evitarse aumentando la velocidad del gas en el reactor y disminuyendo la masa de muestra expuesta a la reacción. Ahora bien, hay que tener en cuenta ciertas consideraciones, como que el caudal total de gas reactante introducido al tubo de reacción debe ser pequeño, con objeto de evitar las oscilaciones que se producen en la pesada, limitando por lo tanto la cantidad de muestra que puede utilizarse.

Para evitar problemas difusionales y conseguir condiciones diferenciales la cantidad de muestra puede reducirse pero existe un valor mínimo que debe usarse para que el sistema de recogida de datos sea capaz de detectar las variaciones de peso durante la reacción con un bajo error experimental y que la muestra sea lo más representativa posible. Debido a estos factores, en primer lugar se realizó un estudio variando el caudal de gas y el peso de muestra para fijar la velocidad del gas y el peso de muestra idóneos para la reacción que se deseaba analizar.

Los experimentos se realizaron con los tamaños de partícula más pequeños (0.1 – 0.2 mm) para cada sorbente y a altas temperaturas (950 °C), ya que en estas condiciones aumenta la velocidad de reacción y por lo tanto, mayor será el efecto relativo tanto de la difusión externa como de la difusión interparticular sobre la cinética global. En la Figura 2.10 puede observarse como en el intervalo de velocidades de gas analizadas no se aprecia influencia del caudal de gas sobre las curvas conversión-tiempo y por lo tanto en la velocidad de reacción. En los experimentos posteriores se utilizó el caudal de gas de 10 lN/h correspondiente a una velocidad en el interior del reactor de 7 cm/s a 900 °C. Este caudal se observó que no producía perturbaciones en la medida y se conseguían condiciones diferenciales en todos los casos.

Respecto al peso de muestra se observó, como puede verse en la Figura 2.11, que los efectos difusionales tenían una pequeña influencia en la velocidad de reacción inicial cuando se utilizó un peso de muestra de 30 mg y, por el contrario, el peso de muestra no influía en la velocidad de reacción a 950 °C con pesos de muestra inferiores a 20 mg. En vista de los resultados obtenidos se decidió utilizar 10-15 mg para los tamaños de

partícula menores de 0.5 mm y 20 mg para tamaños de partícula mayores de 0.5 mm, ya que con estos pesos se aumentaba la sensibilidad del sistema de recogida de datos y por lo tanto se disminuía el error experimental.

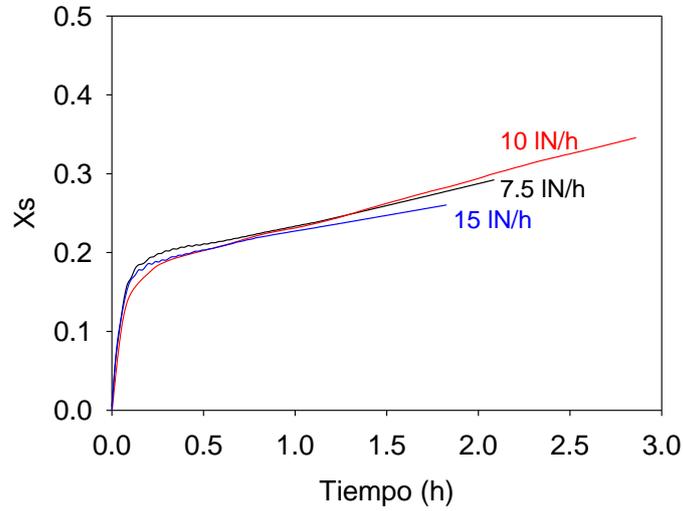


Figura 2.10. Efecto del caudal de gas alimentado en la conversión de sulfatación de la caliza Granicarb.

$T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{muestra}} = 20\text{ mg}$, $d_p = 0.1\text{-}0.2\text{ mm}$.

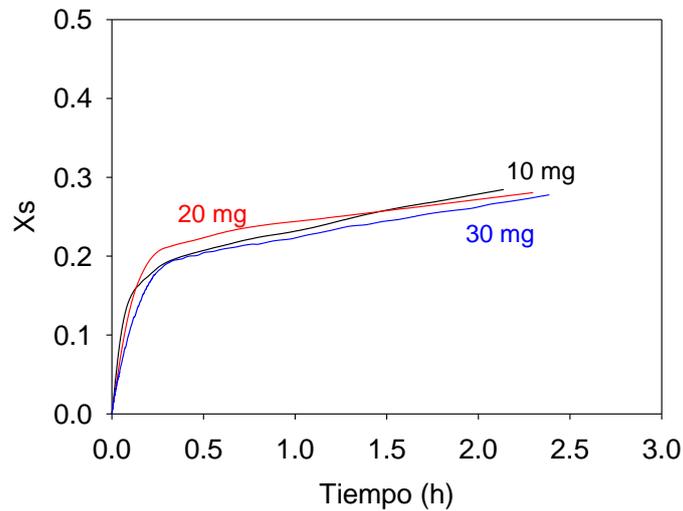


Figura 2.11. Efecto del peso de la muestra en la conversión de sulfatación de la caliza Granicarb.

$T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q = 10\text{ IN/h}$, $d_p = 0.1\text{-}0.2\text{ mm}$.

2.2.4 Resultados en termobalanza

La utilización de los sorbentes cálcicos para la retención del SO_2 en los lechos fluidizados no es completa debido al bloqueo de los poros producido como consecuencia de la formación del CaSO_4 . En las condiciones típicas de operación de los lechos fluidizados, la reacción de sulfatación tiene lugar en la superficie externa de las partículas y en los poros. Como el volumen molar del CaSO_4 ($46 \text{ cm}^3/\text{mol}$) formado durante la sulfatación es mayor que el volumen molar del CaCO_3 ($36.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$) (en sulfatación directa) o del CaO ($16.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$) (en sulfatación indirecta), los poros se saturan, se bloquean y el interior de las partículas permanece prácticamente sin sulfatar (Adánez y col., 2000). El grado de utilización de las partículas depende del tipo de sorbente y de las condiciones de operación. En condiciones típicas de combustión convencional con aire, la conversión de sulfatación puede variar en un rango muy amplio, del 10 al 80% (Dam-Johansen y Østergaard, 1991; Fuertes y col., 1994b; Laursen y col., 2000). Por lo tanto, es muy importante conocer el comportamiento de cada sorbente bajo diferentes condiciones de operación para poder optimizar el proceso de retención de azufre en el combustor. A continuación se muestra el efecto de las principales variables de operación sobre el comportamiento de los sorbentes cálcicos seleccionados.

2.2.4.1 Efecto de la temperatura

Como ya se ha comentado, la temperatura es un factor muy importante en el proceso de sulfatación porque dependiendo de ella y de la concentración de CO_2 la caliza se sulfatará bajo condiciones calcinantes o no calcinantes, afectando en gran medida al grado de sulfatación alcanzado. Además, la temperatura puede influir directamente en las propiedades físicas y estructurales del sorbente cálcico y por lo tanto en el proceso de sulfatación, ya que algunos autores (Illerup y col., 1993; Zevenhoven y col., 1998a y 1998b) han observado que temperaturas elevadas conducen a la sinterización de los sorbentes produciendo una disminución en la capacidad de sulfatación.

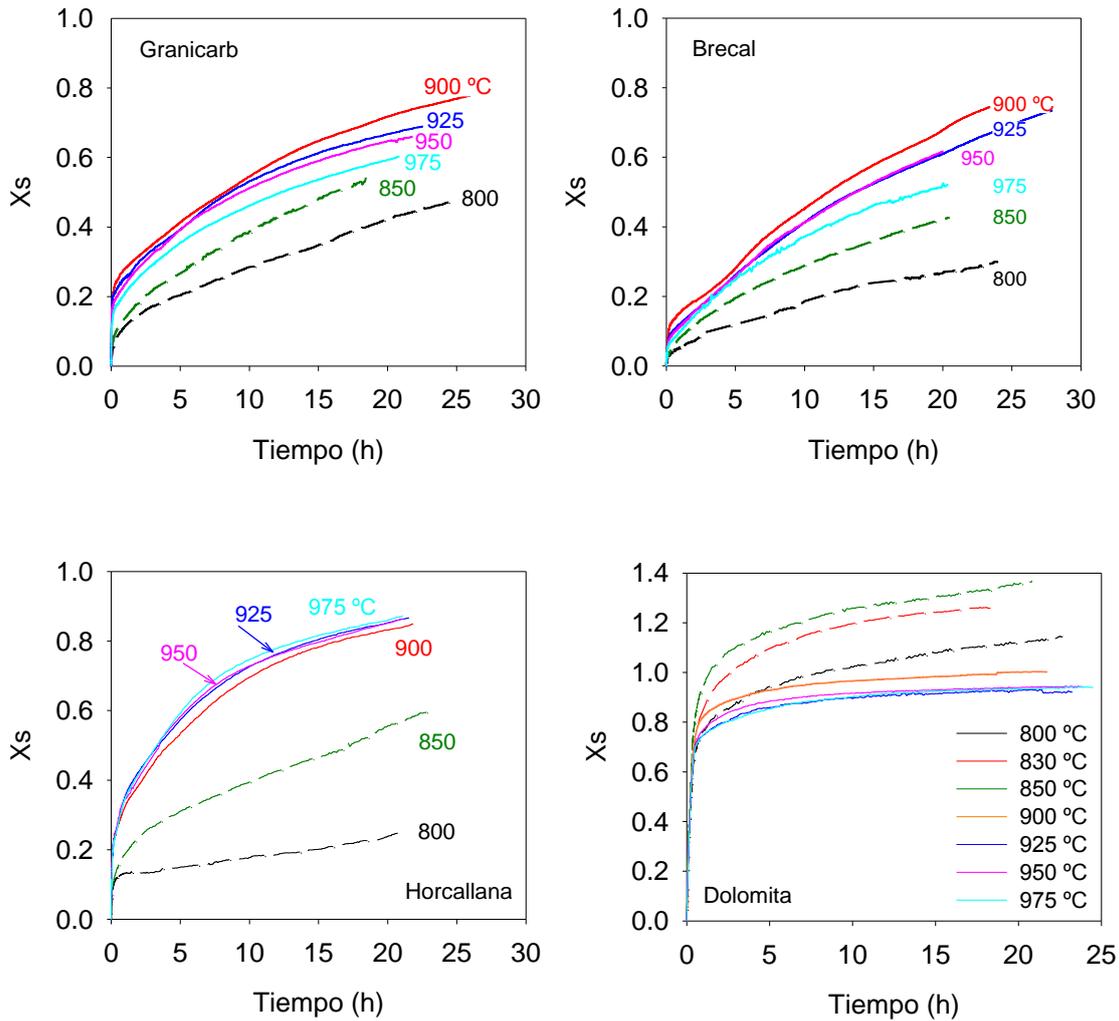


Figura 2.12. Efecto de la temperatura en la conversión de sulfatación de los sorbentes cálcicos. 60% CO_2 , 3000 ppm SO_2 , $d_p = 0.1\text{-}0.2$ mm. Sulfatación indirecta (—) y sulfatación directa (---).

En la Figura 2.12 se muestran las curvas conversión-tiempo obtenidas a diferentes temperaturas entre 800 y 975 °C con los cuatro sorbentes estudiados. Tanto la concentración de CO_2 como la de SO_2 fueron mantenidas constantes a 60% y 3000 ppm respectivamente. El tamaño de partícula elegido fue de 0.1-0.2 mm, tamaño típico de operación en LFC. Como se ha mostrado en la Figura 2.9, con esta concentración de CO_2 , temperaturas menores de 860 °C conducen a la sulfatación directa y temperaturas mayores a la sulfatación indirecta.

Lo primero que se observa en la Figura 2.12 es que las conversiones obtenidas durante la sulfatación indirecta son siempre mayores que las obtenidas durante la sulfatación directa en el caso de las calizas. Sin embargo, con la dolomita se observa lo contrario y además las curvas obtenidas en condiciones no calcinantes (sulfatación directa) dan conversiones mayores de 1, lo cual no tiene sentido si se parte de la base de que el MgSO_4 es inestable a las temperaturas de experimentación y que sólo el CaCO_3 es capaz de retener el SO_2 . Este hecho se analizará con mayor detalle más adelante.

Asimismo puede observarse en la Figura 2.12, que el proceso de sulfatación de los sorbentes cálcicos, especialmente las calizas, a temperaturas y con tamaños de partículas y tiempos de reacción típicos de los lechos fluidizados, se produce en dos etapas, tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes. Este hecho ya ha sido constatado anteriormente por otros autores (Zheng y col., 1982; Fuertes y col., 1994b; Abanades y col., 2000 y 2003; Suyadal y col., 2005; Wang y col., 2010).

En la Figura 2.13 se muestra con más detalle la primera hora de reacción de las tres calizas, donde se aprecian claramente las dos etapas de reacción. La primera etapa de la reacción de sulfatación es rápida y podría estar controlada por la reacción química y/o la difusión del gas a través del sistema poroso de la partícula. Esta etapa termina cuando el sistema poroso de la partícula se bloquea por la formación de la capa de CaSO_4 y se dificulta la entrada del SO_2 a través de los poros hacia el interior de las partículas. Entonces comienza la segunda etapa que es más lenta y estaría controlada por la difusión del gas a través de la capa de producto de CaSO_4 formada. En la Figura 2.14 se muestra esquemáticamente la curva típica observada durante la sulfatación en largos tiempos de reacción.

La conversión de sulfatación alcanzada por las calizas durante la primera etapa de reacción es mayor en la sulfatación indirecta (sulfatación de partículas calcinadas) que en la directa (sulfatación de partículas sin calcinar), debido a que las partículas calcinadas son más reactivas por tener mayor porosidad y superficie específica que las no calcinadas. La mayor porosidad mejora el acceso del gas reactivo (SO_2) y O_2 al interior de la partícula y por lo tanto la conversión de sulfatación alcanzada antes de que los poros se bloqueen es mayor.

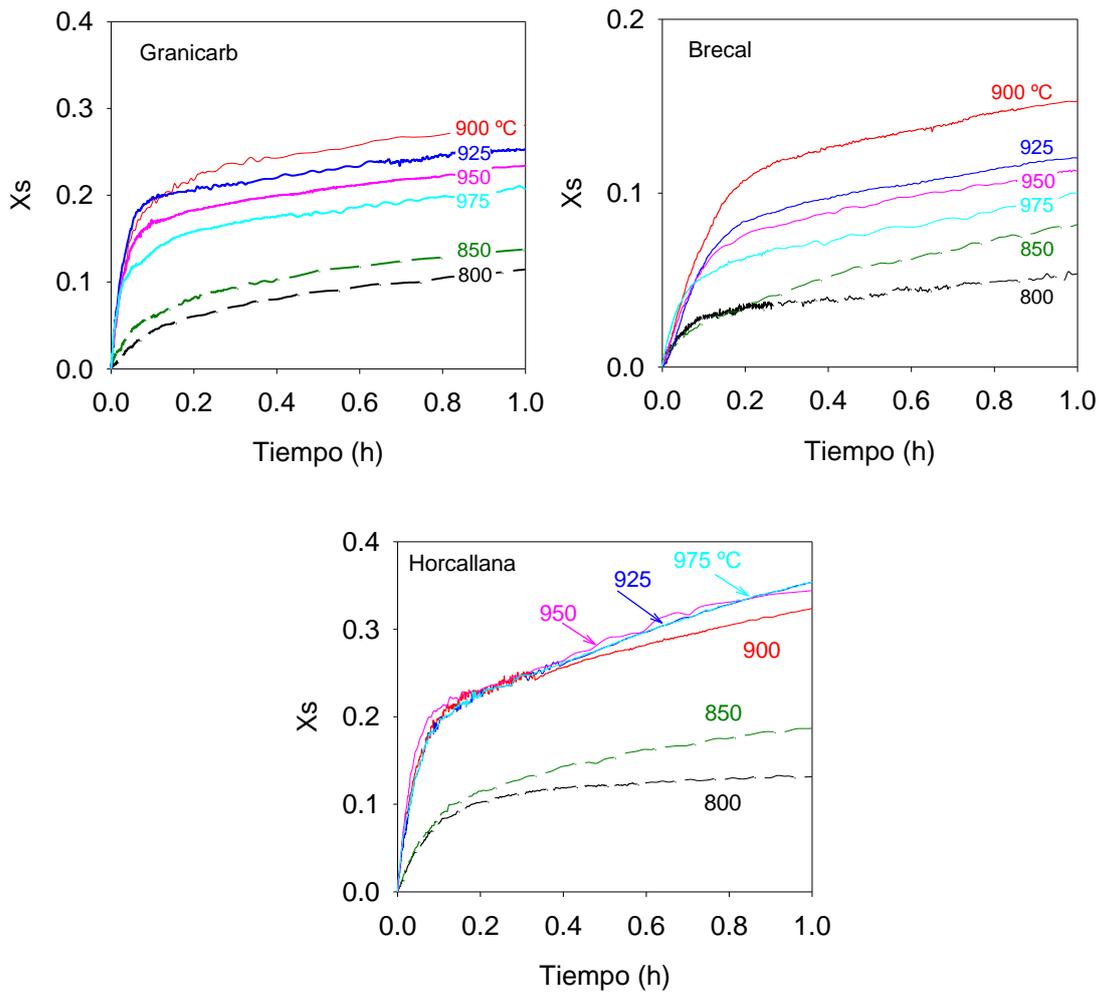


Figura 2.13. Efecto de la temperatura en la conversión de sulfatación de las calizas durante la primera hora de reacción. 60% CO₂, 3000 ppm SO₂, dp= 0.1-0.2 mm. Sulfatación indirecta (—) y sulfatación directa (- - -).

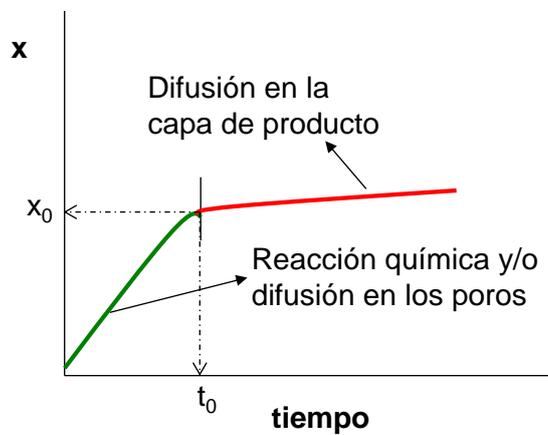


Figura 2.14. Curva típica con las dos etapas de reacción observadas durante la sulfatación de la caliza.

Para analizar la evolución de la estructura externa de las partículas y por consiguiente la evolución de la capa de producto de CaSO_4 , se prepararon muestras de partículas sulfatadas en termobalanza a diferentes tiempos de reacción, que corresponden con los puntos marcados en la gráfica conversión-tiempo de la Figura 2.15, y se estudiaron por SEM. En las Figuras 2.16 y 2.17 se muestran las fotos SEM de la superficie externa de las partículas de caliza Granicarb sulfatadas durante diferentes tiempos de reacción, tanto en condiciones calcinantes (Figura 2.16) como no calcinantes (Figura 2.17).

En las imágenes de la Figura 2.16 podemos observar como la estructura inicialmente porosa de las partículas (Figura 2.16a) se va cerrando durante la primera etapa de reacción (Figura 2.16b) debido al taponamiento de los poros. En la Figura 2.16c se puede ver como la capa de sulfato ya ha taponado completamente los poros externos y ha cubierto completamente la superficie externa de las partículas. Con el aumento del tiempo de reacción (Figuras 2.16d a 2.16f) se observa un crecimiento continuo del tamaño de los granos de CaSO_4 y la formación de estructuras en forma de panal de abeja. Como también han observado Laursen y col. (2000), hay que destacar que haciendo una comparación entre los tamaños de los granos de CaO en la caliza calcinada y el tamaño de los granos de las partículas sulfatadas, se observa claramente un aumento significativo del tamaño de los granos durante la sulfatación. Este aumento no se puede atribuir únicamente al mayor volumen molar del CaSO_4 respecto al CaO , lo cual demuestra que los granos iniciales de CaO aglomeran o coalescen durante el proceso de sulfatación para formar granos de mayor tamaño.

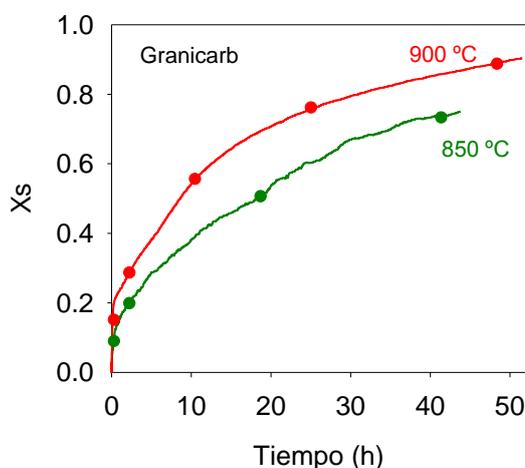


Figura 2.15. Muestras de partículas sulfatadas en termobalanza a diferentes tiempos de reacción y analizadas por (SEM). — condiciones calcinantes, — condiciones no calcinantes.

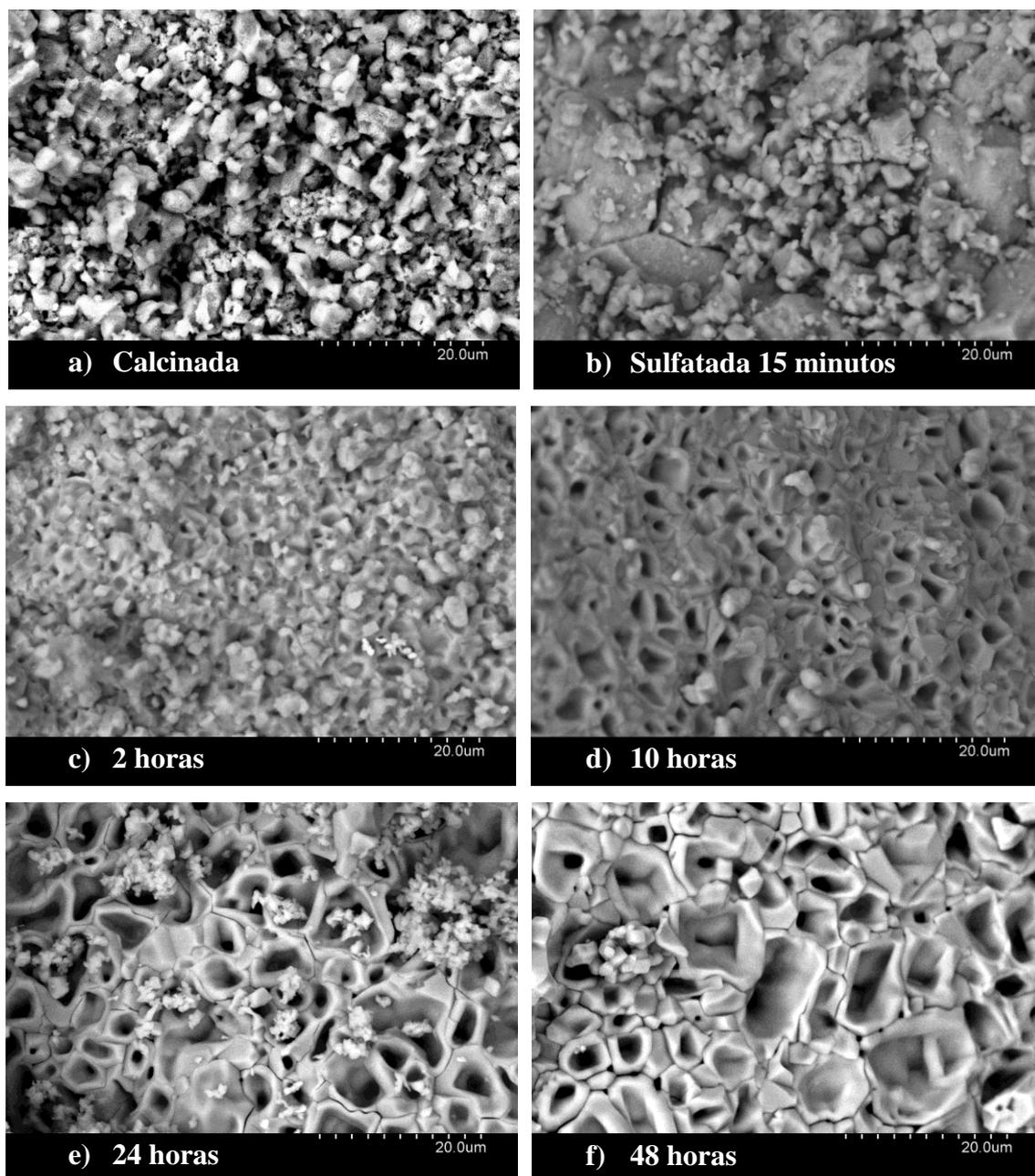


Figura 2.16. Fotos SEM de la superficie externa de la caliza Granicarb durante la sulfatación en condiciones calcinantes y diferentes tiempos de reacción.
900°C, 60% CO₂, 3000 ppm SO₂, dp= 0.1-0.2 mm.

Para el caso de condiciones no calcinantes el mecanismo de la reacción de sulfatación es básicamente el mismo que para condiciones calcinantes, pero teniendo en cuenta que en este caso partimos de partículas muy poco porosas (Figura 2.17a) y la capa de CaSO₄ alrededor de las partículas de la caliza se forma de manera más rápida. Estas observaciones nos confirman el mecanismo de reacción anteriormente supuesto.

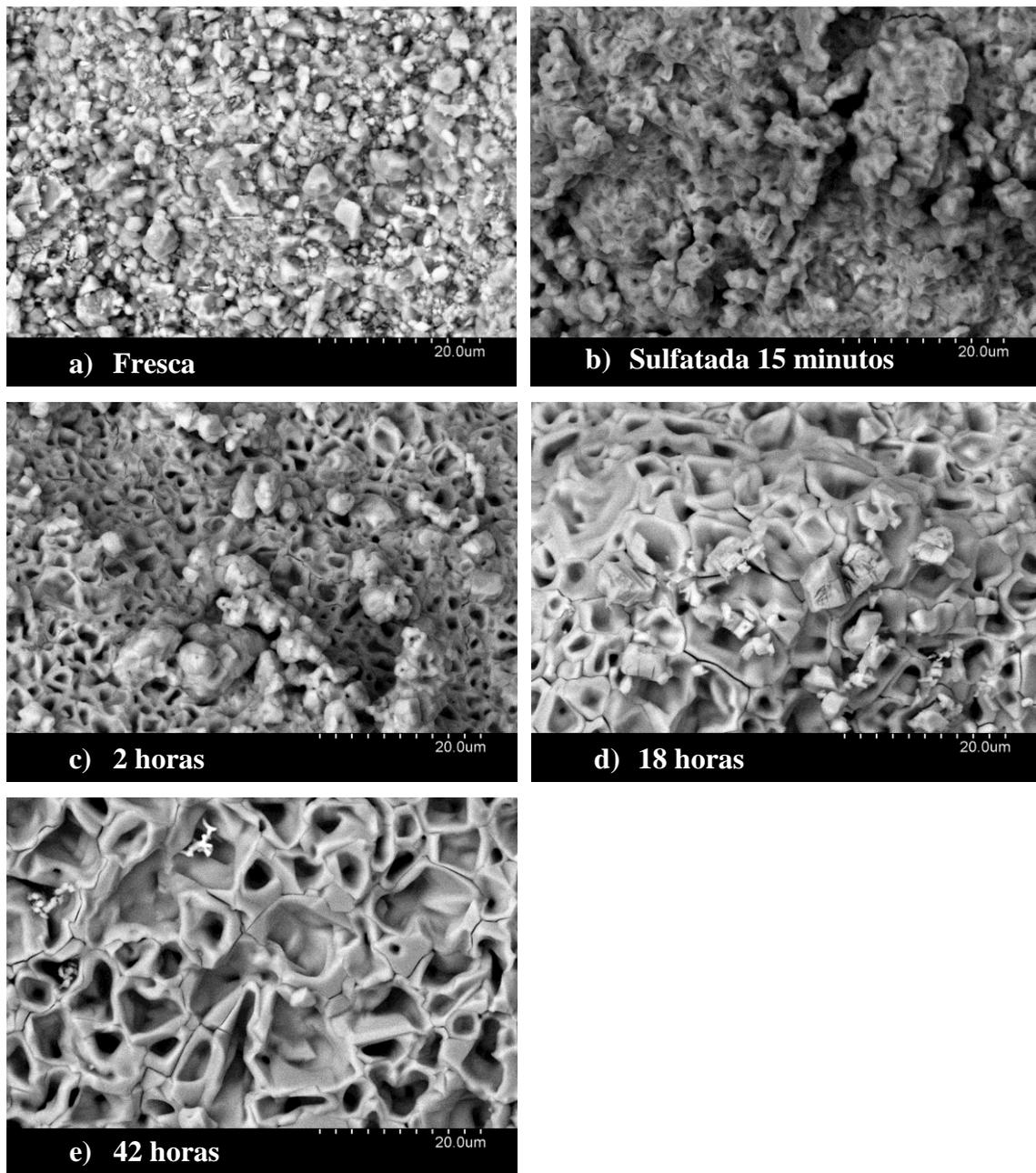


Figura 2.17. Fotos SEM de la superficie externa de la caliza Granicarb durante la sulfatación en condiciones no calcinantes y diferentes tiempos de reacción.

850°C, 80% CO₂, 3000 ppm SO₂, dp= 0.1-0.2 mm.

En las Figuras 2.18 y 2.19 se muestran fotos SEM de la superficie externa de las partículas de las otras calizas estudiadas, Brecal y Horcallana, donde se observa que la evolución de la estructura de la superficie externa de la capa de sulfato ha sido muy similar en las tres calizas.

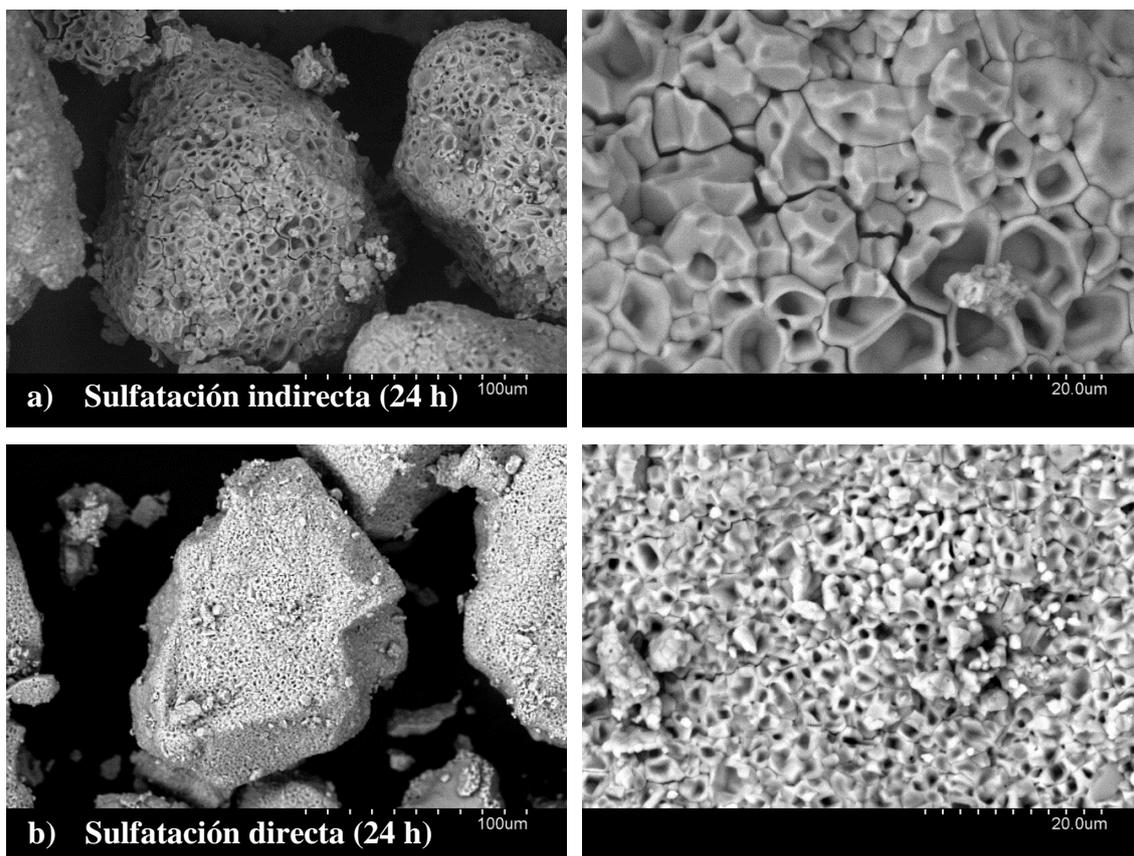


Figura 2.18. Fotos SEM de la superficie externa de la caliza Brecal sulfatada durante 24 horas: 60% CO_2 , 3000 ppm SO_2 y $\text{dp}= 0.1\text{-}0.2$ mm. a) Sulfatación indirecta a 900°C, b) Sulfatación directa a 800°C.

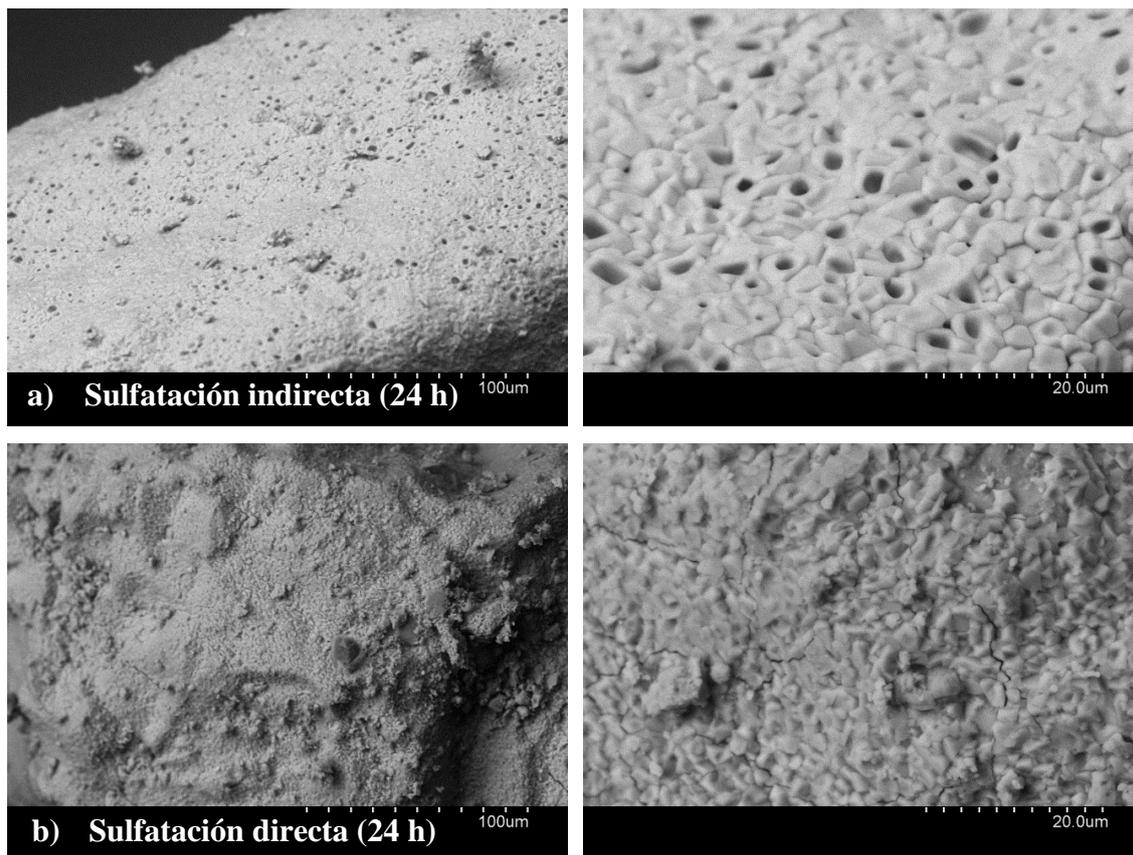


Figura 2.19. Fotos SEM de la superficie externa de la caliza Horcallana sulfatada durante 24 horas: 60% CO₂, 3000 ppm SO₂ y dp= 0.3-0.5 mm. a) Sulfatación indirecta a 900°C, b) Sulfatación directa a 800°C.

También se puede observar en las Figuras 2.12 y 2.13 que el efecto de la temperatura en las calizas es diferente para condiciones calcinantes y no calcinantes. En condiciones no calcinantes la velocidad de reacción, y por tanto la conversión de sulfatación alcanzada, aumenta al aumentar la temperatura; sin embargo, en condiciones calcinantes la velocidad de sulfatación es prácticamente independiente de la temperatura durante la primera etapa de reacción y para tiempos de reacción más largos (mayores de 1 hora) puede ser independiente o incluso disminuir al aumentar la temperatura de reacción según el sorbente. Así, como se muestra en la Figura 2.20, para tiempos de reacción mayores de 1 hora, en el caso de las calizas Granicarb y Breca se puede observar un máximo de la conversión de sulfatación a la temperatura de 900 °C y un ligero descenso a temperaturas mayores. En la caliza Horcallana el máximo de conversión se alcanza a 900 °C y prácticamente no hay diferencia en las conversiones alcanzadas entre 900 y 975 °C, es decir, prácticamente no hay influencia de la temperatura. Sin embargo, con

esta caliza la diferencia entre trabajar bajo sulfatación directa e indirecta es mayor que en las calizas anteriores.

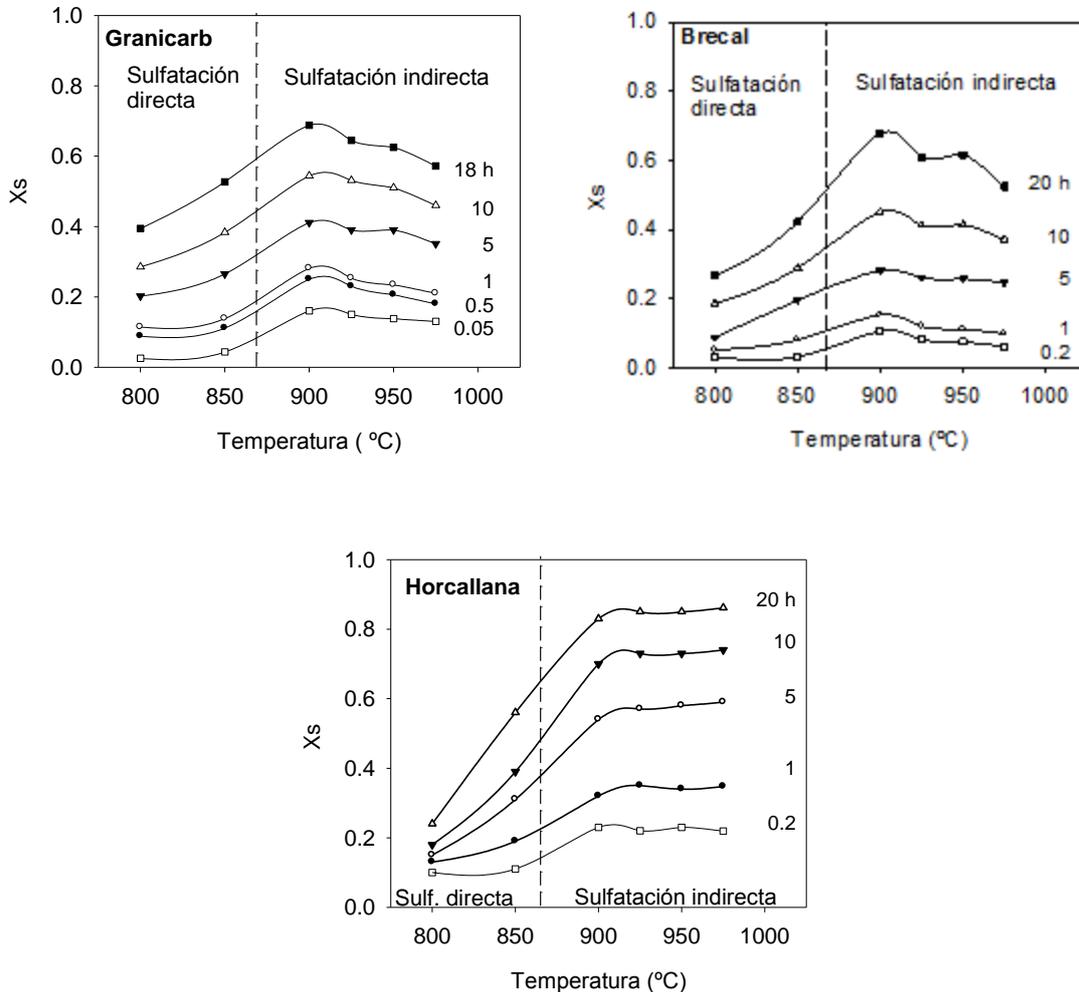


Figura 2.20. Evolución de la conversión de sulfatación del sorbente con la temperatura a diferentes tiempos de reacción para las calizas Granicarb, Breca y Horcallana.

60 % CO_2 , 3000 ppm SO_2 , $d_p = 0.1\text{-}0.2$ mm.

Como acabamos de ver, se han observado dos aspectos relevantes en el proceso de sulfatación de las calizas trabajando en condiciones de sulfatación indirecta. El primero es que la velocidad de la reacción de sulfatación apenas se ve influenciada por la temperatura durante los primeros minutos de reacción, es decir, durante la primera etapa, lo cual significaría que en esta etapa el proceso de sulfatación está controlado por la difusión a través del sistema poroso de la partícula más que por la reacción química. El segundo es que para tiempos de reacción más largos (mayores de 1 hora) la velocidad

de reacción puede permanecer prácticamente constante (caliza Horcallana) o incluso puede disminuir al aumentar la temperatura de reacción (calizas Granicarb y Brecal), lo cual indicaría que las partículas están sufriendo un proceso de sinterización con pérdida de reactividad, ya que en un proceso difusional la velocidad de reacción debería aumentar al aumentar la temperatura.

Para analizar con mayor detalle el primero de los aspectos relevantes, se llevaron a cabo experimentos con la caliza Granicarb a temperaturas inferiores a 900 °C, ya que como es bien conocido la contribución cinética aumenta con respecto a la difusión a través del sistema poroso de la partícula conforme disminuye la temperatura. En estos experimentos, la caliza fue previamente calcinada a 900 °C, con una concentración del 60% CO₂. Tras la calcinación, el CO₂ fue reemplazado por aire para evitar la recarbonatación y la temperatura se bajó a la deseada para cada experimento. La concentración de SO₂ fue 3000 ppm y el tamaño de partícula utilizado fue de 0.1-0.2 mm. Las nuevas curvas conversión-tiempo obtenidas están representadas junto con las anteriores en la Figura 2.21.

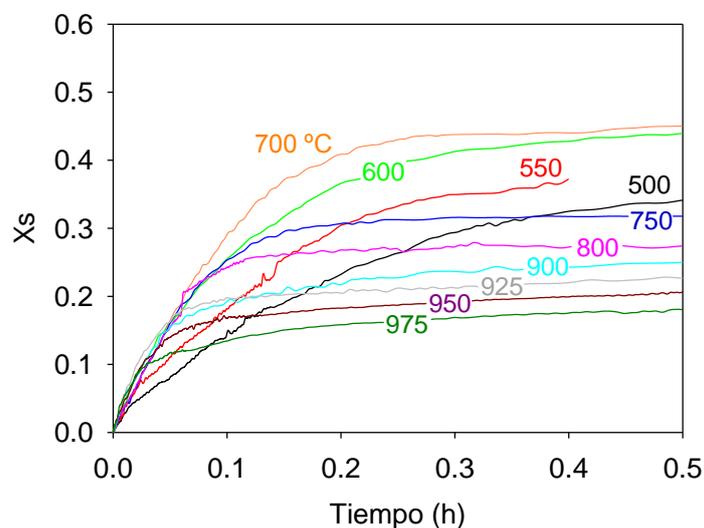


Figura 2.21. Efecto de la temperatura en la primera etapa de la reacción de sulfatación de la caliza Granicarb. 3000 ppm SO₂, dp= 0.1-0.2 mm. Para T ≥ 900 °C, calcinación y sulfatación en 60% CO₂ y a la temperatura indicada. Para T < 900 °C, calcinación a 900 °C en 60% CO₂ y sulfatación en aire a la temperatura de reacción indicada.

En esta figura se observa que la velocidad de la reacción de sulfatación aumenta al aumentar la temperatura hasta llegar a unos 700 °C, lo cual indica que por debajo de esta temperatura la velocidad de reacción está afectada por la temperatura y por lo tanto controlada principalmente por la reacción química. A temperaturas superiores a 700 °C, la velocidad de sulfatación es prácticamente independiente de la temperatura durante los primeros minutos de reacción, lo cual indica que a partir de esta temperatura la velocidad de reacción durante la primera etapa de la sulfatación de las calizas calcinadas está controlada principalmente por la difusión a través del sistema poroso de la partícula. También se observa que la máxima conversión de sulfatación alcanzada durante la primera etapa (antes del control difusional en la capa de producto) disminuye conforme aumenta la temperatura de reacción. Esto es debido a que el SO₂ que difunde hacia el interior de la partícula reacciona con el CaO más rápido a mayor temperatura y por tanto produce antes el bloqueo de los poros, formando una capa de producto de menor espesor.

Basándose en estos resultados se puede concluir que para las temperaturas de operación y los tamaños de partículas típicos de los lechos fluidizados, la reacción de sulfatación de las calizas está controlada por la difusión del SO₂ a través del sistema poroso de la partícula hasta que se produce el bloqueo de los poros. A partir de este punto, la reacción empieza a estar controlada por la difusión a través de la capa de producto formada. La reacción química puede afectar al espesor de la capa de producto donde la reacción de sulfatación tiene lugar. En las calizas Granicarb y Brecal el aumento en la temperatura de reacción reduce el espesor de la capa de producto formada antes de que se bloqueen los poros y por lo tanto hace que el comienzo del control por la difusión a través de la capa de producto se produzca a menores conversiones de la partícula. En la caliza Horcallana este efecto es despreciable debido seguramente a que tiene una distribución de tamaño de poros más amplia.

El segundo aspecto relevante observado fue el no aumento (caliza Horcallana) e incluso la disminución (calizas Granicarb y Brecal) de la velocidad de la reacción de sulfatación al aumentar la temperatura por encima de 900 °C para largos tiempos de reacción, lo cual puede ser debido a la sinterización del sorbente, bien del reactante CaO o bien del producto CaSO₄. Hay que tener en cuenta que la calcinación es un proceso por el que se

forma un sólido poroso con elevada superficie específica. La superficie específica del CaO formada durante la calcinación de la caliza depende de las condiciones de calcinación (Borgwardt y col., 1984; Borgwardt, 1985 y 1989). Para comprobar si la disminución de la velocidad de sulfatación era debida a la sinterización del CaO durante el proceso de calcinación, se realizaron experimentos adicionales calcinando la caliza a diferentes temperaturas (900, 925, 950 y 975 °C), con una concentración de 60% de CO₂ y sulfatando en todos los casos el sorbente calcinado a 900 °C en una atmósfera de 60% de CO₂ y 3000 ppm de SO₂.

En la Figura 2.22 se muestra los resultados obtenidos con la caliza Granicarb durante las primeras horas de la sulfatación, donde debería observarse la influencia de la temperatura de calcinación en caso de sinterizarse el CaO. Puede verse que la reacción de sulfatación apenas se ve afectada por la temperatura de calcinación, lo que significa que la posible sinterización del CaO no afecta a la reacción de sulfatación en el intervalo de temperaturas estudiado. Es decir, similarmente a lo que observó Fenouil y Lynn (1995) en la reacción de sulfuración, aunque se obtengan diferencias en la estructura del sólido calcinado en distintas condiciones de operación, su efecto sobre la sulfatación es pequeño. Según Silcox y col. (1989), estas diferencias en la sulfatación sólo son importantes en escalas de tiempos menores de 1 segundo, por lo que sólo se hacen patentes con partículas pequeñas ($d_p < 90 \mu\text{m}$) y en condiciones de inyección en caldera o en lecho arrastrado.

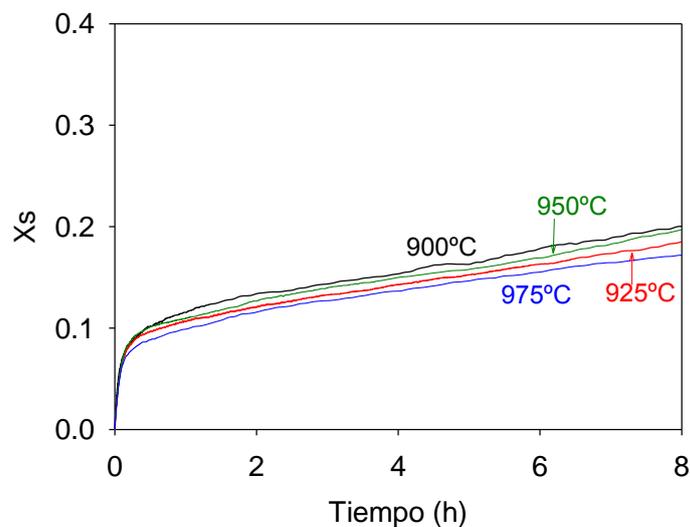


Figura 2.22. Influencia de la temperatura de calcinación durante la reacción de sulfatación de la caliza Granicarb. 60% CO₂, 3000 ppm SO₂, $d_p = 0.4-0.5 \text{ mm}$. Sulfatación a 900 °C.

Para analizar si había sinterización de la capa de producto de CaSO_4 , se cogieron muestras de partículas sulfatadas en termobalanza a diferentes temperaturas y se estudiaron mediante SEM. En la Figura 2.23 se muestran las fotos SEM de la superficie externa de las partículas de la caliza Granicarb sulfatadas a las diferentes temperaturas y que corresponden con los experimentos de la Figura 2.12.

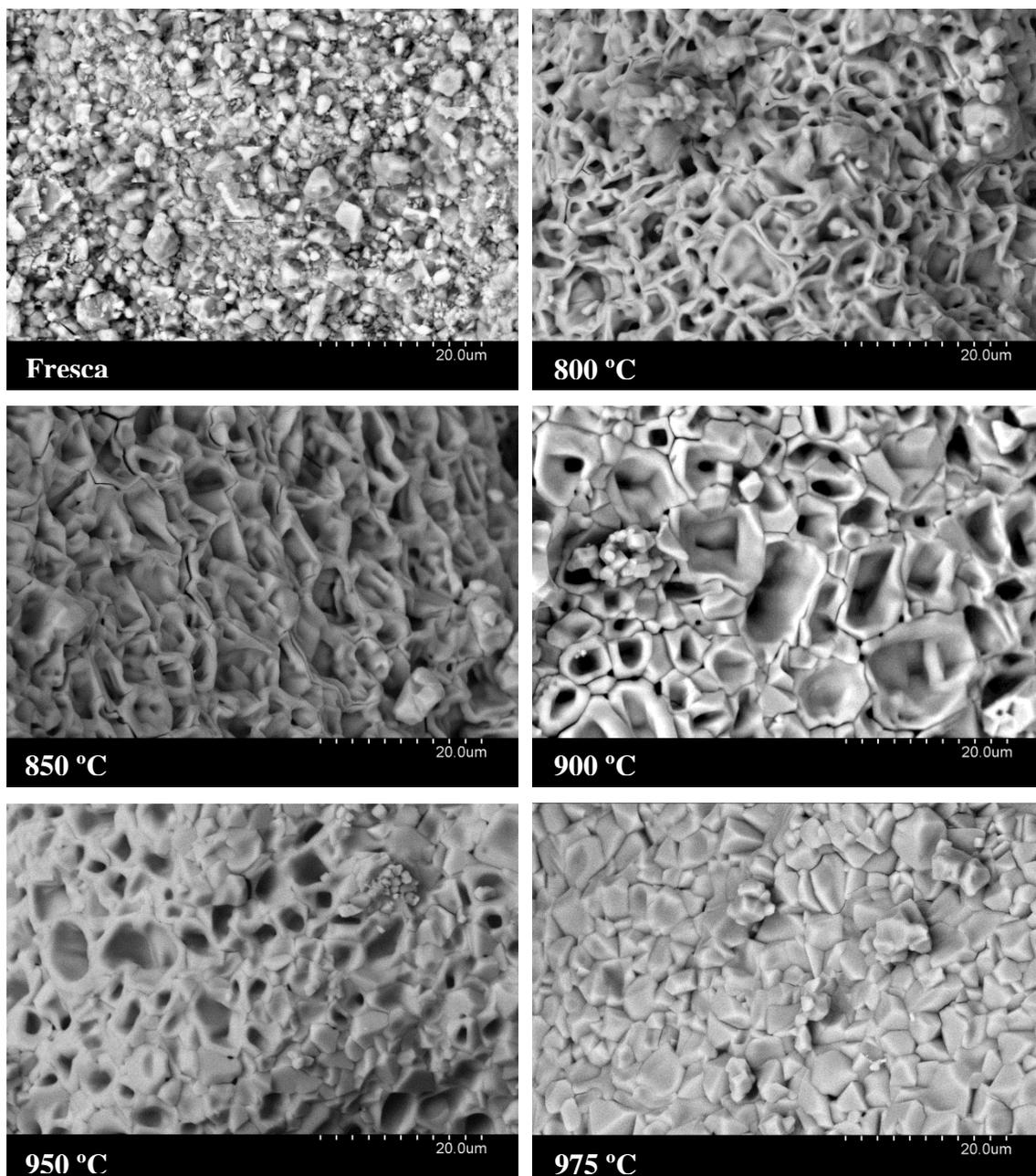


Figura 2.23. Fotos SEM de la capa externa de la caliza Granicarb sin sulfatar (fresca) y sulfatada a diferentes temperaturas durante ~ 24 h. 60% CO_2 , 3000 ppm SO_2 , $d_p = 0.1-0.2$ mm.

Se puede observar que la estructura externa de la capa de CaSO_4 cambia ligeramente con la temperatura al pasar de 900 a 950 °C y de 950 a 975 °C. Se observa que las muestras sulfatadas a temperaturas inferiores a 900 °C forman una capa externa con estructura de granos en panal de abeja y con pequeños poros o micro grietas entre los granos. Las partículas sulfatadas a temperaturas mayores o iguales a 950 °C forman una estructura muy similar a la comentada para menores temperaturas, pero en este caso la cantidad de poros o micro grietas existente entre los granos es menor, es decir, la estructura de cristales de CaSO_4 es ligeramente más compacta, lo que puede dificultar la difusión del gas a través de la capa de producto. Este efecto parece ser el responsable del no aumento e incluso la disminución de la velocidad de sulfatación con el aumento de la temperatura para largos tiempos de reacción y cuando la temperatura supera los 900 °C.

Se ha comentado anteriormente (Figura 2.12) que en el caso de las calizas las conversiones obtenidas en la sulfatación indirecta siempre eran mayores que las obtenidas con la sulfatación directa y que sin embargo con la dolomita se observaba lo contrario y que en condiciones no calcinantes (sulfatación directa) las conversiones obtenidas eran incluso mayores de 1. Habitualmente, es comentado en bibliografía que en las condiciones en las que se produce la retención de SO_2 por medio de los sorbentes cálcicos el MgCO_3 se encuentra siempre calcinado, en forma de MgO , y el sulfato de magnesio (MgSO_4) es inestable a altas temperaturas (Anthony y Granaststein, 2001). Sin embargo, la única posibilidad de obtener conversiones mayores de 1 correspondería a situaciones donde el MgSO_4 fuera estable y por lo tanto el MgO fuera capaz de retener el SO_2 .

Con el fin de comprobar la estabilidad del MgSO_4 , se realizó un estudio termodinámico de la reacción de sulfatación del MgO y se obtuvieron las curvas de equilibrio MgSO_4 - MgO en función de la temperatura y de la concentración de SO_2 , con diferentes concentraciones de oxígeno en la atmósfera de reacción. En la Figura 2.24 se muestran algunos de los resultados obtenidos utilizando el programa de cálculo termodinámico HSC 6.1 (HSC, 2008), que se basa en la minimización de la energía libre de Gibbs de las especies químicas que intervienen en el proceso.

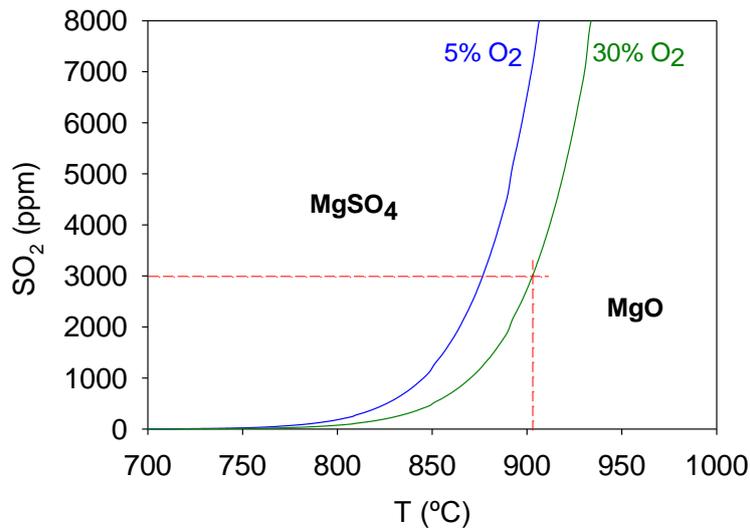


Figura 2.24. Equilibrio termodinámico del MgSO_4 - MgO en función de la temperatura y de las concentraciones de SO_2 y O_2 .

Según el diagrama de equilibrio, el MgSO_4 es estable, es decir, no se descompone a las temperaturas típicas de operación de condiciones no calcinantes para el CaCO_3 cuando la concentración de SO_2 y/o la concentración de O_2 es alta. En las condiciones utilizadas en la termobalanza como caso base, 20-30% de O_2 y 3000 ppm de SO_2 , se requieren temperaturas superiores a 900 °C para que el MgSO_4 se descomponga. Por lo tanto, en los datos mostrados en la Figura 2.12, en condiciones no calcinantes el SO_2 estaría reaccionando, además de con el CaCO_3 , con el MgO para dar MgSO_4 , de ahí que las conversiones sean mayores 1 cuando únicamente se supone como especie reaccionante el CaCO_3 .

Para corroborar los resultados termodinámicos, se realizaron diferentes experimentos en termobalanza. Los primeros se hicieron para analizar la reacción del MgO puro (comercial) con diferentes concentraciones de SO_2 (0, 1000 y 3000 ppm) en rampa de calentamiento (5°C/min) desde temperatura ambiente hasta 950 °C y con una concentración de O_2 del 30 % en volumen (resto N_2). En la Figura 2.25 se muestran los resultados obtenidos. La curva llevada a cabo sin alimentación de SO_2 (0 ppm SO_2) sirve como línea base puesto que no hay reacción de sulfatación. En ella se observa una pequeña disminución del peso de la muestra como consecuencia del aumento del empuje del gas al aumentar la temperatura en el reactor. Cuando se alimenta SO_2 , se

puede observar cómo a partir de aproximadamente 400 °C aumenta el peso de la muestra debido a la formación del MgSO_4 . El aumento de peso continúa hasta alcanzar los 900 °C aproximadamente y posteriormente al aumentar la temperatura dicho peso disminuye debido a la descomposición del MgSO_4 . La curva correspondiente a 3000 ppm de SO_2 se empieza a descomponer alrededor de los 900 °C, mientras que la de 1000 ppm de SO_2 , empieza a descomponerse a temperaturas ligeramente menores, a unos 875 °C, coincidiendo con lo esperado según la curva de equilibrio termodinámico.

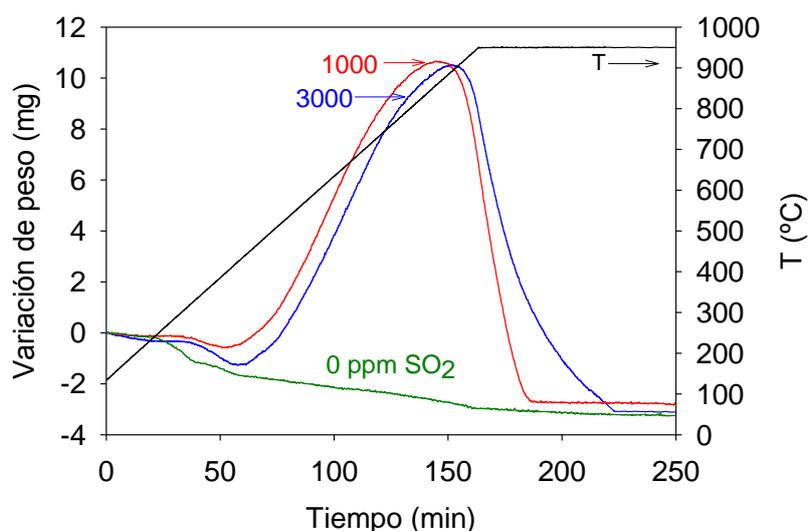


Figura 2.25. Formación y descomposición del MgSO_4 a partir de MgO puro en función de la temperatura de reacción y con diferentes concentraciones de SO_2 .

En otro experimento, se expuso una muestra de MgSO_4 puro (comercial) a diferentes concentraciones decrecientes de SO_2 manteniendo una temperatura constante de 900 °C y una concentración de O_2 del 30%. La Figura 2.26 muestra los resultados obtenidos en el experimento. Se observa que alimentando al reactor 5000 ppm de SO_2 el peso de la muestra de MgSO_4 se mantiene constante puesto que estamos en la zona en la cual la especie estable es el MgSO_4 . Al bajar la concentración de SO_2 a 3000 ppm empieza a haber descomposición del MgSO_4 , aunque es una descomposición lenta. Estas condiciones corresponden a la curva de equilibrio MgO-MgSO_4 . Al bajar la concentración de SO_2 de 3000 a 1000 ppm se sigue descomponiendo sin observarse cambio en la velocidad de reacción. Por el contrario, cuando bajamos la concentración de SO_2 a 500 ppm la descomposición empieza a ser más rápida (mayor pendiente) ya

que nos estamos alejando mucho de la curva de equilibrio termodinámico. Finalmente, al quitar la alimentación de SO_2 , la descomposición se hace aún más rápida.

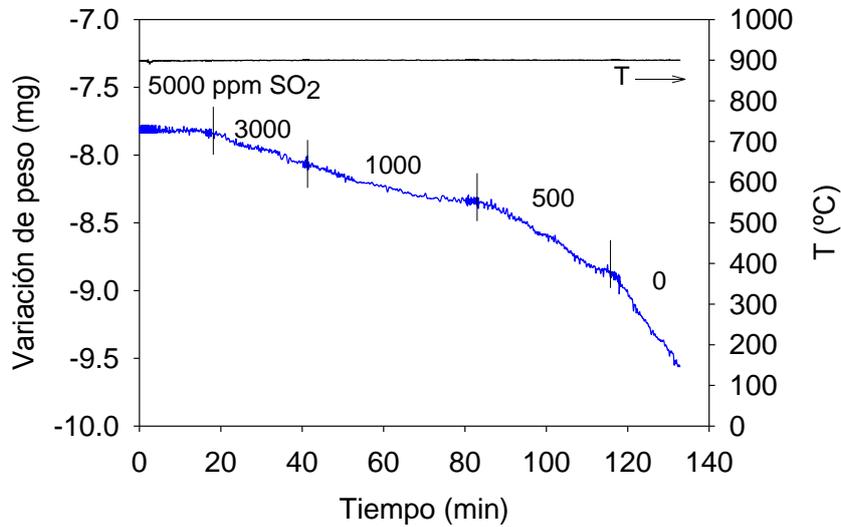


Figura 2.26. Descomposición del MgSO_4 a temperatura constante y diferentes concentraciones de SO_2 .

Con los experimentos realizados y comentados anteriormente queda comprobado que dependiendo de la temperatura y las concentraciones de SO_2 y O_2 presentes en el ambiente de reacción, el MgO de la dolomita puede reaccionar con el SO_2 para dar MgSO_4 . En las condiciones de operación utilizadas en termobalanza (3000 ppm SO_2 y 20-30% O_2) se forma MgSO_4 a temperaturas menores de ~ 900 °C. Sin embargo, en condiciones típicas de operación de los lechos fluidizados, con temperaturas iguales o mayores de 850 °C, concentraciones de O_2 a la salida del reactor en torno al 4% y elevadas desulfuraciones (bajas concentraciones de SO_2) el MgSO_4 es inestable y debería no formarse o descomponerse. Ahora bien, hay que tener en cuenta que en los reactores de lecho fluidizado la concentración de los gases en el lecho es diferente a la concentración de los gases de salida, ya que varían con la altura a lo largo del lecho, es decir, que nos podemos encontrar dentro del lecho zonas en las que las concentraciones de O_2 y/o de SO_2 sean elevadas y por lo tanto pueda producirse la reacción entre el SO_2 y el MgO formando el MgSO_4 . Este sulfato formado podría descomponerse en otras zonas del reactor en las que sea inestable, con lo cual habría una competición entre velocidades de formación y de descomposición y dependiendo de cuales tengan mayor importancia nos podemos encontrar con que exista o no MgSO_4 en los sólidos extraídos

del combustor (con las cenizas). Este hecho puede ser especialmente importante en condiciones de oxidación donde se trabaja con concentraciones de O_2 en la alimentación mayores que en la combustión convencional y por lo tanto, habrá concentraciones de O_2 elevadas en la parte inferior del combustor. Además, las concentraciones de SO_2 también serán mayores debido principalmente a la recirculación de gases al combustor.

En la Figura 2.27 se han representado las conversiones de sulfatación de la dolomita en las condiciones en las que el MgO no ha reaccionado con el SO_2 , ya que como se ha comentado anteriormente éste sería en principio el caso más habitual en los lechos fluidizados. Puede observarse, que igual que ocurría con las calizas, el proceso de sulfatación se produce en dos etapas, una primera muy rápida y otra mucho más lenta. Asimismo, puede observarse que en la dolomita ocurre lo mismo que en la caliza Horcallana donde prácticamente no había diferencia ni en las velocidades de reacción ni en las conversiones alcanzadas entre 900 y 975 °C.

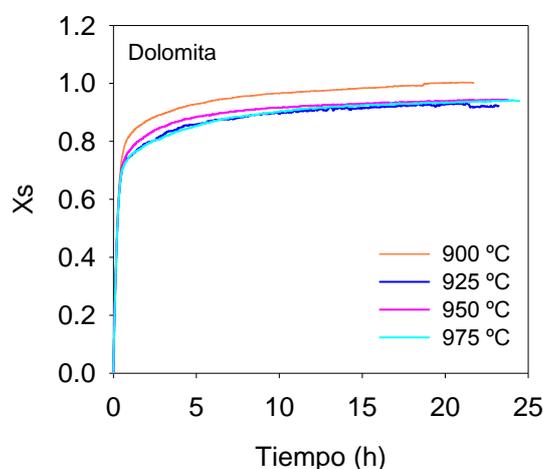


Figura 2.27. Influencia de la temperatura en la conversión de sulfatación de la dolomita en condiciones calcinantes. $dp = 0.1-0.2$ mm, 60 % CO_2 , 3000 ppm SO_2 .

Una diferencia importante que se observa entre la dolomita y las calizas es que la conversión alcanzada durante la primera etapa de reacción es apreciablemente mayor en la dolomita que en las calizas. Esto se puede visualizar en la Figura 2.28, donde se han representado las conversiones de sulfatación de los cuatro sorbentes en las condiciones

calcinantes base (900 °C, 60% CO₂, 3000 ppm SO₂ y dp=0.1-0.2 mm), remarcando las conversiones alcanzadas durante la primera etapa de reacción. Esta diferencia se debe a que aunque la porosidad de la dolomita es similar a la de las calizas, la cantidad de CaO por unidad de volumen de partícula es casi la mitad en la dolomita que en las calizas, por lo tanto los poros de la dolomita no se bloquean hasta que la conversión del CaO (formación de CaSO₄) es muy alta. Este hecho va a hacer que, para unas mismas condiciones de operación, el aprovechamiento del CaO en las dolomitas sea mayor que en las calizas. Ahora bien, hay que tener en cuenta que la dolomita tiene un menor contenido en CaO que las calizas, por lo que aunque el aprovechamiento del CaO sea mayor, la capacidad de retención de SO₂ por unidad de peso de sorbente puede ser menor en las dolomitas que en las calizas.

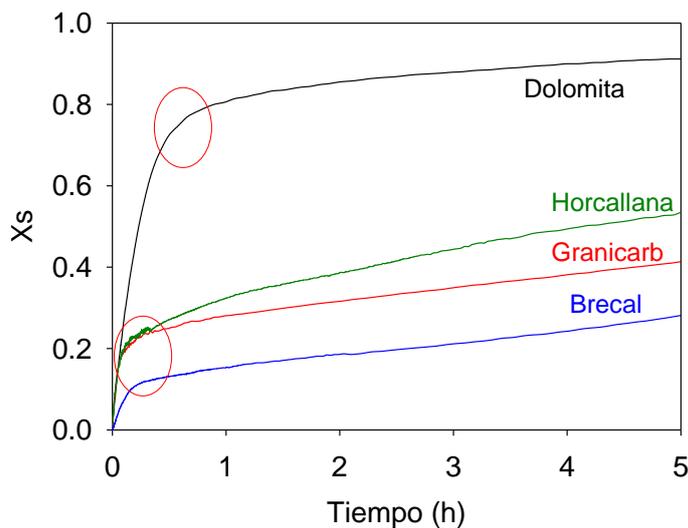


Figura 2.28. Conversiones de sulfatación de los cuatro sorbentes cálcicos en condiciones calcinantes. 900 °C, 60% CO₂, 3000 ppm SO₂, dp= 0.1-0.2 mm.

En la Figura 2.29 se muestran fotos SEM de la superficie externa de las partículas de dolomita. Puede verse como con la dolomita la evolución de la estructura de la capa de sulfato ha sido similar a la de las calizas; sin embargo, debido al menor contenido en calcio por unidad de volumen de partícula, el crecimiento del tamaño de los granos ha sido notablemente menor que en las calizas, no observándose la estructura típica en forma de panal de abeja para largos tiempos de reacción.

Sulfatación directa

Sulfatación indirecta

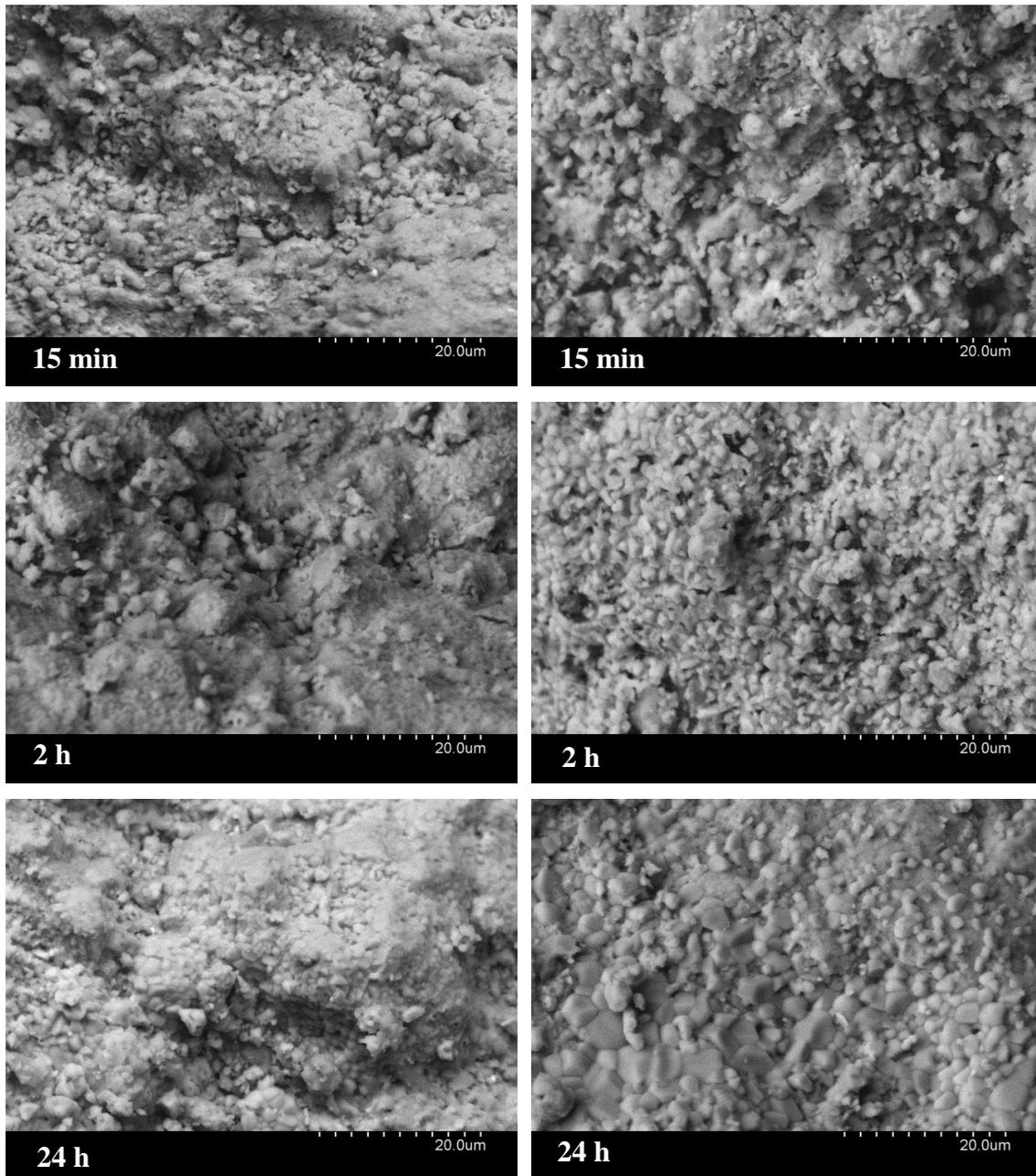


Figura 2.29. Fotos SEM de la superficie externa de la dolomita sulfatada a diferentes tiempos de reacción. 60% CO₂, 3000 ppm SO₂, dp= 0.3-0.5 mm. Sulfatación directa (800°C) y sulfatación indirecta (900 °C).

2.2.4.2 Efecto de la concentración de CO₂

La oxidación está basada en la alimentación al combustor de mezclas O₂ – CO₂ como comburente. Como ya se ha comentado, la concentración de CO₂ es un factor muy a tener en cuenta en el proceso, ya que dependiendo de él y de la temperatura, el sorbente cálcico operará bajo condiciones calcinantes o no calcinantes. Sin embargo, no hay consenso en relación al efecto de la concentración del CO₂ sobre la reacción de sulfatación. Algunos autores, como Hajaligol y col. (1988) y Snow y col. (1988), observaron que para tiempos de reacción de unas 3 horas la sulfatación directa (condiciones no calcinantes) llevaba a conversiones de sulfatación mayores que la sulfatación indirecta (condiciones calcinantes). Sus argumentos para explicar estos resultados se basan en afirmar que la capa de producto formada durante la reacción directa era más porosa que la formada durante la sulfatación indirecta, debido a que el CO₂ liberado durante la sulfatación directa sale de la partícula atravesando la capa de producto y la hace más porosa. Sin embargo, Hu y col. (2006) han cuestionado esta explicación, ya que la sulfatación directa consume 1.5 moles de reactante gaseoso por cada mol de CO₂ liberado. Por lo tanto, el flujo de salida de CO₂ debería ser por difusión y es muy dudoso que este flujo difusional pueda ser responsable del aumento de porosidad. Además, otros autores (Ulerich y col., 1980; Tullin y col., 1993; Hu y col., 2007) han encontrado que una presión parcial de CO₂ alta reduce significativamente la velocidad de la reacción de sulfatación directa bajo ciertas condiciones de operación.

Para analizar el efecto de la concentración de CO₂ en el proceso de sulfatación se han llevado a cabo experimentos con diferentes concentraciones en el intervalo del 15 al 80% de CO₂ en volumen. La concentración de SO₂ se mantuvo constante a 3000 ppm y el tamaño de partícula utilizado fue de 0.1-0.2 mm.

La Figura 2.30 muestra las conversiones de sulfatación obtenidas con los cuatro sorbentes, a dos temperaturas, 800 y 900 °C, y a diferentes concentraciones de CO₂. A 900 °C tiene siempre lugar la sulfatación indirecta del CaO y a 800 °C, y con las concentraciones de CO₂ utilizadas, tiene lugar la sulfatación directa del CaCO₃. Puede observarse como existen claras diferencias en las conversiones de sulfatación alcanzadas

por las calizas bajo condiciones calcinantes y no calcinantes, siendo mucho mayores las obtenidas en condiciones calcinantes, es decir, cuando la sulfatación es indirecta. Sin embargo, a pesar de estas diferencias, para unas condiciones de operación determinadas y una temperatura dada, la presión parcial de CO_2 apenas afecta al proceso de sulfatación de las calizas. Snow y col. (1988) encontraron resultados similares utilizando tamaños de partículas mucho más pequeños, menores de $50 \mu\text{m}$.

Con la dolomita, debido a que a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ con las condiciones de operación utilizadas reacciona el MgO , las conversiones de sulfatación fueron algo mayores en condiciones no calcinantes ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) que en calcinantes ($900 \text{ }^\circ\text{C}$).

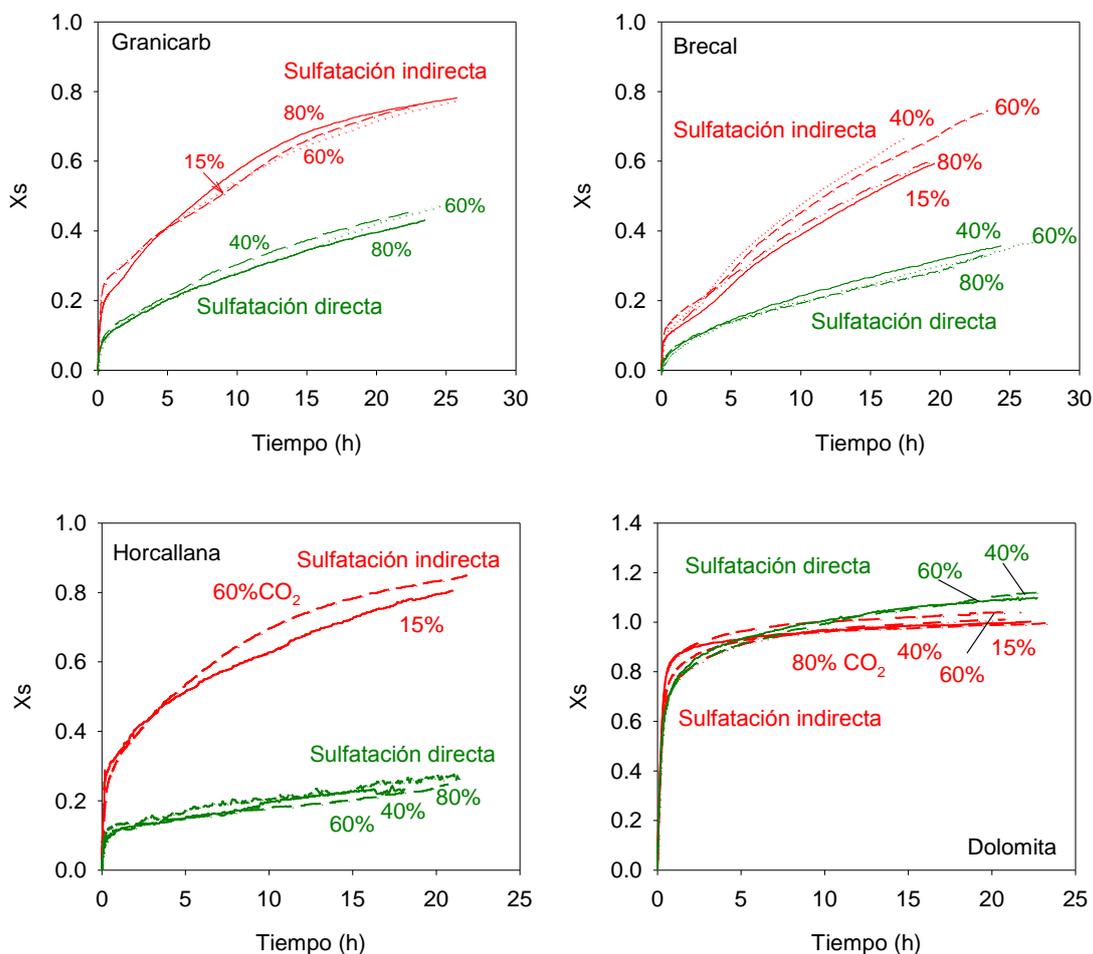


Figura 2.30. Influencia de la concentración de CO_2 sobre la conversión de sulfatación de los diferentes sorbentes durante la sulfatación indirecta ($900 \text{ }^\circ\text{C}$) y la sulfatación directa ($800 \text{ }^\circ\text{C}$).

Las diferencias observadas en las conversiones alcanzadas por las calizas en la sulfatación directa y en la indirecta podrían atribuirse a la diferencia de la temperatura de trabajo, 800 y 900 °C, en lugar de al cambio de condiciones, calcinantes o no calcinantes. Por ello, con el fin de clarificar mejor el efecto del CO₂, se realizaron otros experimentos con diferentes concentraciones de CO₂ pero a la misma temperatura, 850 °C. A esta temperatura, es posible encontrar un rango relativamente amplio de concentraciones de CO₂ en las que se opera bajo condiciones calcinantes y también bajo condiciones no calcinantes.

En la Figura 2.31 se muestran las curvas conversión-tiempo obtenidas con la caliza Granicarb a 850 °C y diferentes concentraciones de CO₂. Las concentraciones de CO₂ bajas (15 y 40%) dan lugar a la sulfatación indirecta y las concentraciones altas (60 y 80%) a la sulfatación directa. Algunos de estos experimentos realizados fueron de muy larga duración (mayor de 40 h) para analizar si la conversión de sulfatación a tiempos de reacción muy largos es o no mayor en la sulfatación directa que en la indirecta, como sugieren algunos autores (Hajaligol y col., 1988; Snow y col., 1988).

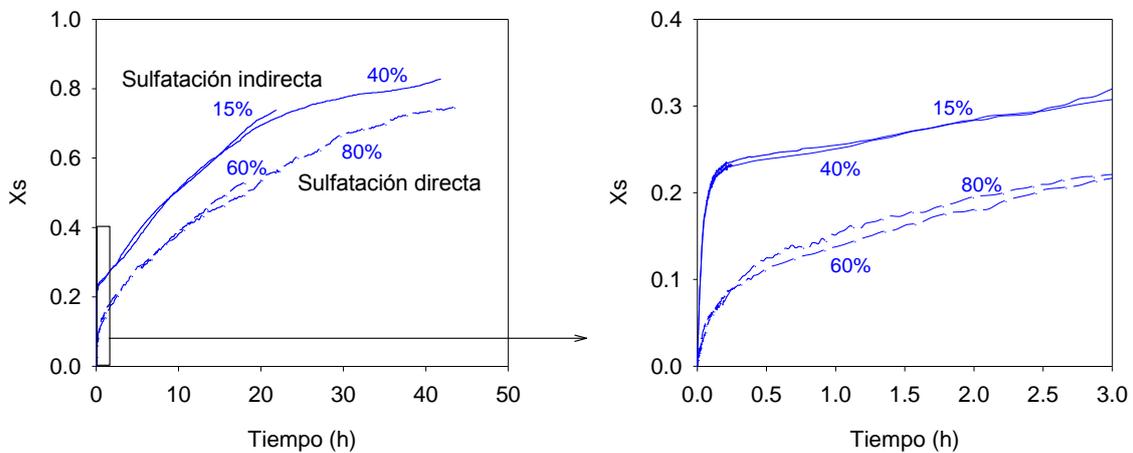


Figura 2.31. Influencia del CO₂ en la caliza Granicarb a 850 °C, 3000 ppm SO₂ y $d_p=0.1-0.2$ mm.
Sulfatación indirecta (—) y sulfatación directa (- - -).

Como puede verse en la Figura 2.31, para la misma temperatura de operación, la conversión de sulfatación alcanzada por las calizas es siempre mayor en condiciones de sulfatación indirecta que en directa, incluso para tiempos de reacción mayores de 40 horas. Esto es debido a la mayor porosidad de las partículas de caliza en condiciones

calcinantes que permite alcanzar una mayor conversión inicial durante la primera etapa de la reacción (ver zoom de la Figura 2.31) y que no se compensa con el posible aumento de la velocidad de reacción durante la segunda etapa. Sin embargo, podemos ver que la presión parcial de CO_2 no afecta a la velocidad de sulfatación para una condición dada (sulfatación directa o indirecta).

Resultados muy similares a los observados con la caliza Granicarb se obtuvieron también con las otras dos calizas estudiadas, Breca y Horcallana, como se muestra en la Figura 2.32.

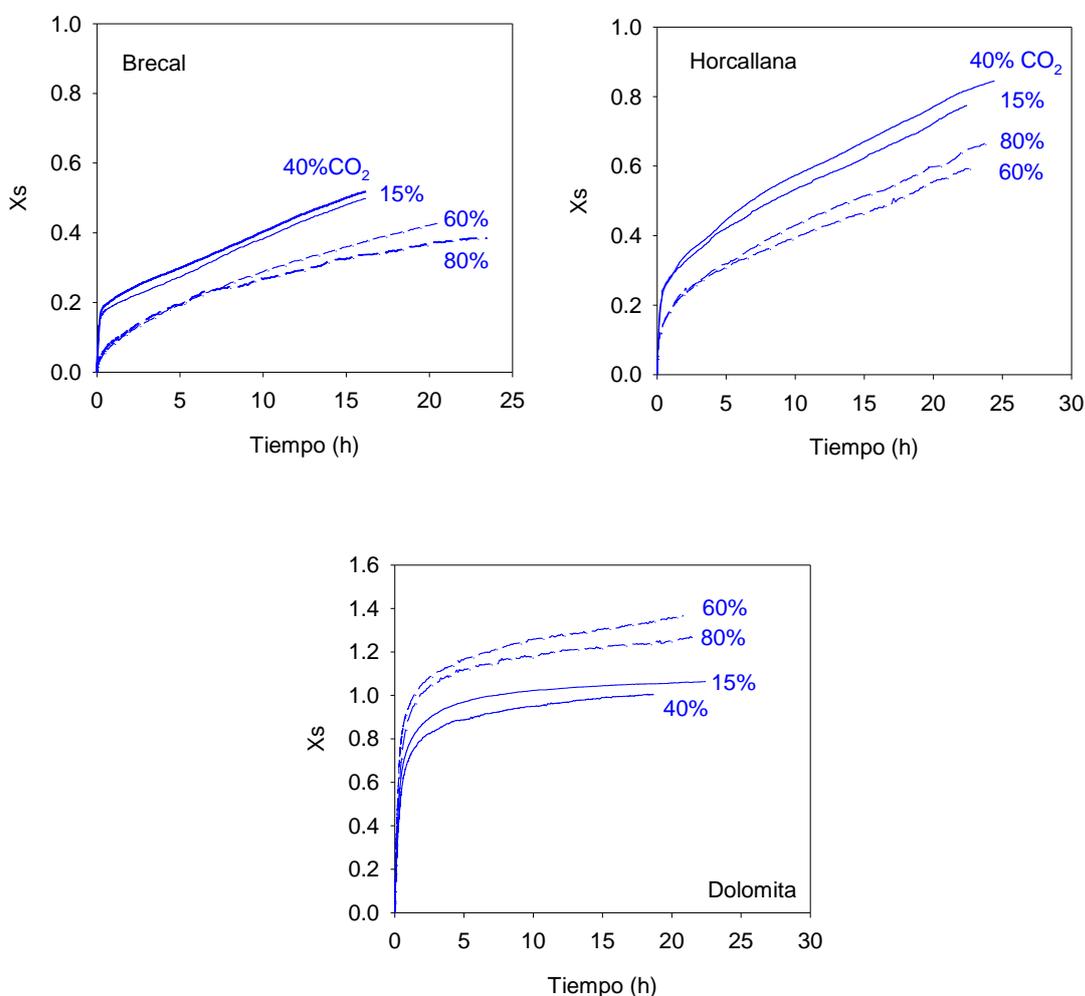


Figura 2.32. Influencia del CO_2 en la sulfatación de las calizas Breca, Horcallana y dolomita. 850 °C, 3000 ppm SO_2 , $d_p=0.1-0.2$ mm. Sulfatación indirecta (—) y sulfatación directa (- - -).

Por lo tanto, puede concluirse que el mayor efecto que produce el incremento de la concentración de CO_2 en el gas de reacción sobre el proceso de sulfatación de las calizas es el desplazamiento de la descomposición del CaCO_3 (su calcinación) a mayores temperaturas. Ahora bien, una vez definidas condiciones calcinantes o no calcinantes la concentración de CO_2 en el gas de reacción no afecta al proceso de sulfatación.

En el caso de la dolomita, el efecto de la concentración de CO_2 es el mismo que para las calizas, solo que las curvas obtenidas en condiciones no calcinantes dan conversiones mayores de 1 (ver Figura 2.32) puesto que, como ya se ha comentado, en estas condiciones el MgO también retiene SO_2 .

Para analizar el efecto de la presión parcial de CO_2 sobre la capa de CaSO_4 formada alrededor de las partículas durante la sulfatación de los sorbentes se realizaron fotografías SEM de la superficie externa de las partículas de la caliza Granicarb sulfatadas a $850\text{ }^\circ\text{C}$ con diferentes concentraciones de CO_2 : 15, 40, 65 y 80%. Como ya se ha comentado, bajo las concentraciones más bajas de CO_2 (15 y 40%) tiene lugar la sulfatación indirecta y bajo las más altas (65 y 80% de CO_2) la sulfatación directa. En las Figuras 2.33 y 2.34 se muestran las fotografías obtenidas.

Como se puede apreciar en las fotos SEM, la superficie externa de las partículas no se ve afectada por la concentración de CO_2 en unas condiciones de operación dadas, ya sean calcinantes (Figura 2.33) o no calcinantes (Figura 2.34), ya que presentan una estructura muy parecida. Además, tampoco se observan diferencias en la superficie externa de las partículas entre las obtenidas bajo condiciones calcinantes y las obtenidas bajo condiciones no calcinantes. Es decir, que la única diferencia entre ambas condiciones es el espesor de la capa de producto (CaSO_4) formada que, como ya se explicó en el apartado 2.2.4.1, es mayor en condiciones calcinantes.

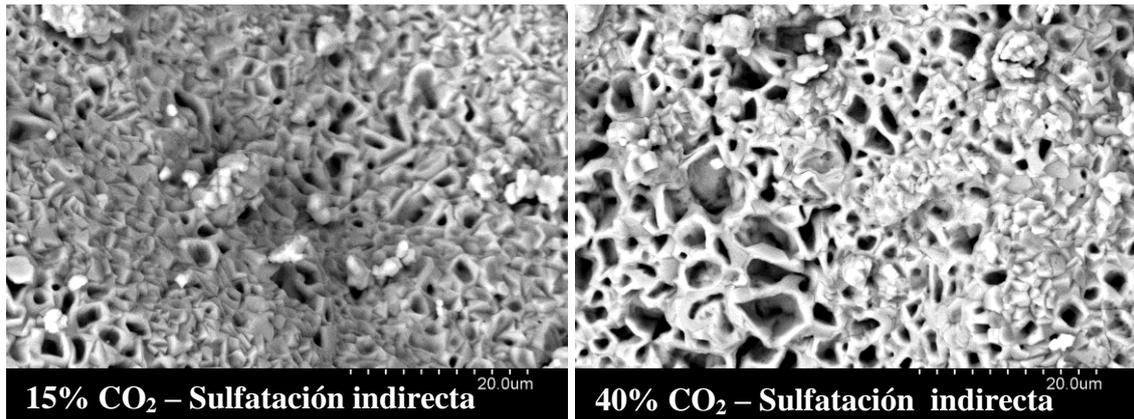


Figura 2.33. Fotos SEM de la superficie externa de la caliza Granicarb sulfatada ~ 24 horas con diferentes concentraciones de CO_2 en condiciones calcinantes. $850\text{ }^\circ\text{C}$, 3000 ppm SO_2 , $dp= 0.1\text{-}0.2\text{ mm}$.

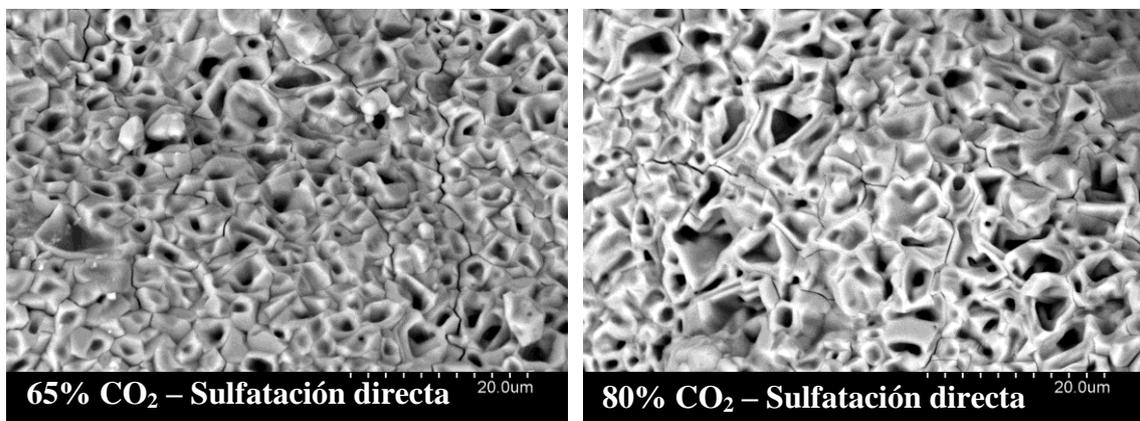


Figura 2.34. Fotos SEM de la superficie externa de la caliza Granicarb sulfatada ~24 horas con diferentes concentraciones de CO_2 en condiciones no calcinantes. $850\text{ }^\circ\text{C}$, 3000 ppm SO_2 , $dp= 0.1\text{-}0.2\text{ mm}$.

2.2.4.3 Efecto del tamaño de partícula

El tamaño de partícula del sorbente es un parámetro muy importante durante su sulfatación ya que debido al bloqueo de los poros por la formación de sulfato de calcio se produce un descenso en la velocidad de reacción de sulfatación y se dificulta la entrada del SO_2 a la parte interna de la partícula, quedándose el interior o núcleo de ésta prácticamente sin sulfatar. Por lo tanto, cuanto mayor es el tamaño de partícula más proporción de ella queda sin sulfatar y como resultado la conversión de sulfatación disminuye al aumentar el tamaño de partícula.

En este trabajo el análisis del efecto del tamaño de partícula del sorbente en la conversión de sulfatación se ha llevado a cabo con los cuatro sorbentes (Granicarb, Breca, Horcallana y dolomita), tanto en condiciones de sulfatación indirecta (900°C) como directa (800-850 °C). Las concentraciones de CO_2 y SO_2 fueron 60-80% y 3000 ppm respectivamente, y el diámetro de partícula se estudió en el intervalo de 0.1-0.8 mm. Los resultados obtenidos con los cuatro sorbentes durante la sulfatación directa e indirecta se muestran en las Figuras 2.35 a 2.38.

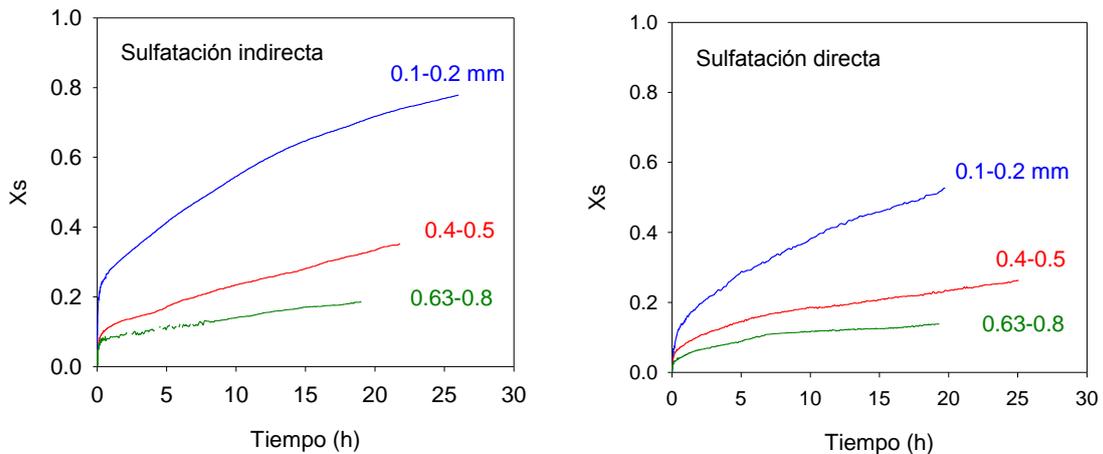


Figura 2.35. Influencia del tamaño de partícula en la conversión de sulfatación de la caliza Granicarb. 3000 ppm SO_2 . Sulfatación indirecta (900 °C, 60% vol. CO_2), y sulfatación directa (850 °C, 80% CO_2).

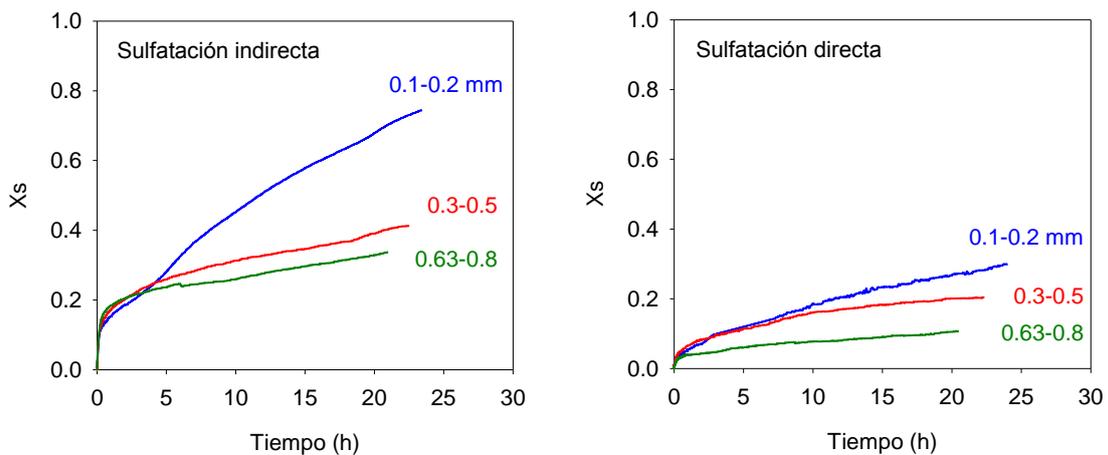


Figura 2.36. Influencia del tamaño de partícula en la conversión de sulfatación de la caliza Breca. 3000 ppm SO_2 , 60% CO_2 . Sulfatación indirecta (900 °C) y sulfatación directa (800 °C).

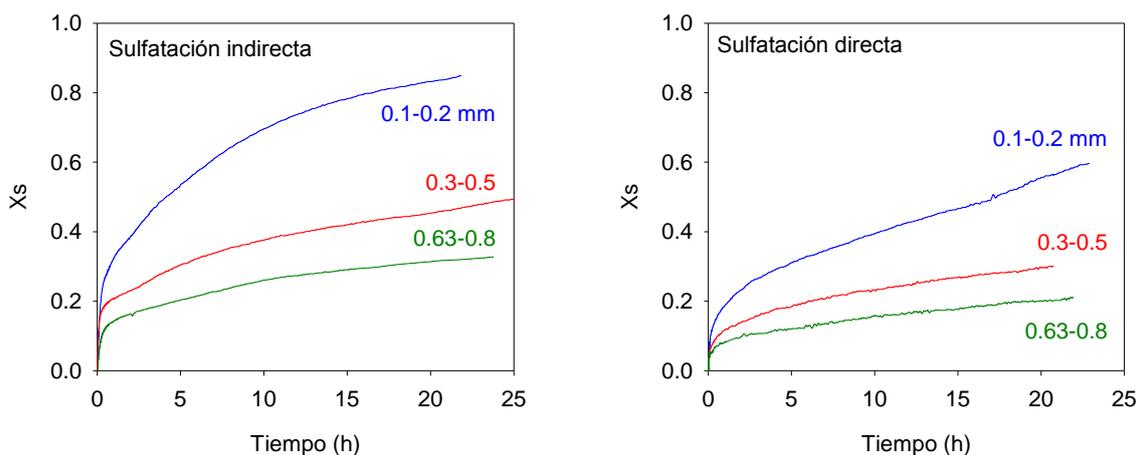


Figura 2.37. Influencia del tamaño de partícula en la conversión de sulfatación de la caliza Horcallana. 3000 ppm SO₂, 60% CO₂. Sulfatación indirecta (900 °C) y sulfatación directa (850 °C).

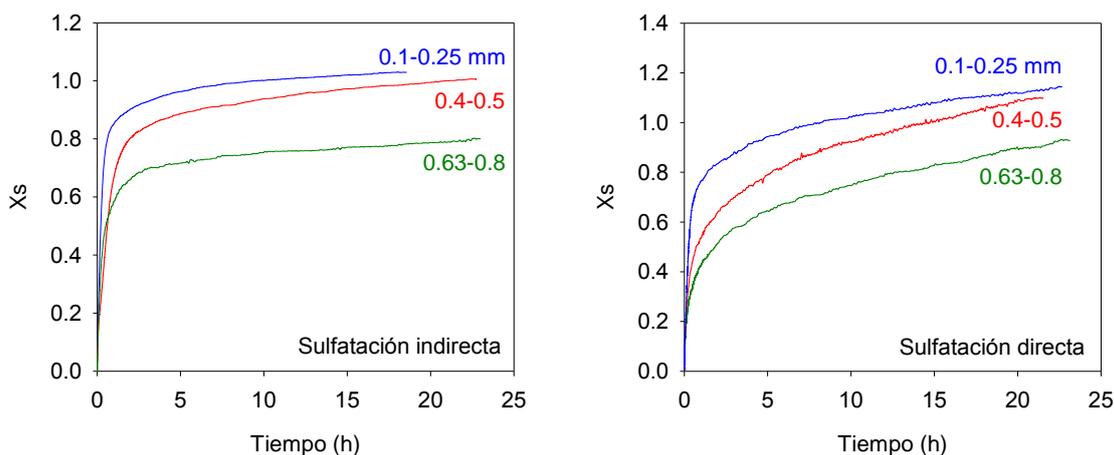


Figura 2.38. Influencia del tamaño de partícula en la conversión de sulfatación de la dolomita Sierra de Arcos. 3000 ppm SO₂, 60% CO₂. Sulfatación indirecta (900 °C) y sulfatación directa (800 °C).

Como era de esperar, la tendencia general es que para un determinado tiempo de reacción la conversión de sulfatación alcanzada por los sorbentes aumenta conforme disminuye el tamaño de partícula, tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes.

Sin embargo, con la caliza Brecal se ha observado una desviación de este comportamiento general durante la primera etapa de la reacción de sulfatación en condiciones de sulfatación indirecta (condiciones calcinantes). Con esta caliza (Figura 2.36) la conversión de sulfatación durante la primera etapa de reacción en sulfatación

indirecta es independiente del tamaño de partícula mientras que durante la segunda etapa se comporta como el resto de los sorbentes, es decir, la conversión aumenta conforme disminuye el tamaño de partícula. Para analizar este comportamiento diferente, se prepararon partículas parcialmente sulfatadas de la caliza Breca y por motivos de comparación, como representante del resto de los sorbentes, también de la caliza Granicarb. Estas partículas se seccionaron a lo largo de su diámetro y se estudiaron mediante análisis de imágenes SEM. En la Figura 2.39 se muestran las imágenes SEM obtenidas con ambos sorbentes.

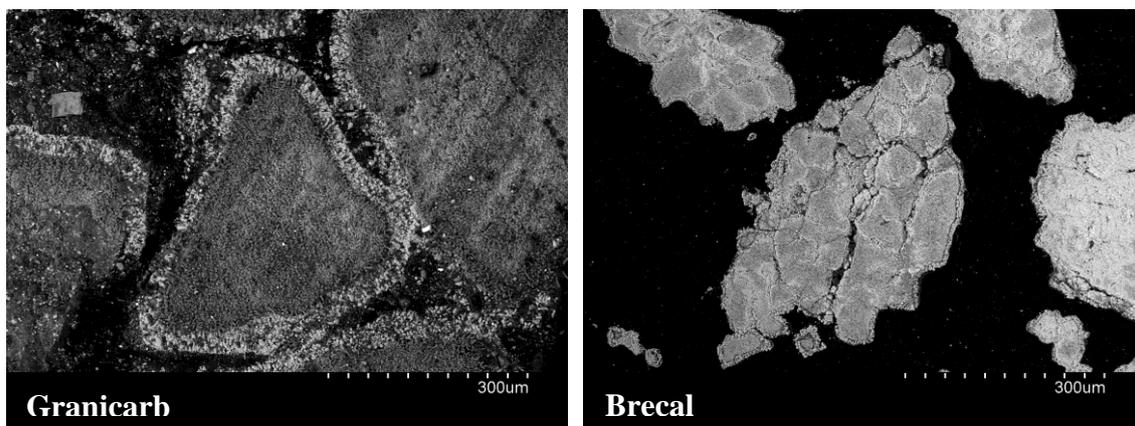


Figura 2.39. Fotos SEM de la sección interna de las partículas sulfatadas a 900 °C bajo condiciones de sulfatación indirecta. 60% CO₂, dp = 0.3–0.5 mm, 3000 ppm SO₂.

Como se puede apreciar, ambas calizas exhiben un comportamiento diferente en el modelo de reacción durante la sulfatación indirecta. Como se ha comentado anteriormente, las partículas de la caliza Granicarb calcinada están formadas por pequeños granos de CaO parcialmente unidos unos a otros y parcialmente rodeados de huecos (poros). Cuando estas partículas se sulfatan, la boca de los poros se llena de CaSO₄, los poros se bloquean y se forma un anillo o capa muy sulfatada alrededor de la partícula y el núcleo de la partícula queda prácticamente sin sulfatar, es decir, siguiendo el modelo de núcleo decreciente. Sin embargo, las partículas de caliza Breca desarrollan micro y macro fracturas durante la calcinación formando como un conglomerado de pequeñas partículas. Cuando estas partículas se sulfatan, presentan capas muy sulfatadas tanto por la parte externa de la partícula como por la fracturas desarrolladas durante la calcinación, es decir, siguiendo el modelo de sulfatación de red

(network sulphation model) (Laursen y col., 2000). Esto indica que el proceso de sulfatación indirecta en la caliza Brecal está controlado principalmente por la sulfatación en las fracturas para tiempos de reacción cortos, lo cual es prácticamente independiente del tamaño de partícula. Cuando las micro y macro fracturas se han saturado comienza a controlar la difusión del gas a través de la capa externa de producto, siguiéndose el modelo de núcleo decreciente, y entonces comienza la influencia del tamaño de partícula siguiendo la regla general, es decir la velocidad de sulfatación aumenta conforme disminuye el tamaño de partícula del sorbente.

Salvo en casos especiales como la caliza Brecal, en general se puede decir que la conversión de sulfatación en los sorbentes cálcicos aumenta al disminuir el tamaño de partícula. En la Figura 2.40 se muestran los mapas de azufre en el interior de las partículas de la caliza Granicarb, obtenidos por análisis de EDX de dos partículas sulfatadas en las mismas condiciones de operación (900 °C, 60% CO₂ y 3000 ppm SO₂), con dos diámetros de partícula muy diferentes, una con diámetro de partícula de 0.8-0.1 mm y otra de 0.06-0.1 mm. Se puede observar que la partícula de mayor tamaño tiene la mayor parte del azufre (rojo) por su parte externa y muy poco por su interior. Por el contrario, en la partícula de menor tamaño el SO₂ ha penetrado más profundamente y por lo tanto la partícula está más sulfatada. En realidad, lo que ocurre es que la capa externa de producto es proporcionalmente mucho mayor en las partículas de menor tamaño.

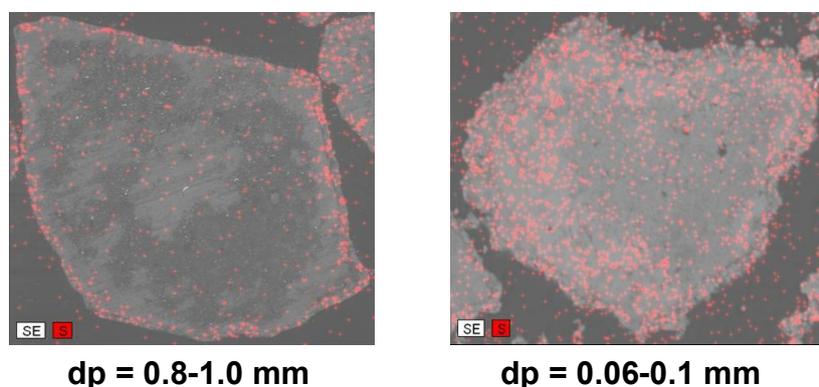


Figura 2.40. Mapas de azufre EDX de dos partículas de distinto tamaño de caliza Granicarb sulfatadas.

Esto mismo se puede observar también en las Figuras 2.41 y 2.42 donde se muestra la distribución de azufre a lo largo del diámetro de las partículas. La Figura 2.41 corresponde con la partícula de mayor tamaño mostrada en la Figura 2.40 y la Figura 2.42 corresponde con la de menor tamaño. Se puede ver cómo en la partícula de mayor tamaño (Figura 2.41), la mayor concentración de azufre está en la capa externa de la partícula, mientras que en la partícula más pequeña (Figura 2.42) el azufre se encuentra repartido a lo largo de todo su diámetro.

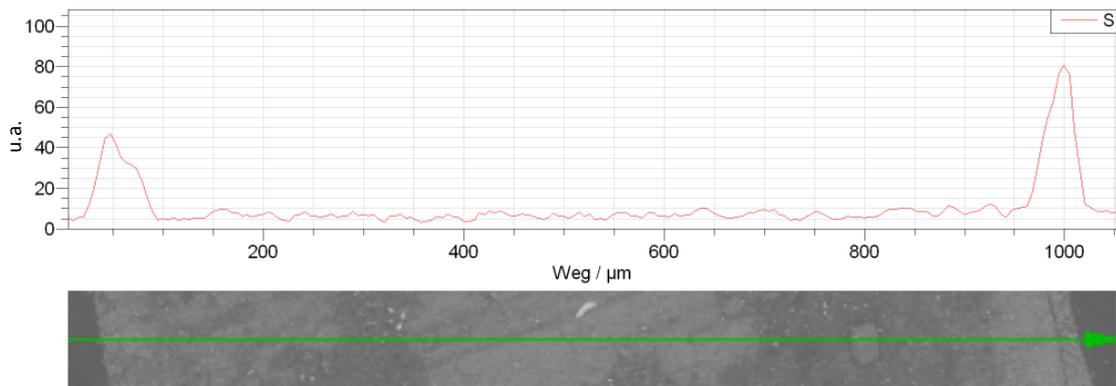


Figura 2.41. “Line scan” de la partícula de caliza Granicarb mostrada en la Figura 2.40. $dp=0.8-1$ mm.

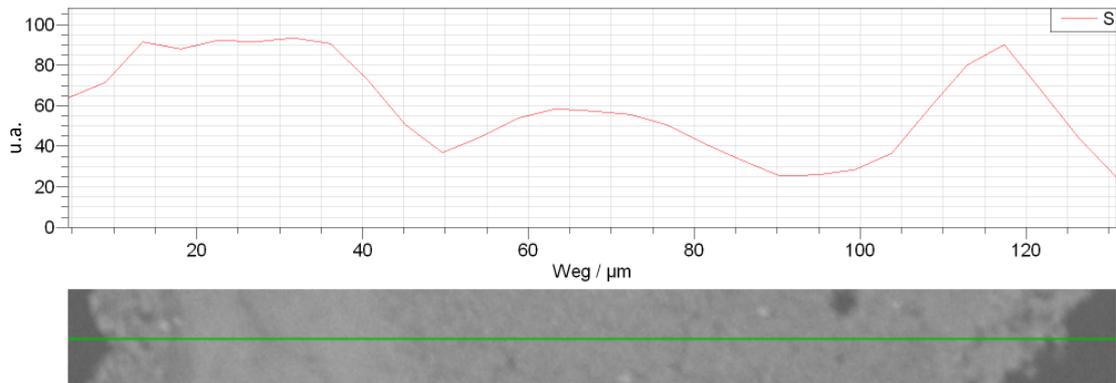


Figura 2.42. “Line scan” de la partícula de caliza Granicarb mostrada en la Figura 2.40. $dp=0.06-0.1$ mm.

2.2.4.4 Efecto de la concentración de SO₂

La concentración de SO₂ en un combustor de lecho fluidizado depende del contenido en azufre del carbón usado. Sin embargo, para el mismo tipo de carbón, la concentración real de SO₂ en el combustor será mayor en condiciones de oxidación que en condiciones de combustión convencional con aire debido a la recirculación al combustor de parte del gas de salida.

Para analizar el efecto de la concentración de SO₂ en la velocidad y capacidad de sulfatación de los sorbentes, se llevaron a cabo experimentos con diferentes concentraciones de SO₂, entre 500 y 5000 ppm, con las calizas Granicarb y Horcallana y la dolomita Sierra de Arcos. Los experimentos se realizaron a dos temperaturas, 800 y 900 °C, para conocer el comportamiento tanto en condiciones de sulfatación directa como indirecta, respectivamente.

En las Figuras 2.43 a 2.45 se muestra el efecto de la concentración de SO₂ en la conversión de sulfatación para los diferentes sorbentes. Como era de esperar, para un tiempo de reacción dado, la conversión de sulfatación alcanzada por todos los sorbentes aumenta al aumentar la concentración de SO₂, tanto en condiciones de sulfatación directa como indirecta, ya que la velocidad de reacción de sulfatación es directamente proporcional a la concentración de SO₂.

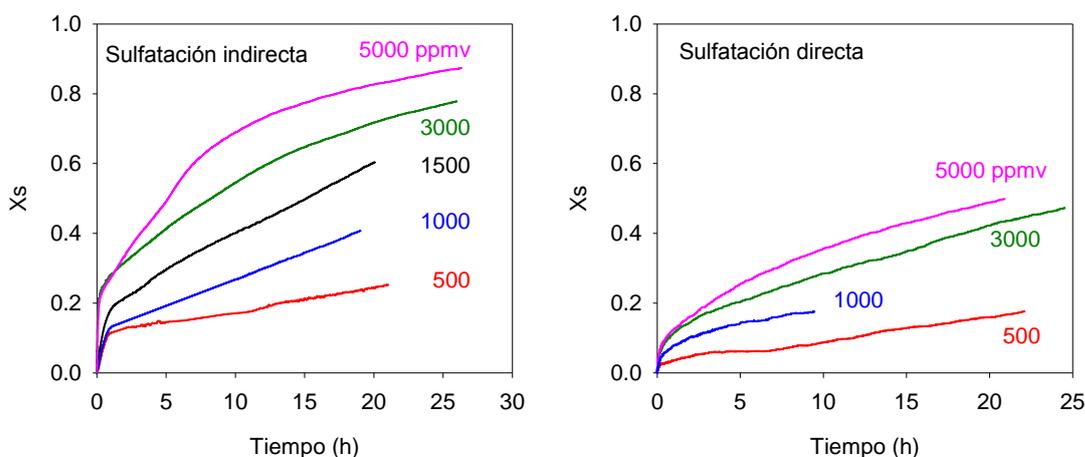


Figura 2.43. Efecto de la concentración de SO₂ en la sulfatación de la caliza Granicarb, 60% CO₂, dp = 0.1-0.2 mm. Sulfatación indirecta (900 °C) y sulfatación directa (800 °C).

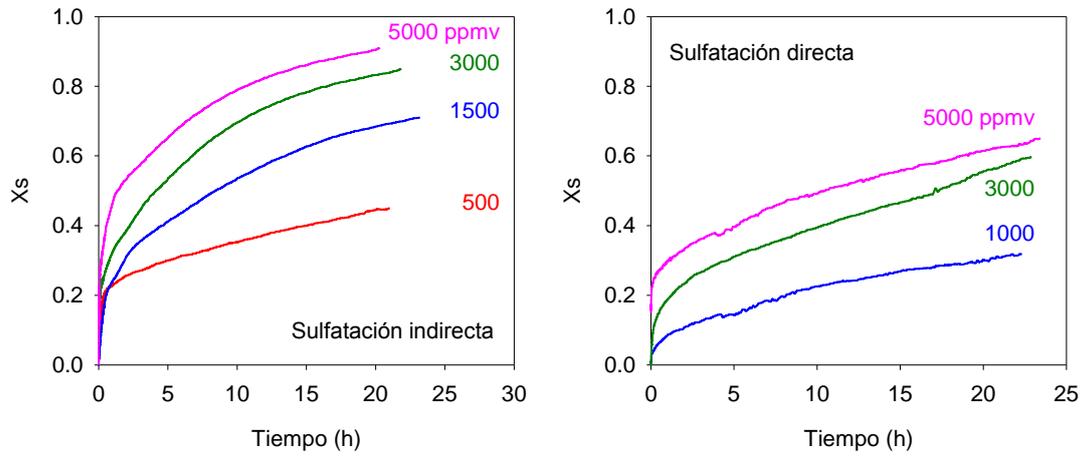


Figura 2.44. Efecto de la concentración de SO₂ en la sulfatación de la caliza Horcallana, 60% CO₂, dp = 0.1-0.2 mm. Sulfatación indirecta (900 °C) y sulfatación directa (850 °C).

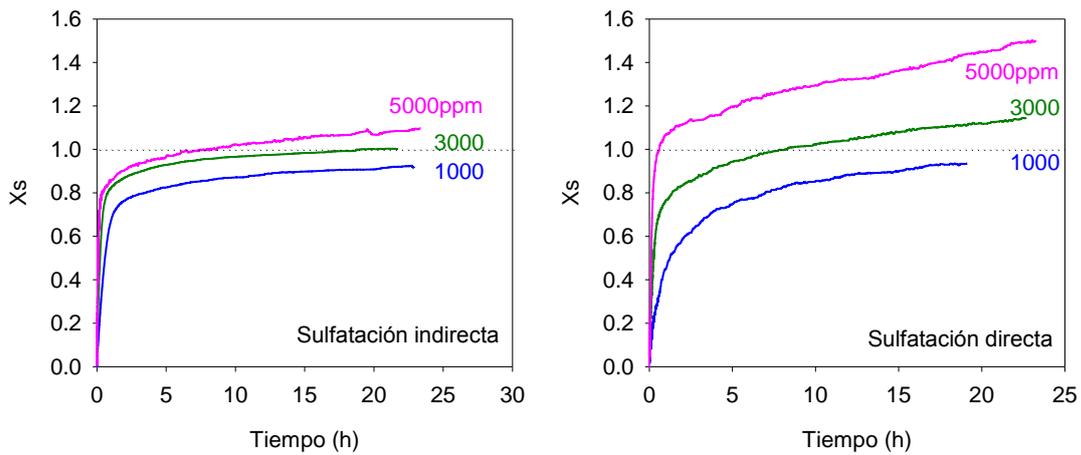


Figura 2.45. Efecto de la concentración de SO₂ en la sulfatación de la dolomita "Sierra de Arcos", 60% CO₂, dp = 0.1-0.2 mm. Sulfatación indirecta (900 °C) y sulfatación directa (800 °C).

2.3 Reactor de lecho fijo

Además de caracterizar y estudiar el comportamiento de los sorbentes cálcicos en termobalanza, los sorbentes seleccionados se analizaron también en un reactor integral de lecho fijo mediante el estudio de sus curvas de ruptura respecto de la retención de SO_2 . Los resultados obtenidos en el lecho fijo serán comparados con los resultados obtenidos en termobalanza para observar posibles diferencias o para corroborar los resultados con ambas técnicas. Hay que tener en cuenta que la cantidad de sorbente que podemos utilizar en el lecho fijo es muy superior a la utilizada en termobalanza (gramos frente a miligramos). Esto nos permitirá ver con mayor claridad si pequeños efectos observados en ATG son debidos al efecto de las condiciones experimentales o por el contrario son diferencias que entran dentro del error experimental.

2.3.1 Análisis de la sulfatación de sorbentes cálcicos en lecho fijo.

La experimentación en un reactor de lecho fijo consiste en hacer pasar un gas reaccionante a través de partículas sólidas que se mantienen inmobilizadas en un lecho. En nuestro caso el gas de reacción es dióxido de azufre y oxígeno que reaccionan con las partículas de sorbente (caliza o dolomita) para llevarse a cabo la reacción de sulfatación.

En el lecho fijo, si la reacción entre el gas y el sólido fuese instantánea se formaría un frente de reacción perfectamente definido, llamado frente estequiométrico, que avanzaría a velocidad constante a lo largo del lecho conforme el sorbente se va convirtiendo. Todo el sólido que hubiera delante del frente estaría sin convertir y todo el sólido que quedara detrás del frente estaría totalmente convertido. En este caso, la curva de ruptura generada cuando el frente estequiométrico alcanzara el final del lecho sería una función escalón y el tiempo que tardaría en aparecer dicha función se denomina tiempo estequiométrico (t_s). Sin embargo en condiciones de operación normales, como ocurre con la mayoría de las reacciones sólido-gas, la reacción de sulfatación de la caliza no es instantánea sino que tiene una velocidad finita, por lo que el frente de reacción no quedará perfectamente definido sino que existirá una zona de reacción con

un perfil de concentración y de conversión llamada zona de transferencia, como se muestra en la Figura 2.46.

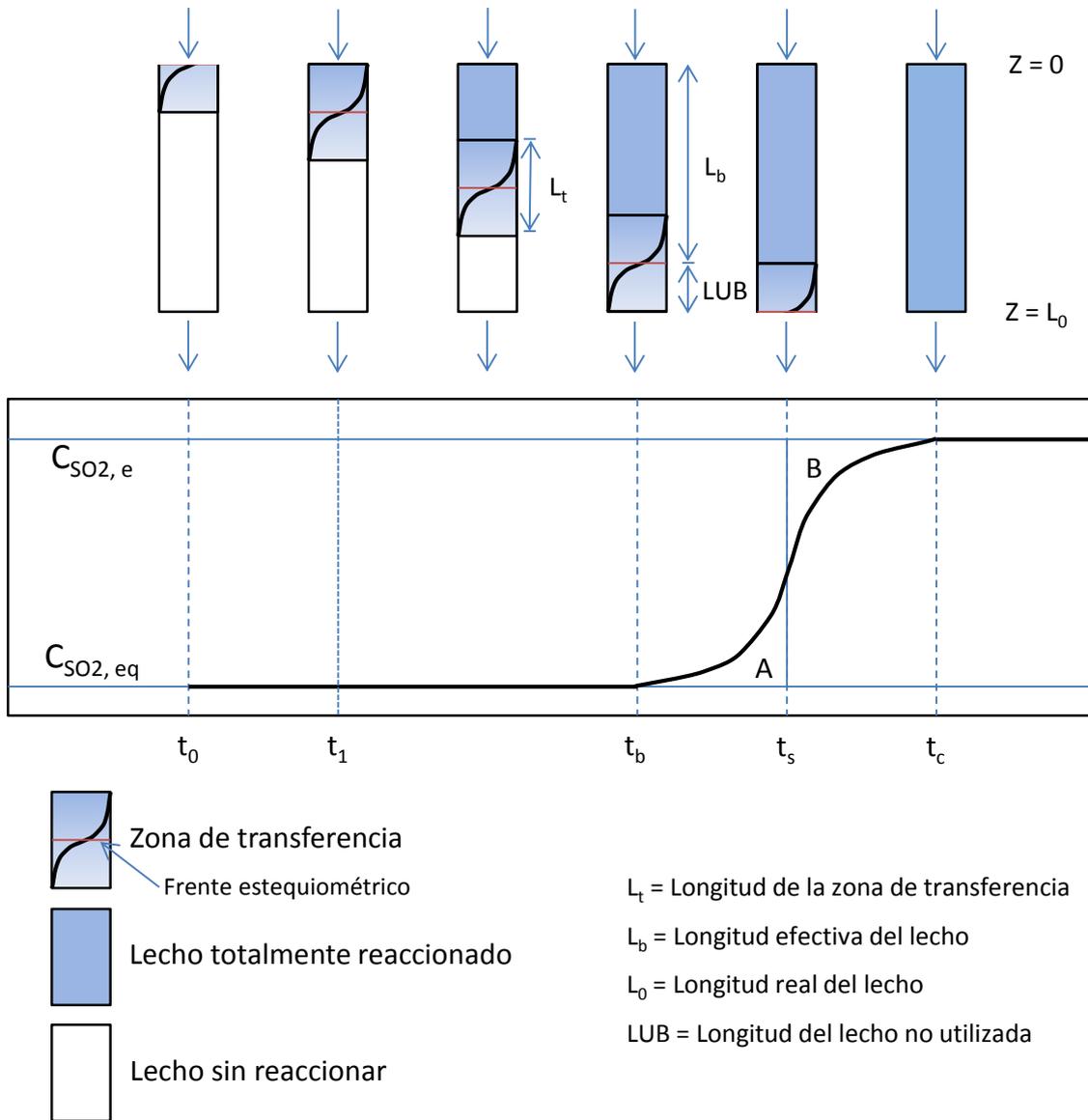


Figura 2.46. Esquema de la evolución del mecanismo de sulfatación en el lecho fijo.

Al comienzo de la operación, la zona de transferencia se va expandiendo hasta que se ha convertido la primera fracción del lecho (t_1). A partir de aquí, la zona de transferencia se va desplazando a lo largo del lecho con velocidad constante, al igual que los perfiles de concentración y conversión que también adquieren una forma constante. Cuando la parte más avanzada de la zona de transferencia alcanza el extremo del lecho, la

concentración a la salida del reactor empieza a aumentar (t_b). Este es el punto de ruptura del lecho, que tiene lugar antes de que transcurra el tiempo estequiométrico (t_s) y a partir de aquí se considera que el lecho deja de ser completamente efectivo. Al alcanzarse el punto de ruptura, como en la zona de transferencia el sorbente se encuentra parcialmente convertido, existirá una fracción del lecho que no se habrá utilizado y en consecuencia, la longitud efectiva de lecho (L_b) es menor que la real (L_0). Esta fracción se encuentra definida por la sección LUB (longitud de lecho no utilizada) y se corresponde con la longitud existente entre el frente estequiométrico ideal y el extremo del lecho en el punto de ruptura. Cuando la zona de transferencia haya recorrido todo el lecho (t_c), el sorbente está totalmente convertido y la concentración de sorbato a la salida será igual que a la entrada del lecho.

Como consecuencia de todo ello, la fracción de lecho que se puede utilizar será mayor cuanto menor sea la longitud de la zona de transferencia (L_t), correspondiéndose con una curva de ruptura con mayor pendiente, y cuanto mayor sea el tiempo de operación del lecho, es decir, cuanto mayor sea la longitud real del lecho (L_0).

La variación de la concentración de sorbato con el tiempo forma la curva de ruptura del lecho fijo. La forma de la curva de ruptura depende de la velocidad con que se desplace la zona de transferencia y de la forma de los perfiles de concentración en el gas en dicha zona, que a su vez son función del caudal de gas que pasa por el lecho, de la reactividad del sorbente y de las etapas controlantes de la reacción.

En nuestro caso, con el objetivo de comparar la reactividad y capacidad de retención de SO_2 de diferentes sorbentes en diferentes condiciones de operación, los parámetros más importantes a analizar serán el “tiempo estequiométrico (t_s)” y la “longitud de la zona de transferencia (L_t)” o “pendiente de la curva de ruptura”. Cuantitativamente, el tiempo estequiométrico nos dará información sobre la capacidad de retención o capacidad de sulfatación del sorbente, siendo mayor esta capacidad de sulfatación cuanto mayor es el tiempo estequiométrico. Asimismo, la longitud de la zona de transferencia o pendiente de la curva de ruptura nos dará información sobre la reactividad de sulfatación, siendo mayor la reactividad entre el sorbente y el sorbato cuanto mayor es la pendiente de la curva de ruptura, es decir, cuanto menor es la longitud de la zona de transferencia.

Si la curva de ruptura se representa como concentración de SO₂ (C_{SO₂}) frente al tiempo, el área bajo la curva entre t_b y t_s (área A en la Figura 2.46) es prácticamente igual al área acotada entre la curva y C_{SO₂,e} a tiempos entre t_s y t_c (área B en la Figura 2.46). De esta manera podemos obtener el valor de t_s con el único dato de la curva de ruptura del lecho fijo. Entonces el tiempo estequiométrico (t_s) se puede calcular por integración de la curva de ruptura como:

$$t_s = \frac{\text{Área sobre la curva}}{C_{SO_2,e}} = \frac{C_{SO_2,e} \cdot t_c - \int_{t=t_b}^{t=t_c} C_{SO_2}(t) \cdot dt}{C_{SO_2,e}} \quad (2.6)$$

Y con este valor podemos calcular la cantidad de SO₂ retenida (SR) por el sorbente en el lecho y la conversión media (\bar{X}) de las partículas de sorbente en el tiempo t_c:

$$SR(t_c) = Q_g \cdot C_{SO_2,e} \cdot t_s \quad (2.7)$$

$$\bar{X}(t_c) = \frac{Q_g \cdot C_{SO_2,e} \cdot t_s}{W_{CaCO_3} \cdot \frac{1}{M_{CaCO_3}}} = \frac{SR(t_c)}{W_{CaCO_3} \cdot \frac{1}{M_{CaCO_3}}} \quad (2.8)$$

Ahora bien, el tiempo estequiométrico (t_s) puede calcularse de una forma más sencilla, rápida y sin mucho error, como el tiempo transcurrido entre la alimentación de SO₂ y la medida a la salida del lecho fijo de una concentración igual al 50% del valor de la concentración alimentada, es decir, medida de un valor de concentración de salida de 1500 ppm para el caso de alimentar 3000 ppm de SO₂.

Para calcular la longitud de la zona de transferencia (L_t) habría que hacer uso del hecho de que la velocidad con que se desplaza la zona de transferencia es la misma que la velocidad con que se desplaza el frente estequiométrico a tiempos mayores que t₁ (antes de t₁ la zona de transferencia se expande, pero no se desplaza). Sin embargo, con fines cualitativos, para comparar la reactividad de los sorbentes y el efecto sobre ella de las condiciones de operación, en lugar de calcular la longitud de la zona de transferencia, podemos calcular directamente la pendiente o anchura de la zona de transferencia. En

nuestro caso esta anchura de la zona de transferencia (t_t) la hemos definido de forma simplificada como:

$$t_t = t_c - t_b = 2 \cdot (t_s - t_b) \quad (2.9)$$

El tiempo de ruptura, t_b , y el tiempo final de la curva de ruptura, t_c , se toman cuando la concentración a la salida del lecho es un 2% y un 98%, respectivamente, de la concentración de SO_2 a la entrada del mismo.

2.2.1 Materiales

Los sorbentes cálcicos utilizados para el análisis de la reacción de sulfatación en lecho fijo han sido las calizas Granicarb y Horcallana y la dolomita Sierra de Arcos. El tamaño de partícula de sorbente utilizado ha sido 0.3-0.5 mm, excepto en el análisis de la influencia del tamaño de partícula donde se han utilizado diferentes cortes de tamaños entre 0.1 y 0.8 mm. La caliza Brecal se descartó para su estudio en el lecho fijo ya que su estructura y comportamiento, vistos en SEM y ATG, hacen que no sea muy apropiada para su caracterización en lecho fijo debido a su elevada fragmentación durante la calcinación, con la consiguiente generación de partículas finas.

2.2.2 Instalación experimental.

El sistema experimental para llevar a cabo la caracterización de los sorbentes en lecho fijo se compone de un reactor, un horno eléctrico, un sistema de control y regulación del caudal de gases de alimentación y un sistema de análisis en continuo de los gases de salida. En las Figuras 2.47 y 2.48 se muestran un esquema y una fotografía de la instalación.

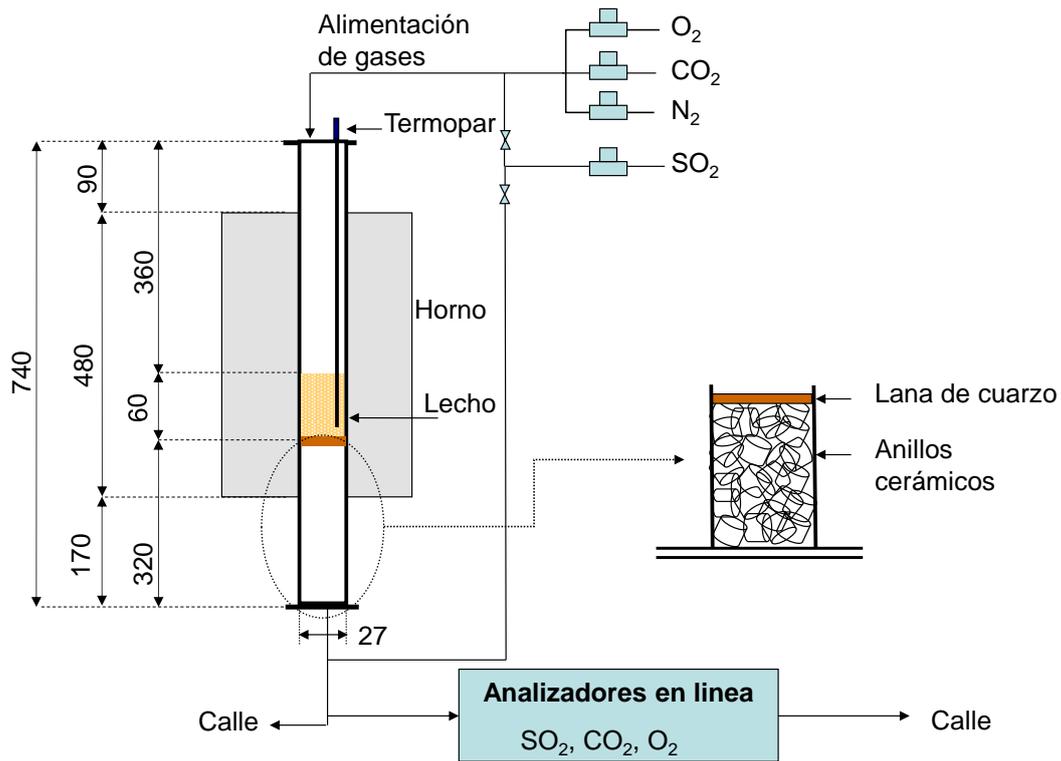


Figura 2.47. Esquema de la instalación experimental del reactor de lecho fijo.



Figura 2.48. Fotografía de la instalación experimental del reactor de lecho fijo.

El reactor, construido en Kanthal, tiene 2.7 cm de diámetro interno y 74 cm de longitud y se encuentra rodeado por un horno eléctrico. El lecho de sólidos, con una altura de unos 6 cm, está situado en la zona isoterma del reactor para asegurar que todo el lecho se encuentra a la misma temperatura. Este lecho está formado por sorbente cálcico y arena silíceo como material inerte diluyente. El uso de arena como material inerte diluyente y empaquetante se debe a que disminuye el efecto de la dispersión axial y permite obtener una altura de lecho suficiente que evita la aparición de caminos preferenciales en el flujo de gas sin aumentar la cantidad de sorbente, que provocaría un aumento innecesario del tiempo de experimentación. La parte inferior del reactor, por debajo del lecho, está relleno de anillos cerámicos encima de los cuales se coloca una capa de lana de cuarzo para soportar el lecho (ver el detalle ampliado en la Figura 2.47). La temperatura del horno se regula y controla mediante un termopar introducido en el lecho.

Los gases de reacción se alimentan por la parte superior del reactor mediante medidores-controladores de flujo másico. El gas de salida abandona el reactor por la parte inferior y una pequeña parte de este gas se desvía a los analizadores que miden la concentración de SO_2 , CO_2 y O_2 en continuo. Las concentraciones de SO_2 y CO_2 se miden en un analizador de infrarrojo no dispersivo (NDIR, Siemens/Ultramar 23) y la concentración de O_2 en un analizador paramagnético (Siemens/Oxymat 6).

2.2.3 Procedimiento experimental.

El procedimiento experimental consiste en pesar las cantidades requeridas de arena y sorbente cálcico y mezclarlas hasta conseguir una composición homogénea. La mezcla se introduce en el reactor por la parte superior y a temperatura ambiente. Posteriormente se cierra el reactor y se comienza a calentar el lecho hasta la temperatura deseada en atmósfera de CO_2 para evitar o minimizar la calcinación del sorbente cálcico durante el calentamiento. La Figura 2.49 muestra la distribución de gases durante un experimento tipo en el reactor de lecho fijo. Cuando la muestra alcanza la temperatura deseada, se calcina durante 15-20 min, normalmente en atmósfera de 15% de CO_2 y 85% de aire. Durante la calcinación se libera CO_2 y cuando la concentración de CO_2

medida en el analizador es igual a la de entrada nos indica que la muestra se ha terminado de calcinar. Una vez que la muestra se ha calcinado, se introduce la composición de gases deseada para llevar a cabo la sulfatación. En los experimentos llevados a cabo en condiciones no calcinantes (sulfatación directa) el proceso experimental es el mismo, salvo que en este caso, como no se produce la calcinación, una vez alcanzada la temperatura de trabajo se introduce directamente la composición de gases deseada para llevar a cabo la sulfatación. A partir de este punto, todo el SO_2 es retenido por la caliza del lecho (por lo que la concentración de SO_2 a la salida del reactor será igual a 0) hasta que éste se satura y empieza a aparecer la curva de ruptura.

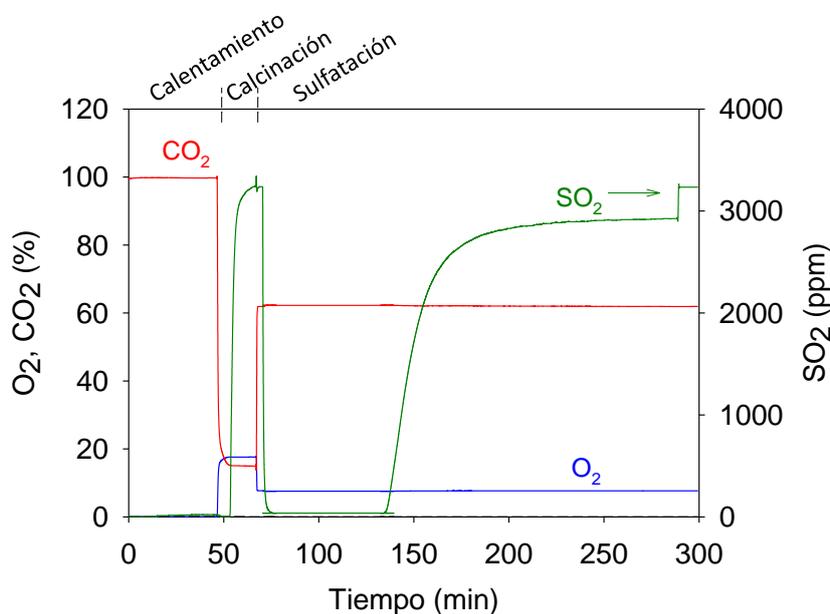


Figura 2.49. Distribución de gases típica en un experimento en el lecho fijo.

En todos los experimentos se mantuvieron constantes las concentraciones a la entrada de O_2 y SO_2 en el 8% y 3000 ppm respectivamente. La concentración de CO_2 era la deseada en cada experimento y el resto N_2 .

La concentración de O_2 del 8% se eligió en base a que esta concentración es lo suficientemente alta para no afectar en el proceso de sulfatación (Liu y col., 2001; Hu y col., 2006) y al mismo tiempo no es demasiado alta para producir una gran

concentración de SO_3 , lo cual produciría excesivo error en el análisis de los resultados, ya que la concentración de este gas no es medida por el analizador.

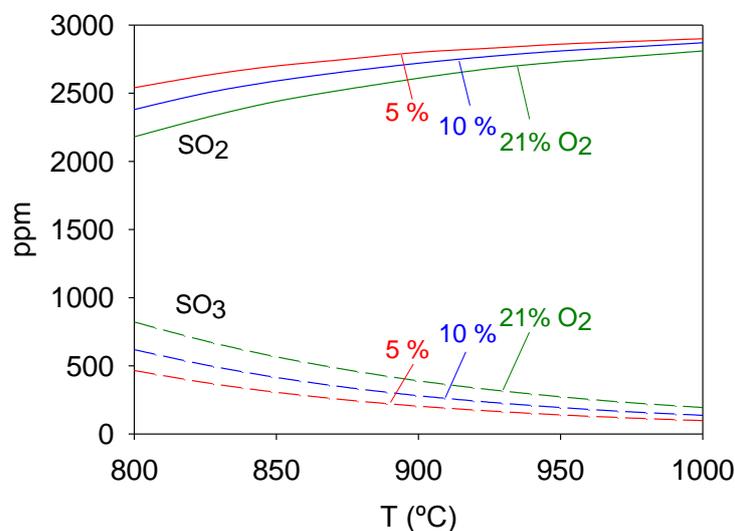


Figura 2.50. Curvas del equilibrio termodinámico de la formación de SO_3 en función de la temperatura y de la concentración de O_2 . Alimentación, 3000 ppm de SO_2 .

La Figura 2.50 muestra las curvas de equilibrio SO_2 - SO_3 en función de la temperatura y la concentración de O_2 . Como se puede observar en la gráfica, en el intervalo de temperaturas estudiado la posible formación de SO_3 es inevitable incluso utilizando concentraciones bajas de oxígeno. Por lo tanto, es necesario corregir la curva de SO_2 obtenida, ya que parte del azufre del gas de salida está en forma de SO_3 y no se puede detectar con los analizadores.

Para minimizar el error debido a la formación de SO_3 , antes de comenzar cada experimento se introduce la corriente de SO_2 directamente a la salida del reactor (ver Figura 2.47) para obtener la línea base. Una vez obtenida la línea base se cambia la alimentación del SO_2 a la parte superior del reactor. El experimento finaliza cuando la concentración de SO_2 en los gases de salida del reactor es estable y muy próxima a la concentración que se alimenta a la entrada del reactor. En este caso, la concentración de SO_2 medida en el analizador vuelve a ser cercana a la de la línea base pero nunca igual, ya que parte del azufre está como SO_3 . Por ello, de nuevo se cambia la alimentación del SO_2 a la salida del reactor y se comprueba que la línea base no ha cambiado durante el experimento. La pequeña diferencia debida a la formación de SO_3 se corrige con la línea

base y se hace proporcional a la concentración de SO_2 medida en cada instante. La curva de ruptura se obtiene mediante el análisis continuo del SO_2 en los gases de salida del reactor corregidos por la formación de SO_3 .

2.2.4 Experimentos preliminares.

El peso de arena introducido en lecho fijo para la realización de los experimentos fue en todos los casos 60 g. Con este peso de arena se vio que el perfil de temperatura era uniforme en todo el lecho. El tamaño de partícula de arena elegido fue de 0.63-0.8 mm, superior al de la caliza, ya que con este tamaño se evitaban grandes pérdidas de carga en el lecho. Por el contrario, se observó que con tamaños de partícula de arena más pequeños se producía un empaquetamiento excesivo del lecho generando pérdidas de carga elevadas que dificultaban la experimentación.

Para el caso base, el tamaño de partícula de sorbente elegido para el lecho fijo fue 0.3-0.5 mm, el cual es mayor que el que se había elegido para el caso base de la experimentación en termobalanza que fue de 0.1-0.2 mm. Esto es debido a que con partículas de sorbente de 0.1-0.2 mm la diferencia de tamaños entre la arena y el sorbente es demasiado grande y las partículas de sorbente se arrastraban hacia el fondo del lecho, con lo que la mezcla dejaba de ser homogénea. Por el contrario, con el tamaño de partícula de 0.3-0.5 mm se aseguraba la correcta homogeneidad en el lecho.

El peso de muestra de sorbente usado en los experimentos fue de 6 g para las calizas y 3 g para la dolomita y el caudal de gas reactante alimentado fue de 144 lN/h, que corresponde a una velocidad del gas de 30 cm/s medida a 900 °C. Estas condiciones de trabajo se seleccionaron en base a la conversión de sulfatación máxima esperada en un tiempo de reacción máximo de dos horas según los experimentos previos realizados en termobalanza y teniendo en cuenta el caudal de gas reactante alimentado, que se eligió para no tener perfiles axiales de concentración y al mismo tiempo no tener una pérdida de carga muy elevada en el lecho. Durante ese tiempo, se lleva a cabo la primera parte de la reacción de sulfatación hasta el taponamiento completo de los poros, que en termobalanza equivale al cambio de pendiente en la curva conversión-tiempo.

Sin embargo, con el fin de comprobar y asegurar que tanto el peso de muestra como la velocidad del gas eran apropiados para evitar la difusión axial, se llevaron a cabo una serie de experimentos previos. Por un lado, se mantuvo una velocidad de gas de 30 cm/s (a 900 °C) y se hicieron experimentos con diferentes pesos de muestra de sorbente. Por otro lado, se mantuvo constante el peso de muestra (6 gramos) y se hicieron experimentos con diferentes flujos de gas (22, 30 y 40 cm/s calculados a 900 °C).

En la Figura 2.51 se muestran las curvas de ruptura obtenidas con la caliza Granicarb en condiciones de operación idénticas de velocidad de gas de 30 cm/s pero con los diferentes pesos de muestra. Como cabe esperar, el punto de ruptura aparece a tiempos mayores conforme aumenta el peso de muestra, ya que al haber más sorbente se retiene más SO₂ (ver Figura 2.51a). Sin embargo, se observa que la forma (pendiente) de la curva de ruptura es la misma para los pesos de muestra de 3 y 6 g y es diferente para el peso de muestra de 12 g (ver Figura 2.51b). El hecho de que las muestras con 3 y 6 g tengan las pendientes iguales se debe a que al aumentar el porcentaje de sorbente, la longitud de la zona de transferencia se hace menor, pero también disminuye en la misma proporción su velocidad de desplazamiento por el lecho, dando como resultado una misma forma de la curva de ruptura, salvo que desplazada en el tiempo. Por el contrario, al aumentar el peso de muestra a 12 g la curva de ruptura se hace más ancha, es decir, su pendiente disminuye (mayor longitud de la zona de transferencia) siendo que al igual que en los casos anteriores, debería tener la misma curva solo que aún más desplazada en el tiempo. Este hecho nos indica que con esta cantidad de muestra aparecen problemas de difusión axial del gas. Por lo tanto, para los experimentos con las calizas se eligió un peso de muestra de 6 g, puesto que con esta cantidad de muestra no había problemas difusionales y se obtenían tiempos de experimentación aceptables. Con pesos de muestra menores podría ocurrir que en algún caso no se llegara a alcanzar la concentración de equilibrio antes del punto de ruptura.

En la Figura 2.52 se muestran las curvas de ruptura obtenidas con la caliza Granicarb con los diferentes flujos de gas (105, 144 y 192 l_N/h), correspondientes a unas velocidades de gas de 22, 30 y 40 cm/s calculadas a 900 °C y un peso de muestra de 6 gramos.

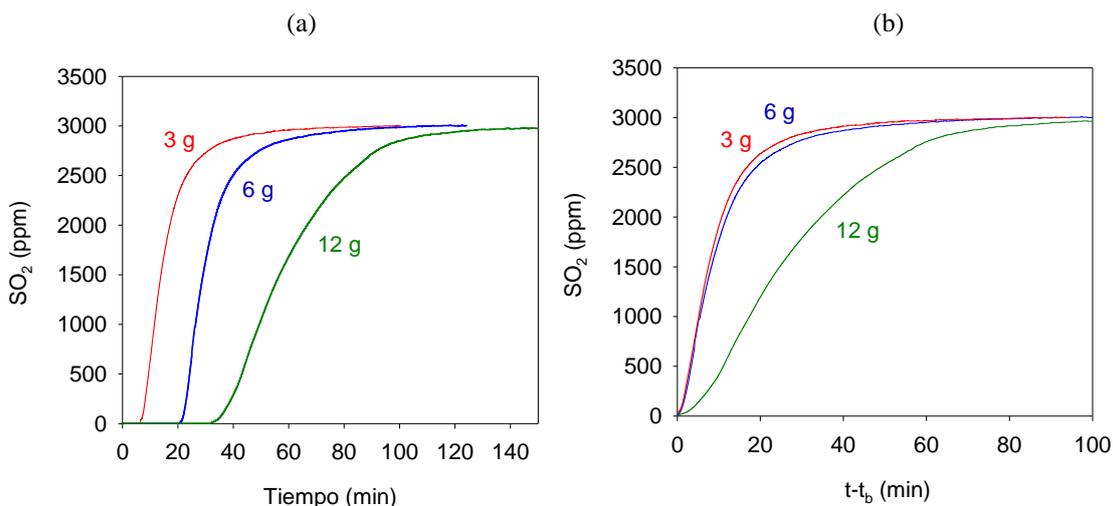


Figura 2.51. Curvas de ruptura de la retención de SO_2 con la caliza Granicarb en función del peso de muestra. $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $u = 30\text{ cm/s}$, $dp = 0.3\text{-}0.5\text{mm}$, 3000 ppm SO_2 , $60\% \text{ CO}_2$, $8\% \text{ O}_2$ (resto N_2).

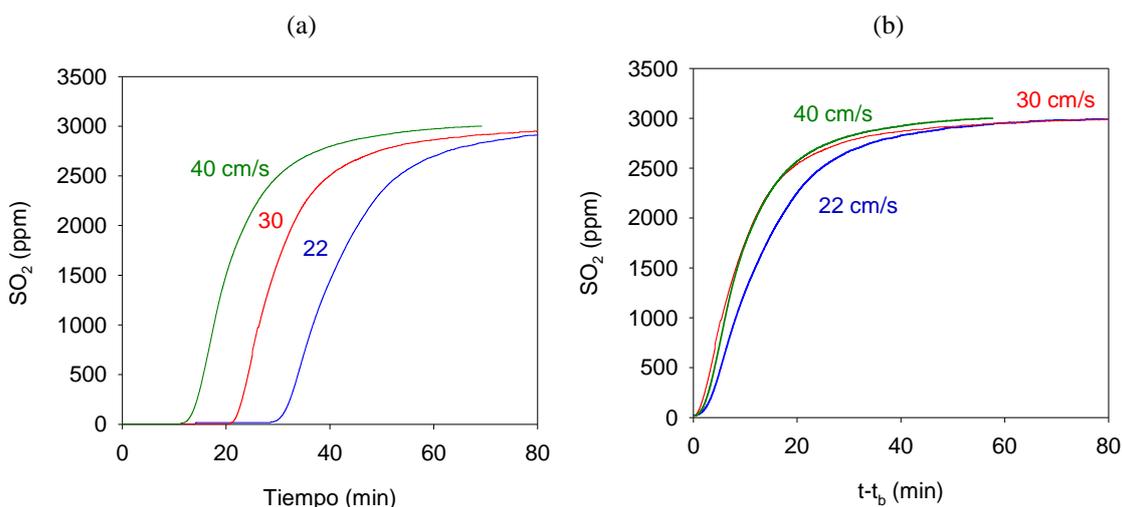


Figura 2.52. Curvas de ruptura de la retención de SO_2 con la caliza Granicarb en función de la velocidad del gas. $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $w_{\text{muestra}} = 6\text{ g}$, $dp = 0.3\text{-}0.5\text{mm}$, 3000 ppm SO_2 , $60\% \text{ CO}_2$, $8\% \text{ O}_2$ (resto N_2).

Igual que en el caso anterior de la variación del peso de muestra, se observa que al disminuir la velocidad del gas, aumenta el tiempo estequiométrico y las curvas de ruptura aparecen más tarde (Figura 2.52a). Asimismo, se observa que la pendiente de las curvas de ruptura (Figura 2.52b) son iguales con las dos velocidades mayores, mientras que en el caso del caudal más pequeño la curva de ruptura se hace ligeramente más ancha (mayor longitud de la zona de transferencia), lo cual nos indica que a esta

velocidad comienzan a aparecer problemas de difusión. Por lo tanto, se eligió como caudal base el correspondiente a una velocidad del gas de 30 cm/s (calculada a 900 °C), ya que se obtenían tiempos de experimentación aceptables sin elevadas pérdidas de carga en el lecho.

2.2.5 Resultados en lecho fijo

En esta sección se van a mostrar las curvas de ruptura obtenidas experimentalmente durante la reacción de sulfatación en diferentes condiciones de operación con los tres sorbentes utilizados, tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes. A partir de estas curvas de ruptura se pueden obtener los tiempos estequiométricos y las longitudes o anchuras de la zona de transferencia que, como ya se ha indicado anteriormente, nos van a dar de forma cualitativa la capacidad de sulfatación y la reactividad de los diferentes sorbentes, respectivamente, según se modifiquen los distintos parámetros de operación.

2.2.5.1 Efecto de la concentración de CO₂

Como se ha comentado anteriormente, la concentración de CO₂ es un factor importante en el proceso de sulfatación, ya que influye directamente en el comportamiento del sorbente, pudiendo éste calcinar o no calcinar en función de la presión parcial de CO₂ presente en el ambiente de reacción y de la temperatura, y por lo tanto llevándose a cabo la sulfatación indirecta o directa del sorbente.

Sin embargo, una de las principales conclusiones obtenidas con respecto a la concentración de CO₂ de los experimentos realizados en termobalanza fue que una vez definidas las condiciones de operación, calcinantes o no calcinantes, y para una temperatura determinada, la concentración de CO₂ no afectaba a la retención del SO₂ durante ninguna de las dos etapas de la reacción de sulfatación, concluyéndose que el mayor efecto que causa el aumento de la concentración de CO₂ en el gas de reacción

sobre el proceso de sulfatación de los sorbentes cálcicos es el desplazamiento de la descomposición del CaCO_3 (su calcinación) a mayores temperaturas.

Para observar cómo afecta el CO_2 a la primera etapa de la reacción de sulfatación y para corroborar los resultados obtenidos en termobalanza, se han realizado experimentos de sulfatación en el reactor de lecho fijo con distintas concentraciones de CO_2 . Estos experimentos se han llevado a cabo con la caliza Granicarb en condiciones calcinantes, analizando el efecto de la concentración de CO_2 tanto durante la calcinación como durante la sulfatación del sorbente. En la Tabla 2.2 se muestran las condiciones experimentales utilizadas en los diferentes experimentos.

Tabla 2.2. Condiciones experimentales utilizadas en el reactor de lecho fijo para analizar el efecto de la concentración del CO_2 en la sulfatación de los sorbentes.

Condiciones	T (°C)	CO_2 calc. (%)	CO_2 sulf. (%)	SO_2 (ppm)	dp (mm)
Calcinantes	900	0	60	3000	0.3-0.5
	900	15	60	3000	0.3-0.5
	900	40	60	3000	0.3-0.5
	900	60	60	3000	0.3-0.5
Calcinantes	900	15	0	3000	0.3-0.5
	900	15	15	3000	0.3-0.5
	900	15	60	3000	0.3-0.5
Calcinantes	850	15	15	3000	0.3-0.5
No calcinantes	850	-	60	3000	0.3-0.5

En primer lugar se estudió el efecto de la concentración del CO_2 durante la calcinación, para ver si afectaba a la posterior reacción de sulfatación. En la Figura 2.53 se muestran los resultados obtenidos con la caliza Granicarb calcinando las muestras con diferentes concentraciones de CO_2 (0%, 15%, 40% y 60%) y sulfatando después con un valor fijo del 60 % de CO_2 . La temperatura de trabajo fue 900 °C y el resto de las condiciones de operación fueron las fijadas como base, es decir, 8% O_2 , 3000 ppm SO_2 y el resto N_2 .

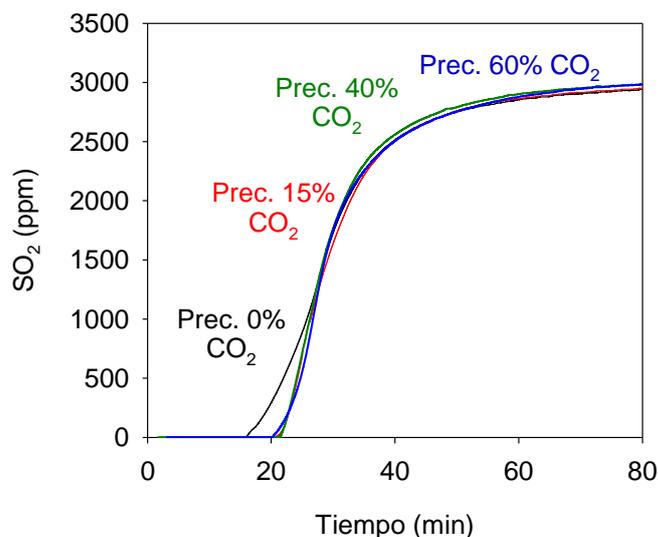


Figura 2.53. Curvas de ruptura de la caliza Granicarb calcinada en diferentes concentraciones de CO_2 y sulfatadas en atmosfera de 60% de CO_2 .

Tabla 2.3. Tiempos estequiométricos (t_s), tiempos de la zona de transferencia (t_t) y conversiones medias ($X(t_c)$) obtenidos con la caliza Granicarb con diferentes concentraciones de CO_2 durante la calcinación.

	Concentración de CO_2 durante la calcinación			
	0%	15%	40%	60%
t_s (min)	28.6	29.1	28.5	28.7
t_t (min)	25.3	16.4	14.0	16.9
$X(t_c)$	0.16	0.16	0.16	0.16

Se puede observar que no existen apenas diferencias en las curvas de ruptura obtenidas con las diferentes concentraciones de CO_2 durante la calcinación. Todas las curvas tienen puntos de ruptura, tiempos estequiométricos (t_s) y de la zona de transferencia (t_t), muy similares y alcanzan las mismas conversiones medias (Tabla 2.3), es decir, la misma capacidad de retención de SO_2 y la misma reactividad. Por lo tanto podemos concluir, de igual forma que habíamos visto en ATG, que la concentración de CO_2 presente en el ambiente de reacción durante la calcinación del sorbente no afecta a la sulfatación siempre que estemos dentro de las condiciones de presión parcial de CO_2 y temperatura donde no cambie de condiciones calcinantes a no calcinantes o viceversa.

En segundo lugar, se analizó la influencia de la concentración de CO_2 existente en la atmósfera de reacción durante la sulfatación en condiciones calcinantes. Puesto que, como hemos visto anteriormente, la concentración de CO_2 durante la calcinación no afecta a la sulfatación, se decidió en todos los casos calcinar las muestras con una concentración del 15% CO_2 , ya que con esta concentración se consigue una calcinación rápida de los sorbentes. La temperatura de operación fue $900\text{ }^\circ\text{C}$, la concentración de SO_2 de 3000 ppm y las concentraciones de CO_2 analizadas en la sulfatación fueron 0, 15 y 60%. En la Figura 2.54 se muestran los resultados obtenidos con la caliza Granicarb.

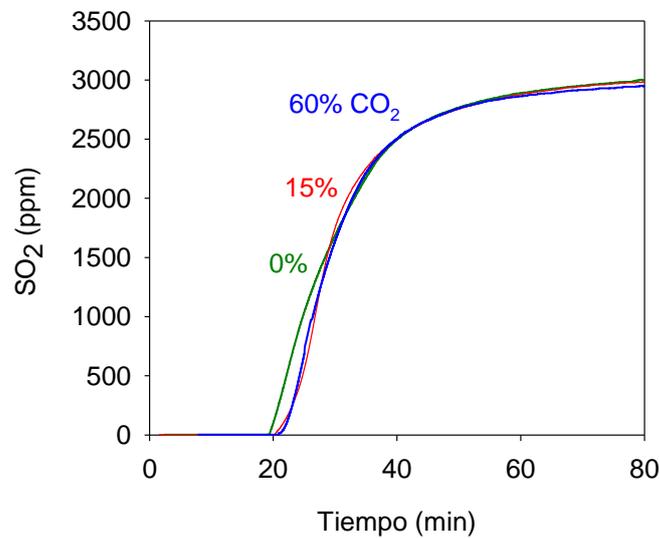


Figura 2.54. Curvas de ruptura de la caliza Granicarb sulfatadas en atmósfera con diferentes concentraciones de CO_2 . Calcinación 15% de CO_2 .

Tabla 2.4. Tiempos estequiométricos (t_s), tiempos de la zona de transferencia (t_t) y conversiones medias ($X(t_c)$) obtenidos con la caliza Granicarb con diferentes concentraciones de CO_2 durante la sulfatación.

	Concentración de CO_2 durante la sulfatación		
	0%	15%	60%
t_s (min)	28.4	28.7	29.1
t_t (min)	18.1	16.9	16.4
$X(t_c)$	0.16	0.16	0.16

Puede verse que al igual que en el caso anterior, no hay diferencia apreciable entre las curvas de ruptura obtenidas utilizando diferentes concentraciones de CO_2 durante la sulfatación. En la Tabla 2.4 se muestran los valores de los tiempos estequiométricos y de la zona de transferencia, así como las conversiones medias alcanzadas por la caliza. En este caso también podemos concluir que, de igual forma que habíamos visto en termobalanza, para unas condiciones determinadas la concentración de CO_2 durante la reacción de sulfatación no afecta al propio proceso de sulfatación durante la primera etapa de la reacción. Por este motivo, la concentración de CO_2 elegida como base para el estudio de las sulfataciones posteriores será del 60%.

Finalmente, en la Figura 2.55 se muestra el efecto de la concentración de CO_2 durante el proceso de sulfatación a una determinada temperatura ($850\text{ }^\circ\text{C}$) cuando se cambia de condiciones calcinantes (15% CO_2) a no calcinantes (60% CO_2). Puede verse en las curvas de ruptura que, para el caso de las calizas, el tiempo estequiométrico es apreciablemente mayor en condiciones calcinantes ($t_s=35.8$) que en condiciones no calcinantes ($t_s=2.2$), lo cual nos indica y al mismo tiempo corrobora los resultados obtenidos en ATG, que la capacidad de sulfatación de las calizas calcinadas es mayor que las calizas no calcinadas, especialmente en la primera etapa de la reacción de sulfatación. Esto es debido, como ya se ha comentado anteriormente, al desarrollo de la estructura porosa de las partículas durante el proceso de calcinación.

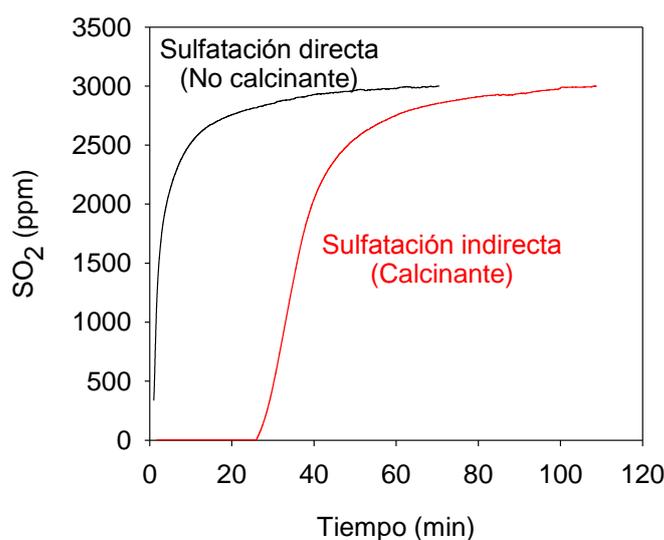


Figura 2.55. Efecto de la concentración de CO_2 a $850\text{ }^\circ\text{C}$ en las curvas de ruptura de la caliza Granicarb. 15% CO_2 (condiciones calcinantes) y 60% CO_2 (condiciones no calcinantes).

2.2.5.2 Efecto de la temperatura

Los experimentos realizados para analizar el efecto de la temperatura durante la primera etapa de la reacción de sulfatación en lecho fijo se muestran en la Tabla 2.5. Los experimentos se llevaron a cabo con los tres sorbentes (calizas Granicarb y Horcallana y dolomita Sierra de Arcos), en un intervalo de temperaturas de 850 a 950 °C para las calizas y 800-950 °C para la dolomita y manteniendo la concentración de CO₂ durante la sulfatación al 60%. Además, puesto que a la temperatura de 850 °C y 60% CO₂ el CaCO₃ no calcina, se hizo también un experimento con menor concentración de CO₂ (15%) para poder comparar todas las temperaturas en condiciones calcinantes, aunque hay que tener en cuenta que esta condición estaría dentro de las condiciones típicas de combustión convencional con aire. En el caso de la dolomita Sierra de Arcos, se llevaron a cabo dos experimentos en condiciones no calcinantes 800 y 850 °C y cuatro experimentos en condiciones calcinantes a 850, 900, 925 y 950 °C, manteniendo el resto de las variables igual que en los casos anteriores. En todos los experimentos la concentración de SO₂ fue de 3000 ppm y el tamaño de partícula fue 0.3-0.5 mm.

Tabla 2.5. Condiciones experimentales utilizadas en el reactor de lecho fijo para analizar el efecto de la temperatura en la reacción de sulfatación.

Condiciones	T (°C)	CO ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	dp (mm)
No calcinantes	800	60	3000	0.3-0.5 ^a
	850	60	3000	0.3-0.5
Calcinantes	850	15	3000	0.3-0.5 ^b
	900	60	3000	0.3-0.5
	925	60	3000	0.3-0.5
	950	60	3000	0.3-0.5

(a) Sólo con dolomita

(b) Sólo con calizas

En la Figura 2.56, se han representado las curvas de ruptura obtenidas durante la sulfatación de los tres sorbentes. Con el fin de comparar mejor las pendientes de las curvas de ruptura, se han representado también dichas curvas igualando el tiempo de ruptura (t_b) a $t=0$.

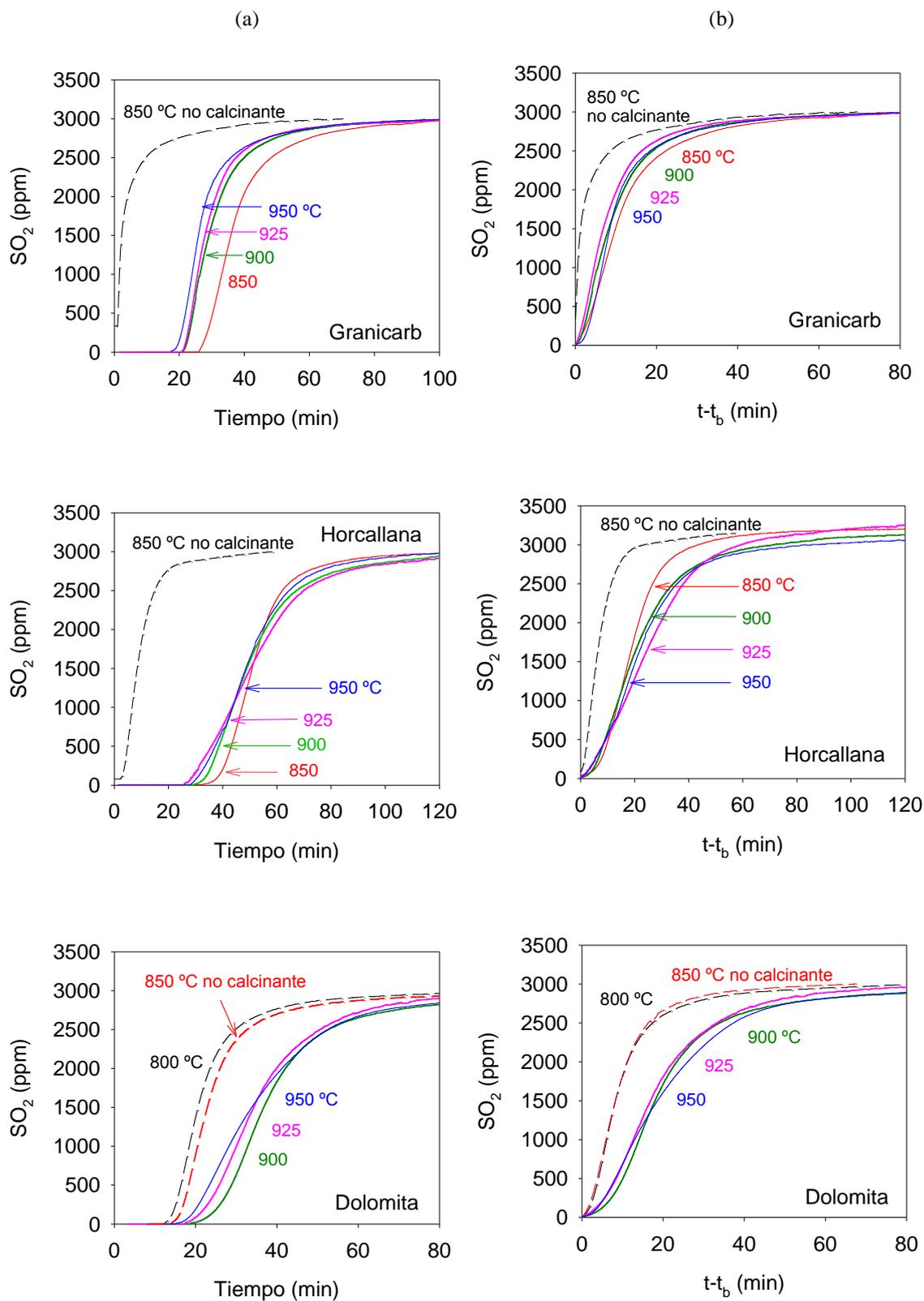


Figura 2.56. Curvas de ruptura (a) y pendientes (b) obtenidas con los sorbentes a diferentes temperaturas de sulfatación.

En la Tabla 2.6 se muestra una comparación de los tiempos estequiométricos, los tiempos de la zona de transferencia y las conversiones medias alcanzadas por los tres sorbentes estudiados.

Tabla 2.6. Tiempos estequiométricos (t_s), tiempos de la zona de transferencia (t_t) y conversiones medias ($\bar{X}(t_c)$) de los tres sorbentes en función de la temperatura.

Granicarb	850 °C	850 °C	900 °C	925 °C	950 °C	
	No calc.	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.	
	t_s (min)	2.2	35.8	29.1	27.9	25.9
	t_t (min)	2.4	19.7	16.4	14.7	17.0
$\bar{X}(t_c)$	0.01	0.20	0.16	0.15	0.14	
Horcallana	850 °C	850 °C	900 °C	925 °C	950 °C	
	No calc.	Calc.	Calc.	Calc.	Calc.	
	t_s (min)	8.4	50.8	48.9	50.3	48.5
	t_t (min)	12.1	36.8	39.1	41.9	40.9
$\bar{X}(t_c)$	0.05	0.29	0.28	0.29	0.28	
Dolomita	800 °C	850 °C	900 °C	925 °C	950 °C	
	No calc.	No calc.	Calc.	Calc.	Calc.	
	t_s (min)	20.6	21.1	36.8	34.3	33.8
	t_t (min)	16.5	16.5	36.1	33.9	37.2
$\bar{X}(t_c)$	0.42	0.43	0.75	0.70	0.69	

Como se observa en la Figura 2.56, en las dos calizas (Granicarb y Horcallana), las curvas con mayor punto de ruptura corresponde a 850 °C en condiciones calcinantes, que es el experimento llevado a cabo en condiciones típicas de combustión convencional con aire (15% CO₂). Esto significa que en esas condiciones la caliza tiene mayor capacidad de retención de SO₂ debido a que los poros de las partículas tardan algo más en taponarse por la capa externa de CaSO₄. Como consecuencia (ver Tabla 2.6), las mayores conversiones se obtienen a esa temperatura. Sin embargo, en condiciones de oxidación (60% CO₂) la caliza no calcina a 850 °C, por lo tanto su porosidad y superficie específica son muy pequeñas y apenas tienen capacidad para retener el SO₂.

El resto de las curvas obtenidas en condiciones calcinantes (900, 925 y 950 °C) tienen puntos de ruptura muy parecidos. Los tiempos estequiométricos no están influenciados

por la temperatura en la caliza Horcallana y hay una muy ligera tendencia a disminuir el valor del tiempo estequiométrico en la caliza Granicarb conforme aumenta la temperatura. Esto nos indica que la capacidad de sulfatación de la caliza Horcallana apenas está influenciada por la temperatura en el rango de operación estudiado. En el caso de la caliza Granicarb, un aumento de la temperatura produce una ligera disminución en la capacidad de sulfatación, confirmando los resultados que se han obtenido en termobalanza.

Con respecto a la reactividad, es decir, a las pendientes de las curvas de ruptura, vemos que en las dos calizas, a excepción de la curva de 850 °C de la caliza Horcallana, todas tienen las pendientes prácticamente iguales. Esto nos indica, como ya habíamos visto en termobalanza, que durante la primera etapa de la reacción de sulfatación en condiciones calcinantes (sulfatación indirecta), la temperatura apenas influye en la velocidad de reacción, ya que está controlada por la difusión del SO_2 en el sistema poroso de la partícula y apenas existe control cinético de la reacción.

En el caso de la dolomita (Figura 2.56), las curvas de ruptura obtenidas en condiciones no calcinantes (800 y 850 °C) son las que tienen el punto de ruptura más temprano, es decir, la dolomita se satura antes porque es menos porosa y alcanza por lo tanto menores conversiones en estas condiciones (ver Tabla 2.6). Cabe recordar que la porosidad de la dolomita en condiciones calcinantes se debe a la calcinación del CaCO_3 y MgCO_3 , obteniéndose CaO y MgO , mientras que en condiciones no calcinantes calcina únicamente el MgCO_3 , obteniéndose CaCO_3 y MgO . Sin embargo, si se comparan estas retenciones con las obtenidas con las calizas en condiciones no calcinantes, se observa que las retenciones son notablemente mayores en la dolomita que en las calizas debido a que la dolomita está semicalcinada (por la calcinación de MgCO_3 a MgO) y por lo tanto ha desarrollado más porosidad que las calizas en dichas condiciones.

En el resto de las curvas de ruptura obtenidas con la dolomita en condiciones calcinantes (900, 925 y 950 °C) se observan puntos de ruptura similares a las tres temperaturas aunque, al igual que en el caso de la caliza Granicarb, se observa un ligero descenso en la capacidad de retención del sorbente al aumentar la temperatura desde 900 a 950 °C.

El análisis de las pendientes de las curvas de ruptura muestra que la reactividad de la dolomita con el SO_2 es mayor en condiciones no calcinantes (800 y 850 °C) que en condiciones calcinantes. Esto puede ser debido a las propias características de la dolomita o a que, como ya se ha comentado anteriormente, a 800 y 850 °C estén reaccionando tanto el CaCO_3 como el MgO , lo cual no ocurre a temperaturas mayores de 900 °C.

A continuación se muestra una comparación de los tres sorbentes estudiados en el reactor de lecho fijo. En la Figura 2.57a se han representado las curvas de ruptura de las dos calizas durante la sulfatación indirecta en las condiciones del caso base, es decir a 900 °C, 60% CO_2 , 3000 ppm SO_2 y un $\text{dp} = 0.3 - 0.5$ mm. En esta comparación no se ha incluido la dolomita puesto que la cantidad de muestra introducida fue 3 y no 6 gramos como en el caso de las calizas y por lo tanto los tiempos de ruptura no son comparables. En la Figura 2.57b se han representado las zonas de transferencia de las curvas de ruptura de los tres sorbentes, y en la Tabla 2.7 se muestran los valores de tiempos estequiométricos (t_s), tiempos de la zona de transferencia (t_t) y conversiones medias ($\bar{X}(t_c)$) de los tres sorbentes en el caso base.

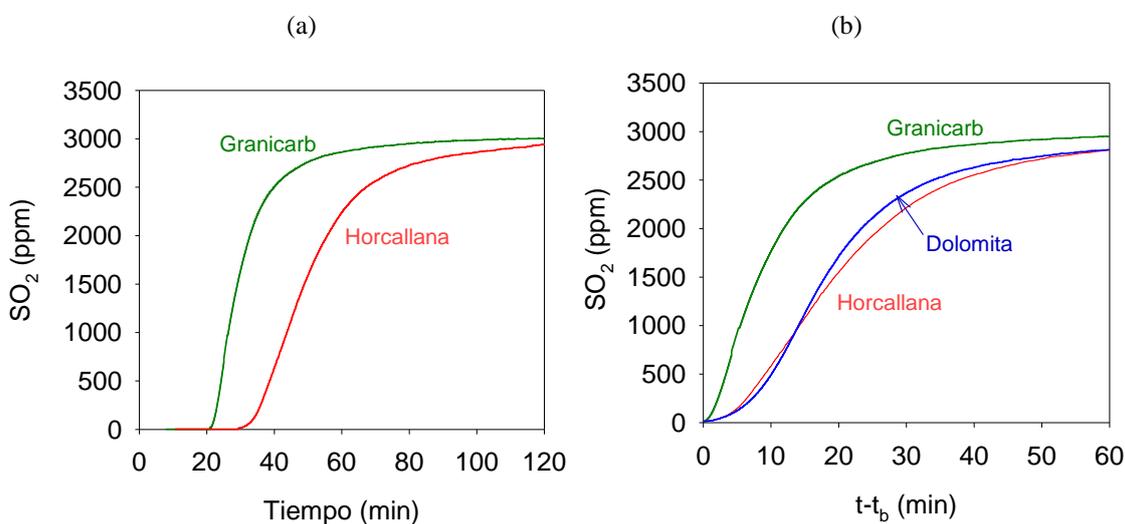


Figura 2.57. (a) Comparación de las curvas de ruptura de las dos calizas. (b) Comparación de las pendientes de las curvas de ruptura de los tres sorbentes. 900 °C, 60 % CO_2 , 3000 ppm SO_2 , $\text{dp}=0.3-0.5$ mm.

Tabla 2.7. Tiempos estequiométricos (t_s), tiempos de la zona de transferencia (t_t) y conversiones medias ($\bar{X}(t_c)$) de los tres sorbentes en el caso base.

	Granicarb (6 g)	Horcallana (6 g)	Dolomita (3 g)
t_s (min)	29.1	48.9	36.8
t_t (min)	16.4	39.1	36.1
$\bar{X}(t_c)$	0.16	0.28	0.75

En la Figura 2.57a y en la Tabla 2.7 podemos ver que la caliza Horcallana presenta mayores tiempos de ruptura y estequiométricos y por lo tanto una mayor capacidad de sulfatación durante la primera etapa que la caliza Granicarb. Sin embargo, si nos fijamos en las pendientes de las curvas de ruptura (Figura 2.57b), observamos que la curva de la caliza Granicarb presenta mayor pendiente de la curva de la caliza Horcallana, lo cual nos indica que la reactividad de la caliza Granicarb es mayor que la reactividad de la caliza Horcallana. Resultados muy similares se obtuvieron en los experimentos de termobalanza.

Por otro lado, la pendiente de la curva de ruptura de la dolomita en condiciones calcinantes es ligeramente mayor que la de la caliza Horcallana, lo cual indica que la reactividad de la dolomita es ligeramente mayor que la de la caliza Horcallana, pero menor que la de la caliza Granicarb.

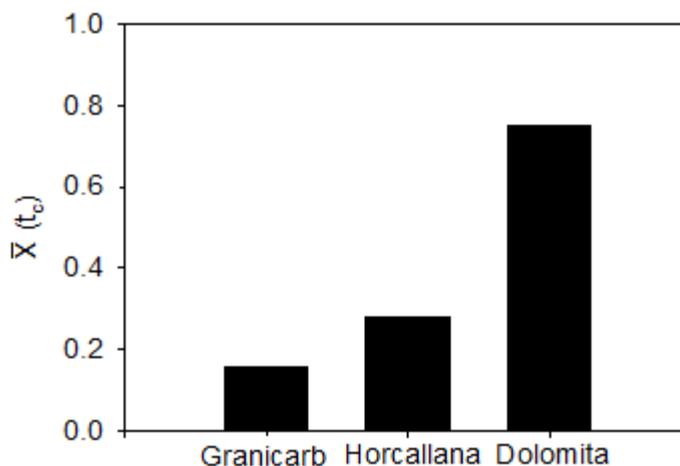


Figura 2.58. Conversiones medias de sulfatación alcanzadas por los distintos sorbentes durante la primera etapa de la reacción de sulfatación en el reactor de lecho fijo.

Para comparar la capacidad de sulfatación de las calizas con la dolomita, en la Figura 2.58 se han representado las conversiones medias de sulfatación alcanzadas por cada sorbente. En esta comparación se observa que la máxima conversión de sulfatación se obtiene con la dolomita, ya que en este sorbente, debido a la presencia del MgO, son necesarias mayores conversiones de sulfatación para producir el bloqueo de los poros de las partículas.

2.2.5.3 Efecto del tamaño de partícula

Para analizar el efecto del tamaño de partícula del sorbente en el lecho fijo se han utilizado los siguientes cortes de tamaño de partículas: 0.1-0.2, 0.3-0.5, 0.5-0.63 y 0.63-0.8 mm. En estos experimentos se fijó una temperatura de 900 °C, una concentración de SO₂ de 3000 ppm y una concentración de CO₂ del 15% durante la calcinación y 60% durante la sulfatación, es decir, todos los experimentos se realizaron bajo condiciones calcinantes y con concentraciones de CO₂ durante la sulfatación típicas de oxidación.

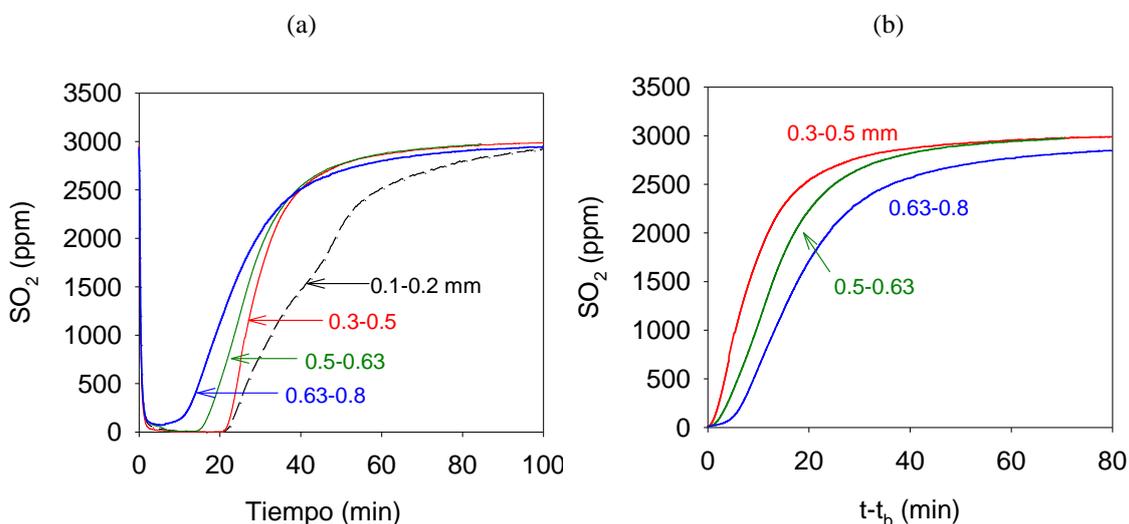


Figura 2.59. (a) Curvas de ruptura y (b) pendientes de las curvas de ruptura obtenidas con diferentes tamaños de partícula de la caliza Granicarb.

En la Figura 2.59 se muestran las curvas de ruptura obtenidas con los distintos tamaños de partículas de la caliza Granicarb. Se puede observar claramente en la Figura 2.59a cómo la curva de ruptura se va desplazando hacia tiempos de ruptura mayores conforme disminuye el tamaño de partícula de la caliza. Además, las pendientes de la curva de ruptura (Figura 59b) también aumentan al disminuir el tamaño de partícula, es decir, aumenta la reactividad de los sorbentes al disminuir su tamaño.

La curva de ruptura obtenida con el tamaño de partícula 0.1-0.2 mm muestra cambios de pendiente por lo que no se puede considerar como representativa de este tamaño. Esto fue debido a que la diferencia de tamaño de partícula entre la arena y la caliza era muy grande y se producía arrastre de la caliza hacia la parte inferior del lecho. Diferentes experimentos realizados con este tamaño de partícula mostraron que estos no eran repetitivos, por lo que los resultados obtenidos con este tamaño no se han considerado en la comparación.

Tabla 2.8. Tiempos estequiométricos (t_s), tiempos de transferencia (t_t) y conversiones medias ($\bar{X}(t_c)$) de la caliza Granicarb en función del tamaño de partícula.

	Tamaño de partícula (mm)		
	0.3-0.5	0.5-0.63	0.63-0.8
t_s (min)	29.1	25	23.4
t_t (min)	16.4	31.2	34.1
$\bar{X}(t_c)$	0.16	0.15	0.13

En la Tabla 2.8 se muestran los valores de tiempos estequiométricos (t_s), tiempos de transferencia (t_t) y conversiones medias ($\bar{X}(t_c)$) obtenidos con los diferentes tamaños de partícula. Los valores del tiempo estequiométrico y conversión media alcanzados por cada tamaño de partícula de sorbente disminuyen al aumentar el tamaño de partícula. Al igual que en termobalanza, esto indica que al disminuir el tamaño de partícula aumenta la capacidad de retención de SO_2 por parte del sorbente y por lo tanto se obtienen mayores conversiones antes del bloqueo de los poros.

2.2.5.4 Comparación de los resultados del lecho fijo y termobalanza

Las dos técnicas experimentales utilizadas, termobalanza y lecho fijo, no pueden ser comparadas directamente desde un punto de vista cuantitativo, ya que la termobalanza ha sido usada como reactor diferencial y el lecho fijo como reactor integral. Además, los tamaños de partícula utilizados en termobalanza han sido de 0.1 – 0.2 mm mientras que en el lecho fijo se han utilizado tamaños mayores, de 0.3 – 0.5 mm. Sin embargo, estas técnicas nos han permitido hacer una comparación cualitativa respecto a las reactividades y conversiones de sulfatación obtenidas con los tres sorbentes cálcicos, concluyéndose que los resultados obtenidos en termobalanza concuerdan con los obtenidos en el reactor de lecho fijo.

Capítulo 3

ESTUDIO CINÉTICO DE LA SEGUNDA ETAPA DE LA REACCIÓN DE SULFATACIÓN



3 ESTUDIO CINÉTICO DE LA SEGUNDA ETAPA DE LA REACCIÓN DE SULFATACIÓN

La reacción de sulfatación de compuestos cálcicos (calizas o dolomitas) es un caso concreto dentro de las reacciones sólido-gas no catalíticas en la cual existe un cambio en la estructura del sólido al irse produciendo la reacción. En la reacción de sulfatación el sorbente sólido (CaCO_3 o CaO) reacciona con el gas de reacción (SO_2 y O_2) para formar un producto sólido (CaSO_4) que es un compuesto estable en condiciones ambientales y no peligroso para el medio ambiente.

Como ya se ha comentado, dependiendo de la temperatura y la presión parcial de CO_2 , el sorbente cálcico puede calcinar o no calcinar. Si se produce la calcinación (R-3.1), ésta conduce a la formación en las partículas del sorbente de una estructura porosa con altos valores de porosidad y superficie específica que facilitan la reacción con el SO_2 y el O_2 (R-3.2). En el caso de no producirse la calcinación, tendrá lugar la sulfatación directa del sorbente (R-3.3). En el caso de las dolomitas, en las condiciones en las que se produce la retención de SO_2 por medio de los sorbentes cálcicos el MgCO_3 se encuentra siempre calcinado (R-3.4), en forma de MgO . Así, en condiciones no calcinantes (R-3.7), el sólido reactivo será la forma semicalcinada de la dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$), que al tratarse de una especie en la que se ha producido la calcinación del MgCO_3 tiene una porosidad y superficie específica mayores a las del sorbente natural. En condiciones calcinantes (R-3.5), el sólido reactivo será la forma calcinada de la dolomita ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$) (R-3.6).

Reacciones de las calizas:

Calcinación

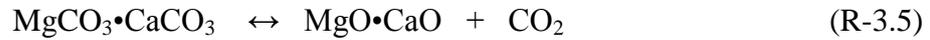
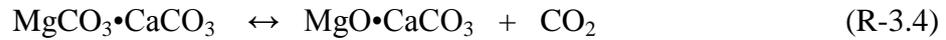


Sulfatación



Reacciones de las dolomitas:

Calcinación



Sulfatación



En condiciones de oxidación, debido a la recirculación del CO_2 , la presión parcial de CO_2 en la caldera es mucho mayor que en la combustión con aire, pudiendo existir condiciones calcinantes o no calcinantes dependiendo de la temperatura de operación del combustor.

En la sulfatación, dependiendo de las condiciones de operación (temperatura, presión parcial de CO_2 , tamaño de partícula, etc.), pueden tener una mayor influencia unas u otras resistencias en la velocidad de reacción. Así, entre las principales resistencias que pueden controlar la velocidad de la reacción de sulfatación, tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes, se pueden distinguir las siguientes: (1) la difusión externa; (2) la difusión de SO_2 y O_2 en los poros de las partículas; (3) la difusión de SO_2 y O_2 a través de la capa de producto; y (4) la reacción química superficial. La influencia de las distintas resistencias puede cambiar al variar las condiciones de operación e incluso durante el transcurso de la reacción.

El modelado de la reacción de sulfatación de sorbentes cálcicos ha sido objeto de estudio por parte de muchos investigadores. En la bibliografía existen abundantes modelos que predicen el comportamiento de los sorbentes cálcicos durante el proceso de sulfatación en condiciones de combustión convencional con aire. De entre ellos destacan los modelos mecanísticos los cuales tienen en cuenta todos los procesos relacionados con la reacción sólido/gas. En ellos se incluyen los modelos de poro (Ramachandran y Smith, 1977; Bhatia y Perlmutter, 1981; Sotirchos y Yu, 1984; Sotirchos y Zarkanitis, 1992; Adánez y col., 2000) y los modelos de grano (Hartman y Coughlin, 1974; Georgakis y col., 1979; Yu y Sotirchos, 1987; Mahuli y col., 1999;

Bhattacharya y Purohit, 2004), los cuales predicen el comportamiento del sorbente operando dentro de unas determinadas condiciones. Sin embargo, estos modelos resultan complejos para ser integrados dentro del modelado general del combustor donde la combustión del carbón y la sulfatación del sorbente tienen lugar simultáneamente.

Existen otros modelos más simples basados en expresiones empíricas o pseudo-empíricas que permiten integrar la sulfatación dentro del modelado del combustor y simular simultáneamente la combustión y la sulfatación. Estos modelos asemejan la sulfatación de la partícula de sorbente a procesos de desactivación catalítica (Lee y Georgakis, 1981; Zheng y col., 1982; Suyadal y col., 2005), a modelos de grano (Han y col., 2005) o a modelos de núcleo decreciente (MND), que a su vez pueden suponer que la sulfatación se realiza en dos etapas (Hajaligol y col., 1988; Tullin y col., 1993; Fuertes y col., 1994a), pueden usar una difusividad variable con la conversión de sulfatación (Zevenhoven y col., 1998a; Rahmani y Sohrabi, 2006) o pueden suponer variable la superficie interna de la partícula (Zevenhoven y col., 1998b). Los modelos anteriores han sido desarrollados para condiciones de combustión convencional con aire. Sin embargo, Liu y col. (2001) usaron también un MND para modelar la sulfatación del sorbente bajo condiciones de oxicomustión en CCP.

En este capítulo se va a proponer un modelo capaz de predecir la reacción de sulfatación de los sorbentes más típicos en condiciones de oxicomustión para tiempos y tamaños de partícula típicos de LFC.

En el Capítulo 2 se ha visto que con los tamaños de partícula de sorbente y condiciones de operación típicas de los lechos fluidizados, la reacción de sulfatación se produce principalmente en dos etapas, tanto si ésta se realiza bajo condiciones calcinantes como no calcinantes. Además, se ha concluido que la primera etapa de la reacción es muy rápida y especialmente en condiciones calcinantes está controlada por la difusión del SO_2 a través del sistema poroso de la partícula. Esta etapa termina cuando el sistema poroso de la partícula se bloquea por la formación de la capa de CaSO_4 y se dificulta el paso del gas reactante hacia el interior de la partícula. A partir de este punto, la reacción empieza a estar controlada por la difusión a través de la capa de producto formada. La

reacción química puede afectar al espesor de la capa de producto donde tiene lugar la reacción de sulfatación. En el caso de condiciones no calcinantes el proceso de sulfatación es muy similar pero teniendo en cuenta que en este caso, como las partículas de las calizas son muy poco porosas, durante la primera etapa la conversión alcanzada por el sorbente es muy baja, ya que la reacción únicamente se produce en la superficie externa o en las grietas de las partículas.

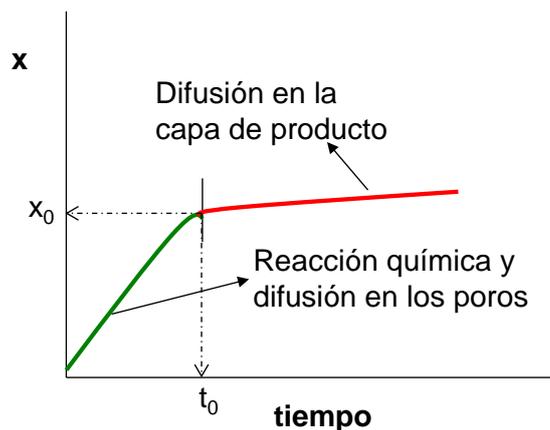


Figura 3.1. Curva tipo conversión-tiempo de la sulfatación de un sorbente cálcico.

En la Figura 3.1 se muestra una curva conversión-tiempo típica del proceso de sulfatación donde se detallan las dos etapas controlantes de reacción. En esta curva el cambio de pendiente (x_0, t_0) representa el cambio en el mecanismo controlante de la velocidad de reacción. La segunda etapa de la reacción de sulfatación es mucho más lenta que la primera, por lo que el aumento de la conversión por unidad de tiempo es también mucho menor, aunque cabe indicar que para tiempos de residencia largos, típicos en LFC, el aumento de conversión de las partículas debido a la actividad residual del sorbente durante la difusión a través de la capa de producto puede llegar a ser muy significativa (Abanades y col., 2000 y 2003; Wu y col., 2002).

En un trabajo previo realizado por nuestro grupo de investigación se modeló la cinética de la primera etapa de la reacción de sulfatación de las calizas en condiciones calcinantes y con altas concentraciones de CO_2 , es decir, de la sulfatación indirecta en condiciones de oxidación (de Diego y col., 2013b). En este modelo, se supuso que la primera etapa de la reacción de sulfatación de las calizas estaba controlada por la

difusión del SO_2 a través del sistema poroso de la partícula, siendo prácticamente despreciable el control de la reacción química. Conforme la reacción de sulfatación avanzaba, los poros se iban sulfatando, y por lo tanto su volumen disminuía, hasta producirse el bloqueo de los poros y la formación de la capa externa de sulfato. A partir de este momento la reacción de sulfatación comenzaba a estar controlada por la difusión de SO_2 y O_2 en la capa de producto formada. Con el modelo desarrollado, a partir de los resultados experimentales obtenidos en termobalanza (García-Labiano y col., 2011) y en un reactor de lecho fluidizado discontinuo (de Diego y col., 2011), se obtuvieron los parámetros cinéticos para la primera etapa de la reacción de sulfatación de las calizas Granicarb y Horcallana.

En este capítulo se van a obtener los parámetros cinéticos de la segunda etapa de la reacción de sulfatación de las calizas Granicarb y Horcallana, tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes, es decir, tanto para la reacción de sulfatación indirecta como directa, operando en condiciones típicas de oxidación. Para ello se utilizarán los resultados obtenidos en los experimentos de termobalanza de larga duración, donde se han podido observar claramente las dos etapas de que consta la reacción de sulfatación de las calizas. Basándonos en los resultados de la caracterización de las calizas sulfatadas realizados en el Capítulo 2, se ha supuesto que el mecanismo de sulfatación que siguen las partículas de caliza en esta etapa es el modelo de núcleo decreciente (MND), es decir, las partículas van reaccionando hacia su interior aumentando el espesor su capa. Además, se ha supuesto que las partículas son esféricas, isoterma y que la conversión de sulfatación en la capa de producto es uniforme.

3.1 Cinética de la segunda etapa de la reacción de sulfatación indirecta (condiciones calcinantes)

En el MND, cuando se ha formado una capa de producto alrededor de la partícula, el gas reactante tiene que difundir a través de ella para alcanzar el núcleo sin reaccionar y se supone que la reacción está controlada por la difusión del gas reactante a través de la capa de producto formada. Si no hay cambio en el tamaño de las partículas durante el

proceso de sulfatación, el espesor de la capa de producto “e” asociado a la conversión del sorbente viene definido por la ecuación 3.1 (Levenspiel, 1999).

$$e = \frac{dp}{2} [1 - (1 - x)^{1/3}] \quad (3.1)$$

Y la conversión de sulfatación (x) alcanzada a cada tiempo (t) de la reacción se calcula mediante la ecuación 3.2:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - x)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x) \quad (3.2)$$

donde τ es el tiempo necesario para alcanzar la conversión completa de la partícula y viene definido como:

$$\tau = \frac{\rho_{CaO} \cdot dp^2}{24 \cdot D_S \cdot C_{SO_2}^n} \quad (3.3)$$

siendo ρ_{CaO} la densidad molar del CaO, dp el diámetro de partícula, D_S el coeficiente de difusión en la capa de producto, C_{SO_2} la concentración molar de SO_2 y n el orden de reacción.

Reescribiendo la ecuación 3.2 para la parte de la curva correspondiente a la segunda etapa de la reacción de sulfatación, se obtiene la ecuación 3.4.

$$\frac{t - t_0}{\tau} = 3[(1 - x_0)^{2/3} - (1 - x)^{2/3}] - 2(x - x_0) \quad (3.4)$$

donde t_0 es el tiempo necesario para alcanzar la conversión de sulfatación x_0 , siendo ésta la conversión de sulfatación donde comienza la segunda etapa de la reacción de sulfatación.

Como se ha comentado anteriormente, en el proceso de sulfatación de los sorbentes cálcicos, como el volumen molar del $CaSO_4$ formado durante la sulfatación es mayor que el volumen molar del CaO, los poros se saturan y se bloquean y habitualmente se

supone que hay una conversión máxima o conversión límite (x_{lim}) que pueden alcanzar las partículas de sorbente (Milne y col., 1990). Esta conversión máxima es función de la porosidad inicial de las partículas y se calcula con la siguiente expresión:

$$x_{lim} = \frac{\varepsilon_{CaO}}{(Z_s - 1)(1 - \varepsilon_{CaO})} \quad (3.5)$$

siendo ε_{CaO} la porosidad inicial de las partículas calcinadas y Z_s la relación de volumen molares entre el producto y el reactante, es decir, entre $CaSO_4$ y CaO al tratarse de sorbentes calcinados.

Teniendo en cuenta esta conversión límite, las ecuaciones 3.1 y 3.4 darían lugar a las siguientes ecuaciones (Abanades y col., 2000):

$$e = \frac{dp}{2} \left[1 - \left(1 - \frac{x}{x_{lim}} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (3.6)$$

$$\frac{t - t_0}{\tau} = 3 \left[\left(1 - \frac{x_0}{x_{lim}} \right)^{2/3} - \left(1 - \frac{x}{x_{lim}} \right)^{2/3} \right] - 2 \left(\frac{x - x_0}{x_{lim}} \right) \quad (3.7)$$

donde el tiempo necesario para alcanzar la conversión completa de la partícula (τ) viene definido como:

$$\tau = \frac{\rho_{CaO} \cdot x_{lim} \cdot dp^2}{24 \cdot D_s \cdot C_{SO_2}^n} \quad (3.8)$$

Si calculamos las conversiones límites predichas por la ecuación 3.5 para el caso de las calizas Granicarb y Horcallana utilizadas en este estudio, se obtienen unos valores de 0.56 y 0.58, respectivamente teniendo en cuenta que las porosidades iniciales de las partículas de las calizas calcinadas eran 0.49 y 0.498, y teniendo en cuenta que el cociente de los volúmenes molares (Z_s) entre el $CaSO_4$ ($46 \text{ cm}^3/\text{mol}$) y CaO ($16.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$) tiene un valor de 2.72 (Milne y col., 1990).

Si observamos con detalle las curvas conversi3n-tiempo mostradas en el Cap3tulo 2, vemos que con las dos calizas, con el tama1o de part3cula 0.1-0.2 mm, se obtienen conversiones de sulfataci3n superiores a la conversi3n l3mite. Este hecho tambi3n es comentado por Anthony y Granaststein (2001) en una revisi3n sobre el proceso de sulfataci3n en lechos fluidizados. Esto nos est3 indicando que o bien el modelo que se cumple es el modelo de n3cleo decreciente sin limitaci3n por la conversi3n l3mite o bien que una vez que se alcanza la conversi3n l3mite el sorbente puede seguir reaccionando hasta alcanzar conversiones mayores. Ahora bien, independientemente del modelo que se cumpla, las part3culas no pueden sulfatarse m3s de la conversi3n l3mite sin aumentar su tama1o. Por lo tanto, se deduce que en estos casos tiene que haber un aumento del tama1o de las part3culas, como tambi3n se1alaron Mattisson y Lyngfelt (1998a).

Las ecuaciones propuestas anteriormente 3nicamente son v3lidas para el caso en que el tama1o de las part3culas no var3e con la conversi3n de sulfataci3n. Sin embargo, teniendo en cuenta que para conversiones de sulfataci3n del 100% el di3metro de las part3culas 3nicamente aumenta un 7.6% y que, adem3s, pr3cticamente nunca se alcanzan estas conversiones, con fines pr3cticos, y sin cometer mucho error en la determinaci3n de los par3metros cin3ticos, podemos suponer que el tama1o de las part3culas permanece constante durante el transcurso de la reacci3n y suponer como di3metro de las part3culas un di3metro medio entre el inicial y el final a conversi3n del 100%.

Teniendo en cuenta la suposici3n anterior, se ha modelado y obtenido los par3metros cin3ticos de la segunda etapa del proceso de sulfataci3n de las calizas con el Modelo de N3cleo Decreciente sin conversi3n l3mite, en base a los resultados obtenidos por Laursen y col. (2000) que encontraron capas sulfatadas con concentraciones de sulfato de hasta el 95% y el interior de la part3cula (el n3cleo) sin sulfatar. En la Figura 3.2 se muestra esquem3ticamente la sulfataci3n de una part3cula de caliza seg3n este modelo.

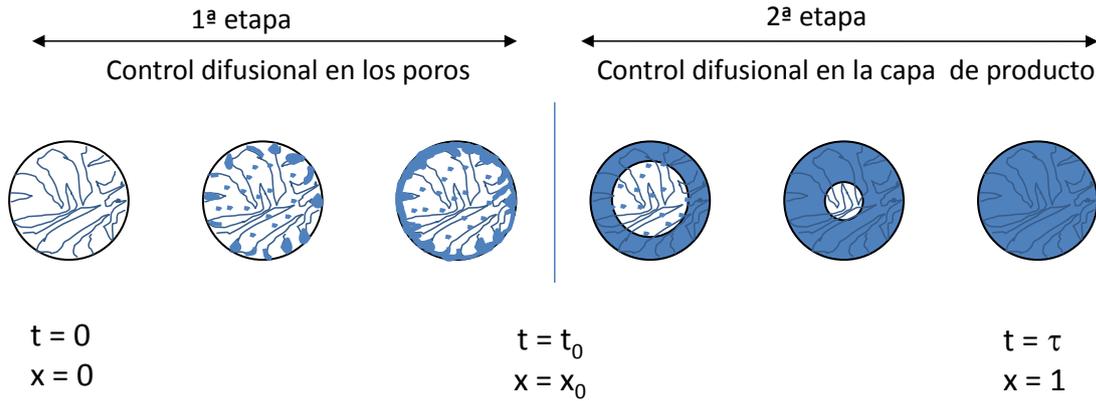


Figura 3.2. Mecanismo de sulfatación indirecta de una partícula de caliza según el modelo MND sin conversión límite.

Las expresiones para el cálculo de la conversión de sulfatación en función del tiempo con el modelo supuesto vienen dadas, a partir de las ecuaciones 3.3 y 3.4, por las ecuaciones 3.9 y 3.10.

$$\frac{t - t_0}{\tau_I} = 3[(1 - x_0)^{2/3} - (1 - x)^{2/3}] - 2(x - x_0) \quad (3.9)$$

$$\tau_I = \frac{\rho_{CaO} \cdot dp_m^2}{24 \cdot D_{S,I} \cdot C_{SO_2}^n} \quad (3.10)$$

Siendo t_0 y x_0 los mismos parámetros que en la ecuación 3.4, $D_{S,I}$ el coeficiente de difusión de SO_2 a través la capa de producto durante la sulfatación indirecta y dp_m el diámetro de partícula medio entre el inicial y el final a conversión del 100% calculado como:

$$dp_m = \sqrt{1.076 \cdot dp_i^2} \quad (3.11)$$

donde dp_i es el diámetro inicial de la partícula y 1.076 es el factor de aumento del diámetro calculado en base a los volúmenes molares del $CaCO_3$ y del $CaSO_4$.

A continuación se detalla el proceso seguido para la determinación de los parámetros cinéticos de la segunda etapa de la reacción de sulfatación indirecta a partir de los datos experimentales obtenidos en termobalanza con las calizas Granicarb y Horcallana. No se han obtenido los parámetros cinéticos de la caliza Brecal, ya que como se ha visto en el Capítulo 2 esta caliza no sigue el modelo de núcleo decreciente. Asimismo, tampoco se han determinado los parámetros cinéticos de la dolomita, ya que en este sorbente la segunda etapa de reacción tiene poca influencia, mucho menor que en las calizas, en el proceso global de la sulfatación y por lo tanto la determinación de los parámetros cinéticos está sometida a una importante incertidumbre. Además, puesto que con este sorbente no se llega a la conversión límite, es decir, no se llegan a taponar completamente los poros, es dudoso suponer que sigan como modelo de reacción el modelo de núcleo decreciente.

3.1.1 Determinación de los tiempos de reacción completa

Con la ecuación 3.9 se han obtenido los tiempos de reacción o conversión completa (τ_1) que mejor ajustaban los resultados experimentales obtenidos en termobalanza con las calizas Granicarb y Horcallana. El proceso de ajuste ha consistido en minimizar el sumatorio de errores relativos (ecuación 3.12). Para ello, como se muestra en la Figura 3.3, se iban suponiendo distintos valores de τ_1 , se iban calculando los tiempos teóricos (t_{teo}) en función de las conversiones de sulfatación con la ecuación 3.9 y se iban calculando los sumatorios de errores relativos (Er). El valor óptimo de τ_1 para cada curva experimental es el que minimiza el valor del sumatorio de errores relativos dado por la ecuación 3.12

$$Er = \frac{\sum \left| \frac{t_{exp} - t_{teo}}{t_{exp}} \right|}{N_{valores}} \quad (3.12)$$

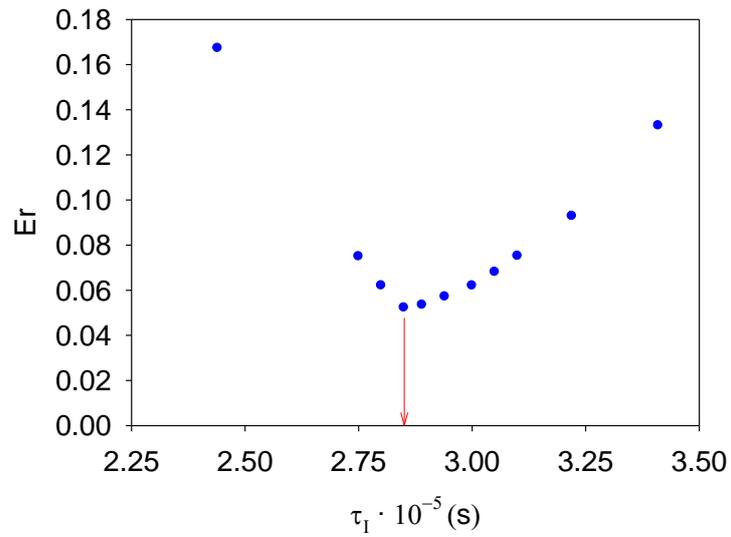


Figura 3.3. Proceso de determinación del tiempo de conversión completa minimizando el error relativo.

En las Tablas 3.1 y 3.2 se muestran los valores de los tiempos de reacción completa obtenidos para las distintas condiciones experimentales de sulfatación indirecta de las calizas Granicarb y Horcallana respectivamente.

Tabla 3.1. Tiempos de reacción completa para la caliza Granicarb.

SO ₂ (ppm)	T (°C)	dp (mm)	τ_1 (s)
500	900	0.1-0.2	$2.69 \cdot 10^6$
1000			$1.16 \cdot 10^6$
1500			$5.21 \cdot 10^5$
3000			$2.95 \cdot 10^5$
5000			$1.77 \cdot 10^5$
3000	900	0.1-0.2	$2.95 \cdot 10^5$
	925		$3.35 \cdot 10^5$
	950		$3.71 \cdot 10^5$
	975		$4.43 \cdot 10^5$
3000	900	0.1-0.2	$2.95 \cdot 10^5$
		0.4-0.5	$1.90 \cdot 10^6$
		0.63-0.8	$6.77 \cdot 10^6$

Tabla 3.2. Tiempos de reacción completa de la caliza Horcallana.

SO ₂ (ppm)	T (°C)	dp (mm)	τ _I (s)
500	900	0.1-0.2	1.09 10 ⁶
1000			3.08 10 ⁵
3000			1.64 10 ⁵
5000			1.33 10 ⁵
3000	900	0.1-0.2	1.64 10 ⁵
	925		1.49 10 ⁵
	950		1.47 10 ⁵
	975		1.42 10 ⁵
3000	900	0.1-0.2	1.64 10 ⁵
		0.3-0.5	1.03 10 ⁶
		0.63-0.8	2.48 10 ⁶

3.1.2 Determinación del orden de reacción

El tiempo necesario para alcanzar la reacción completa (τ_I) de los sorbentes varía en función de la concentración de SO₂, por lo tanto, a partir de los resultados de tiempos de reacción completa obtenidos con diferentes concentraciones de SO₂ (500, 1000, 1500, 3000 y 5000 ppm) y mostrados en las Tablas 3.1 y 3.2 podemos obtener el orden de reacción respecto al SO₂ para las dos calizas estudiadas. Para ello la ecuación 3.10 se ha linealizado obteniéndose la ecuación 3.13.

$$\ln \tau_I = \ln \left(\frac{\rho_{CaO} \cdot dp_m^2}{24 \cdot D_{S,I}} \right) - n \cdot \ln C_{SO_2} \quad (3.13)$$

Representando los logaritmos de τ_I frente a los logaritmos de la concentración de SO₂ se obtiene el orden de reacción, n, como la pendiente de la línea de regresión. En la Figura 3.4 se muestran los ajustes realizados y las líneas de regresión obtenidas con las dos calizas. Se puede observar como para las dos calizas el orden de reacción respecto al SO₂ es prácticamente 1. Por lo tanto se ha supuesto orden de reacción 1 respecto al SO₂ para la reacción de sulfatación indirecta.

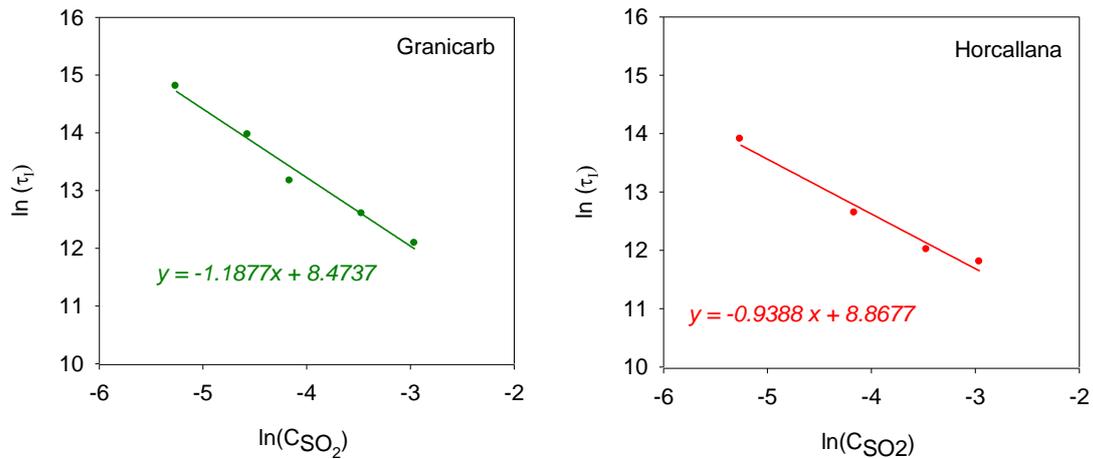


Figura 3.4. Determinación del orden de reacción respecto del SO_2 en la segunda etapa de la reacción de sulfatación indirecta de las calizas Granicarb y Horcallana.

3.1.3 Determinación de los coeficientes de difusión de SO_2 a través de la capa de sulfato.

Los coeficientes de difusión de SO_2 a través de la capa de sulfato son función de la temperatura de reacción. Por lo tanto, una vez conocido el orden de reacción y con los valores de tiempos de reacción completa obtenidos a diferentes temperaturas, los cuales se han mostrado en las Tablas 3.1 y 3.2, se han obtenido los coeficientes de difusión de SO_2 a través de la capa de sulfato ($D_{S,I}$) a cada temperatura de trabajo. Dichos valores se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Coeficientes de difusión de SO_2 a través de la capa de sulfato para la reacción de sulfatación indirecta de las calizas Granicarb y Horcallana.

T (°C)	Granicarb	Horcallana
	$D_{S,I}$ (m ² /s)	$D_{S,I}$ (m ² /s)
900	$5.78 \cdot 10^{-9}$	$1.04 \cdot 10^{-8}$
925	$5.20 \cdot 10^{-9}$	$1.22 \cdot 10^{-8}$
950	$4.80 \cdot 10^{-9}$	$1.21 \cdot 10^{-8}$
975	$4.10 \cdot 10^{-9}$	$1.28 \cdot 10^{-8}$

En los valores obtenidos con la caliza Granicarb se observa que al aumentar la temperatura disminuyen los coeficientes de difusión de SO₂ a través de la capa de sulfato, ya que la velocidad de reacción de sulfatación de esta caliza, como se vio en el Capítulo 2, disminuía al aumentar la temperatura. Con la caliza Horcallana se observa que los valores de los coeficientes de difusión de SO₂ a través de la capa de sulfato son prácticamente independientes de la temperatura de reacción.

Suponiendo que el coeficiente de difusión, $D_{S,I}$, tiene una dependencia con la temperatura del tipo Arrhenius (ecuación 3.14), podemos obtener el factor preexponencial y la energía de activación aparente de la segunda etapa de la reacción de sulfatación indirecta.

$$D_{S,I} = D_{S,0} \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (3.14)$$

Tomando logaritmos (ecuación 3.15) y representando el logaritmo del coeficiente de difusión ($\ln D_{S,I}$) frente al inverso de la temperatura ($1/T$) obtenemos los valores de la energía de activación aparente (E_a), a partir de la pendiente de la recta, y del factor preexponencial ($D_{S,0}$), a partir de la ordenada en el origen:

$$\ln D_{S,I} = \ln(D_{S,0}) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.15)$$

En la Figura 3.5 se muestran los ajustes tipo Arrhenius realizados y en la Tabla 3.4 los valores de energías de activación aparente y factores preexponenciales obtenidos para las dos calizas. Como se puede observar, en el caso de la caliza Granicarb, la energía de activación aparente es negativa. Esto es debido al proceso de sinterización que sufre esta caliza conforme aumenta la temperatura (Capítulo 2), lo cual dificulta la difusión del SO₂ a través de la capa de producto y provoca la desactivación de la reacción de sulfatación con la temperatura.

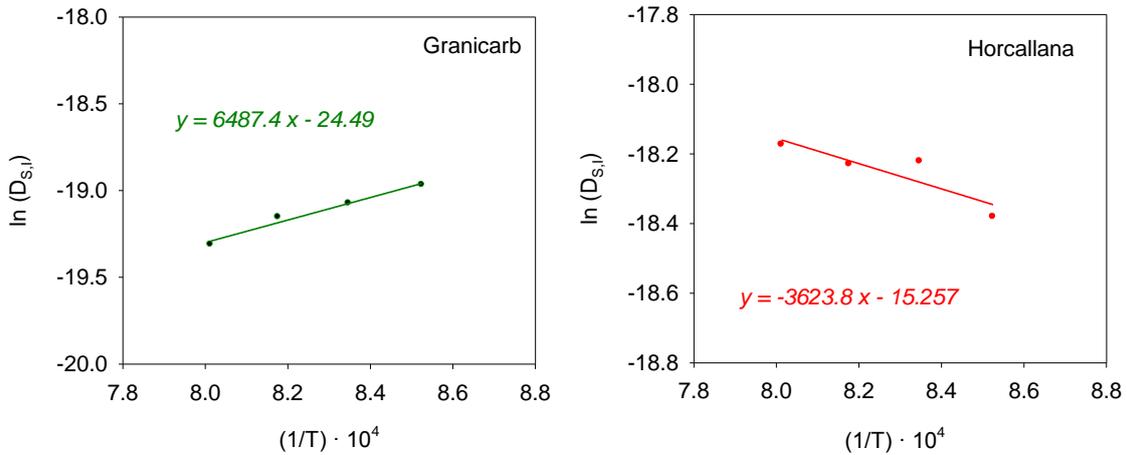


Figura 3.5. Ajuste tipo Arrhenius para la obtención de la energía de activación aparente y factor preexponencial del coeficiente de difusión de SO₂ a través de la capa de sulfato de las calizas Granicarb y Horcallana.

Tabla 3.4. Energías de activación aparente (E_a) y factores preexponenciales ($D_{S,0}$) de los coeficientes de difusión de SO₂ a través de la capa de sulfato de la reacción de sulfatación indirecta de las calizas Granicarb y Horcallana.

	Granicarb	Horcallana
$D_{S,0}$ (m ² /s)	$2.31 \cdot 10^{-11}$	$2.36 \cdot 10^{-7}$
E_a (kJ/mol)	-54	30

3.1.4 Comparación de resultados teóricos y experimentales.

En las Figuras 3.6 a 3.9, se comparan las curvas sulfatación-tiempo experimentales con las predichas por el modelo utilizando los valores de los parámetros cinéticos (factor preexponencial, energía de activación aparente y orden de reacción) determinados en los apartados anteriores para ambas calizas. Para ello, se ha utilizado la ecuación 3.14 para el cálculo de los coeficientes de difusión de SO₂ a través de la capa de producto y la ecuación 3.10 para el cálculo de los tiempos de reacción completa.

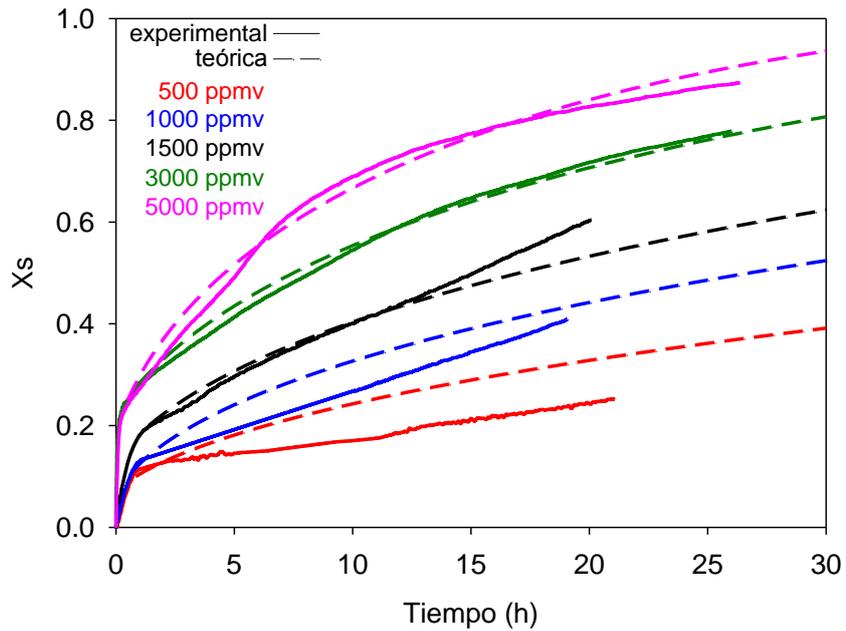


Figura 3.6. Comparación de las curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales obtenidas con diferentes concentraciones de SO_2 con la caliza **Granicarb**. $T= 900\text{ }^\circ\text{C}$, $d_p= 0.1\text{-}0.2\text{ mm}$.

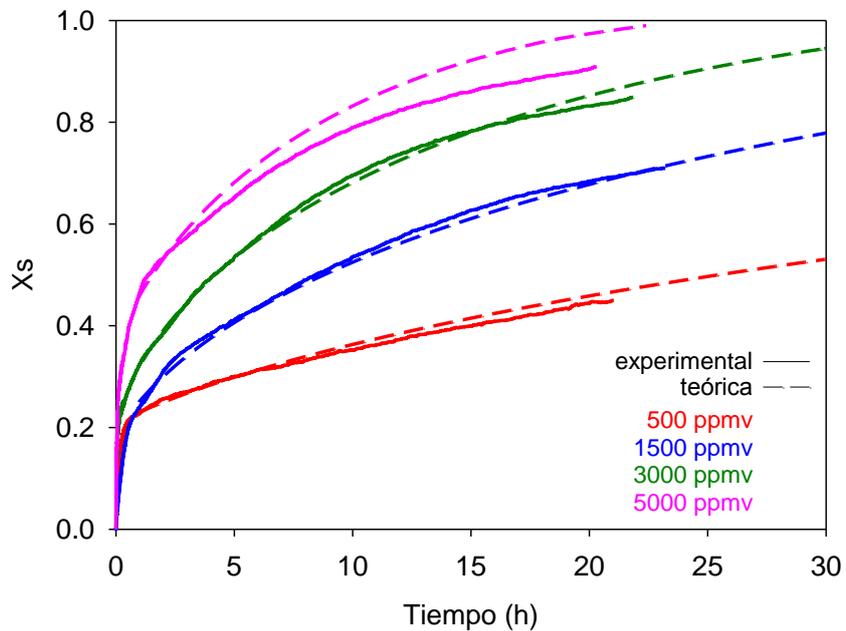


Figura 3.7. Comparación de las curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales obtenidas con diferentes concentraciones de SO_2 con la caliza **Horcallana**. $T= 900\text{ }^\circ\text{C}$, $d_p= 0.1\text{-}0.2\text{ mm}$.

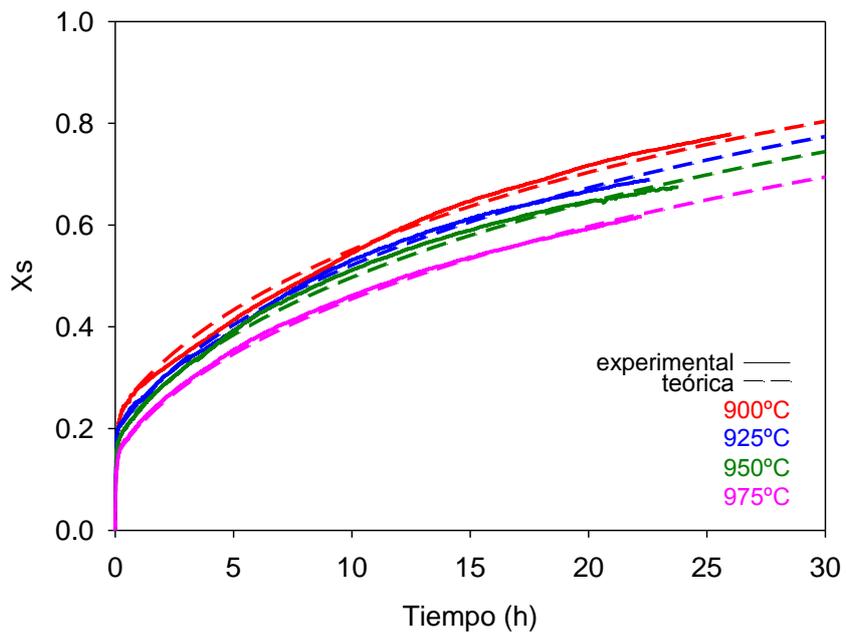


Figura 3.8. Comparación de las curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales obtenidas a diferentes temperaturas de reacción con la caliza **Granicarb**. $d_p=0.1-0.2$ mm, $C_{SO_2}=3000$ ppm

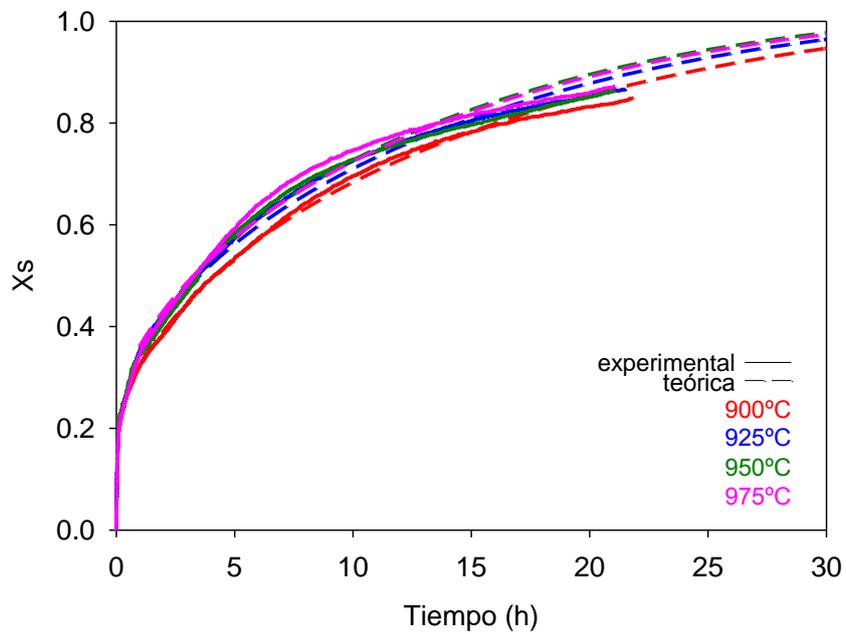


Figura 3.9. Comparación de las curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales obtenidas a diferentes temperaturas de reacción con la caliza **Horcallana**. $d_p=0.1-0.2$ mm, $C_{SO_2}=3000$ ppm.

3.1.4.1 Aplicación del modelo a diferentes tamaños de partícula de las calizas

Los parámetros cinéticos para la segunda etapa de la reacción de sulfatación indirecta se han obtenido con el tamaño de partícula de 0.1-0.2 mm. En esta sección se va a realizar una comparación entre los resultados predichos por el modelo y los obtenidos experimentalmente con los tamaños de partícula comprendidos entre 0.1 y 0.8 mm, a 900 °C y con concentraciones de 3000 ppm SO₂, tanto para la caliza Granicarb como Horcallana.

En las Figuras 3.10 y 3.11 se muestran las comparaciones de los resultados teóricos y los experimentales obtenidos con las dos calizas. Puede observarse como existe una buena predicción de los resultados experimentales, lo cual nos sirve para confirmar que el MND es una muy buena aproximación para predecir el comportamiento de las dos calizas estudiadas durante el proceso de sulfatación indirecta en condiciones de oxidación.

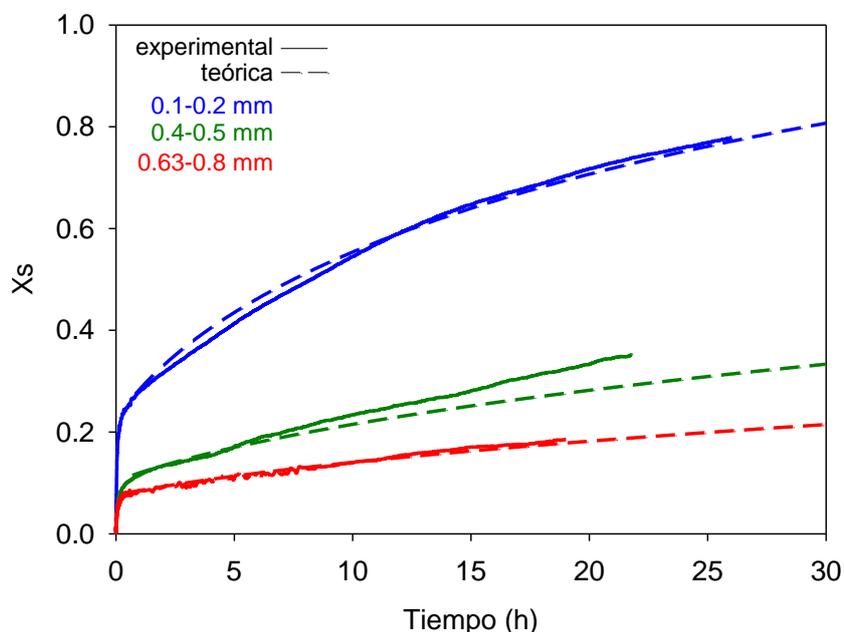


Figura 3.10. Comparación de las curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales obtenidas con diferentes tamaños de partícula de la caliza **Granicarb**. T=900 °C, C_{SO₂}= 3000 ppm

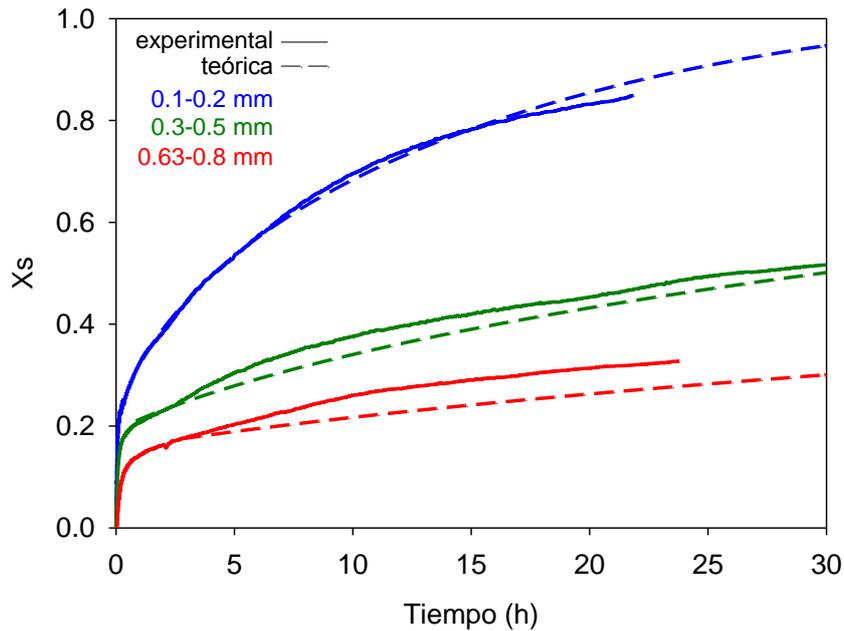


Figura 3.11. Comparación de las curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales obtenidas con diferentes tamaños de partícula de la caliza **Horcallana**. $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{SO}_2}=3000\text{ ppm}$

3.2 Cinética de la segunda etapa de la reacción de sulfatación directa (condiciones no calcinantes)

En condiciones no calcinantes, las partículas de caliza están en forma de CaCO_3 antes de comenzar la sulfatación. La porosidad de las calizas sin calcinar es muy pequeña (ver Tabla 2.1), prácticamente nula, con lo cual apenas existe difusión de los gases reactantes en el sistema poroso de la partícula. En estas condiciones, la primera etapa de la reacción de sulfatación tiene mucha menor importancia que en el caso de la sulfatación indirecta, ya que las conversiones alcanzadas por las calizas durante la primera etapa son relativamente pequeñas, y la reacción que tiene lugar casi desde el principio de la sulfatación sigue un modelo de núcleo decreciente controlado por la difusión de SO_2 a través de la capa de producto.

Al igual que ocurría en el caso de la sulfatación indirecta, las partículas de sorbente irán aumentando su tamaño con el aumento de la conversión, hasta alcanzar un 7.6% de

aumento del diámetro de partícula para una conversión de sulfatación del 100%. Por lo tanto, también en este caso, se va a suponer que el tamaño de las partículas permanece constante con el transcurso de la reacción y se supondrá como diámetro de las partículas un diámetro medio entre el inicial y el final a conversión del 100%, definido por la ecuación 3.11.

Teniendo en cuenta la suposición anterior, las expresiones para el cálculo de la conversión de sulfatación directa en función del tiempo vienen dadas, a partir de las ecuaciones 3.3 y 3.4, por las ecuaciones 3.16 y 3.17, que son las mismas que las utilizadas para la sulfatación indirecta, cambiando únicamente el valor del tiempo necesario para alcanzar la reacción completa.

$$\frac{t - t_0}{\tau_D} = 3[(1 - x_0)^{2/3} - (1 - x)^{2/3}] - 2(x - x_0) \quad (3.16)$$

$$\tau_D = \frac{\rho_{CaCO_3} \cdot dp_m^2}{24 \cdot D_{S,D} \cdot C_{SO_2}^n} \quad (3.17)$$

siendo t_0 y x_0 los mismos parámetros que en la ecuación 3.4, ρ_{CaCO_3} la densidad molar del $CaCO_3$, dp_m el diámetro de partícula, $D_{S,D}$ el coeficiente de difusión de SO_2 a través la capa de producto durante la 2ª etapa de la sulfatación directa, C_{SO_2} la concentración molar de SO_2 y n el orden de reacción.

A continuación se muestra el proceso seguido para la determinación de los parámetros cinéticos de la segunda etapa de la reacción de sulfatación directa de las calizas Granicarb y Horcallana que ha sido el mismo que para el caso de la sulfatación indirecta.

3.2.1 Determinación de los tiempos de reacción completa

Con la Ecuación 3.16 se han obtenido los tiempos de reacción completa (τ_D) que mejor ajustaban los resultados experimentales obtenidos en termobalanza con las calizas Granicarb y Horcallana, minimizando el sumatorio de errores relativos (Ecuación 3.12) de forma similar a lo realizado anteriormente en la sección 3.1.1.

En las Tablas 3.5 y 3.6 se muestran los valores de los tiempos de reacción completa obtenidos para las distintas condiciones experimentales de sulfatación directa de las calizas Granicarb y Horcallana.

Tabla 3.5. Tiempos de reacción completa para la caliza Granicarb.

SO ₂ (ppm)	T (°C)	dp (mm)	τ_D (s)
500	800	0.1-0.2	1.10 10 ⁷
1000			3.00 10 ⁶
3000			1.10 10 ⁶
5000			6.88 10 ⁵
3000	800	0.1-0.2	1.10 10 ⁶
	850		6.24 10 ⁵
3000	850	0.1-0.2	6.24 10 ⁵
		0.3-0.5	3.69 10 ⁶
		0.63-0.8	1.24 10 ⁷

Tabla 3.6. Tiempos de reacción completa para la caliza Horcallana.

SO ₂ (ppm)	T (°C)	dp (mm)	τ_D (s)
1000	850		2.06 10 ⁶
3000			6.51 10 ⁵
5000			4.76 10 ⁵
3000	800	0.1-0.2	5.11 10 ⁶
	850		6.51 10 ⁵
3000	850	0.1-0.2	6.51 10 ⁵
		0.3-0.5	2.66 10 ⁶
		0.63-0.8	6.15 10 ⁶

3.2.2 Determinación del orden de reacción

A partir de la ecuación linealizada (3.18), representando los logaritmos de τ_D frente a los logaritmos de la concentración de SO_2 se han obtenido los órdenes de reacción, n , como la pendiente de la línea de regresión.

$$\ln \tau = \ln \left(\frac{\rho_{CaCO_3} \cdot dp^2}{24 \cdot D_s} \right) - n \cdot \ln C_{SO_2} \quad (3.18)$$

En la Figura 3.12 se muestran los ajustes realizados y las líneas de regresión obtenidas con las dos calizas. Se puede observar como para las dos calizas, igual que ocurría en el caso de la sulfatación indirecta, el orden de reacción respecto al SO_2 es prácticamente 1. Por lo tanto se ha supuesto orden de reacción 1 respecto al SO_2 para la reacción de sulfatación directa.

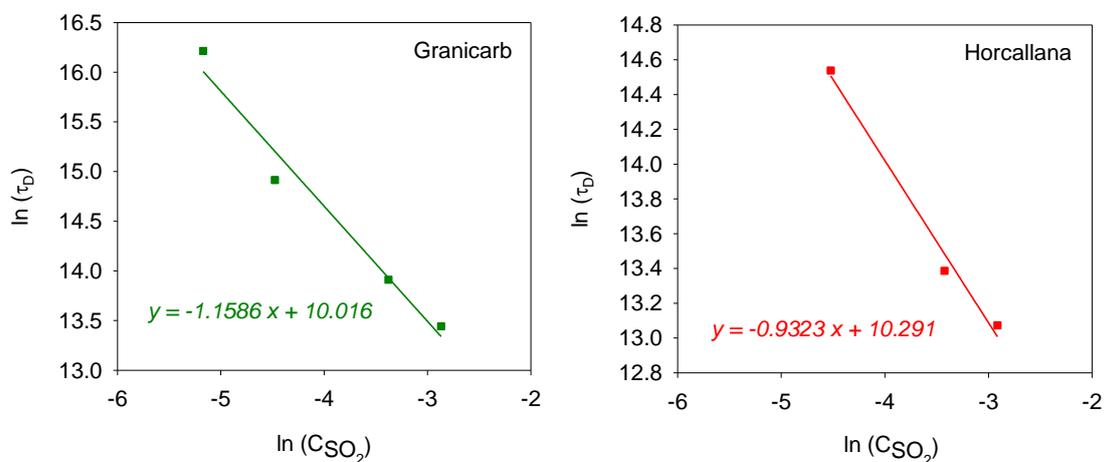


Figura 3.12. Determinación del orden de reacción respecto del SO_2 en la segunda etapa de la reacción de sulfatación directa de las calizas Granicarb y Horcallana.

3.2.3 Determinación de los coeficientes de difusión de SO₂ a través de la capa de sulfato.

A partir de los valores de tiempos de reacción completa, obtenidos a diferentes temperaturas, y que se han mostrado en las Tablas 3.5 y 3.6, se han obtenido los coeficientes de difusión de SO₂ a través de la capa de sulfato ($D_{S,D}$) a cada temperatura de trabajo. Dichos valores se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Coeficientes de difusión de SO₂ a través de la capa de sulfato para la reacción de sulfatación directa de las calizas Granicarb y Horcallana.

T (°C)	Granicarb	Horcallana
	$D_{S,D}$ (m ² /s)	$D_{S,D}$ (m ² /s)
800	$6.50 \cdot 10^{-10}$	$1.40 \cdot 10^{-10}$
850	$1.20 \cdot 10^{-9}$	$1.15 \cdot 10^{-9}$

En este caso se observa que tanto los valores de los coeficientes de difusión de SO₂ a través de la capa de sulfato obtenidos con la caliza Granicarb como los obtenidos con la caliza Horcallana aumentan al aumentar la temperatura de reacción.

De la misma forma que en el caso de la sulfatación indirecta, suponiendo que el coeficiente de difusión, D_{SD} , tiene una dependencia con la temperatura del tipo Arrhenius (ecuación 3.19), podemos obtener el factor preexponencial y la energía de activación aparente de la segunda etapa de la reacción de sulfatación directa.

$$D_{S,D} = D_{S,0} \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (3.19)$$

En la Figura 3.13 se muestran los ajustes tipo Arrhenius realizados y en la Tabla 3.8 los valores de energías de activación aparente y factores preexponenciales obtenidos para las dos calizas. Cabe destacar la elevada E_a obtenida para la caliza Horcallana, que es consecuencia de la alta influencia de la temperatura en la sulfatación directa de esta caliza. Además, hay que tener en cuenta el estrecho intervalo de temperatura en el que

se han determinado estos parámetros, definido por las condiciones de operación necesarias para el proceso de sulfatación directa.

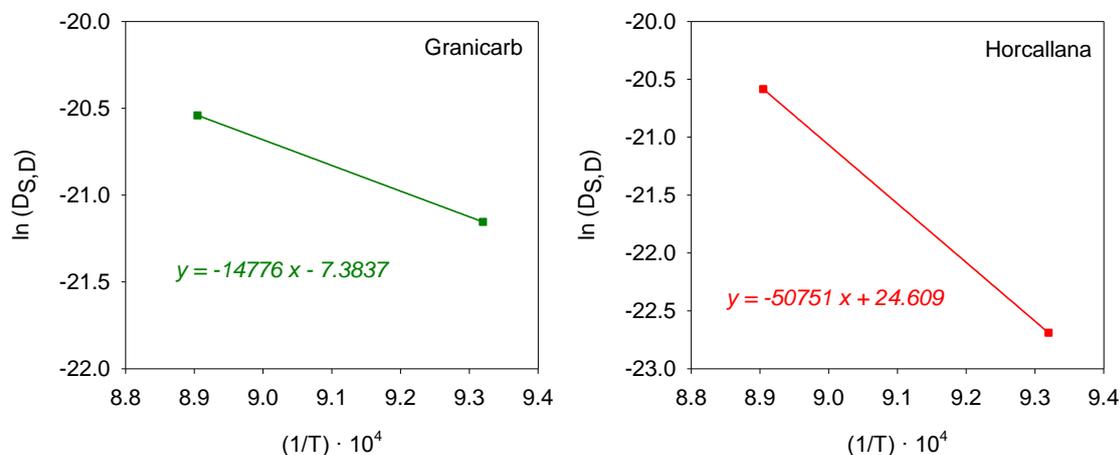


Figura 3.13. Ajuste tipo Arrhenius para la obtención de la energía de activación aparente y factor preexponencial del coeficiente de difusión de SO₂ a través de la capa de sulfato de las calizas Granicarb y Horcallana.

Tabla 3.8. Energías de activación aparente (E_a) y factores preexponenciales (D_{s,0}) de los coeficiente de difusión de SO₂ a través de la capa de sulfato de la reacción de sulfatación directa de las calizas Granicarb y Horcallana.

	Granicarb	Horcallana
D_{s,0} (m²/s)	6.21 10 ⁻⁴	4.87 10 ¹⁰
E_a (kJ/mol)	123	422

3.2.4 Comparación de resultados teóricos y experimentales.

En las Figuras 3.14 a 3.17 se comparan las curvas conversión de sulfatación-tiempo experimentales con las predichas por el MND utilizando los valores de los parámetros cinéticos (factor preexponencial, energía de activación aparente y orden de reacción) determinados en los apartados anteriores. Al igual que en la sulfatación indirecta, se observa que el modelo ajusta bien las curvas experimentales obtenidas durante la sulfatación directa de las dos calizas analizadas.

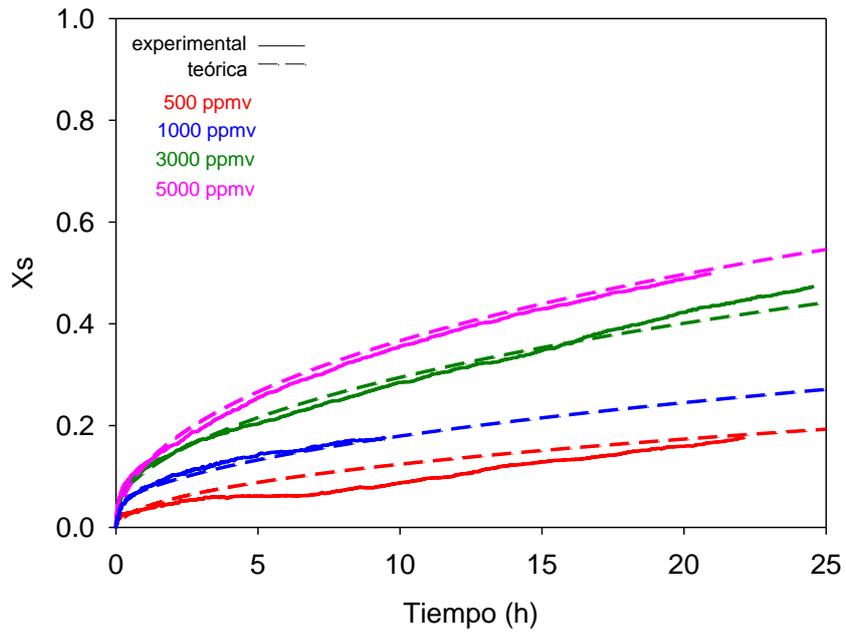


Figura 3.14. Comparación de las curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales obtenidas con diferentes concentraciones de SO_2 con la caliza **Granicarb**. $T= 800\text{ }^\circ\text{C}$, $d_p= 0.1\text{-}0.2\text{ mm}$.

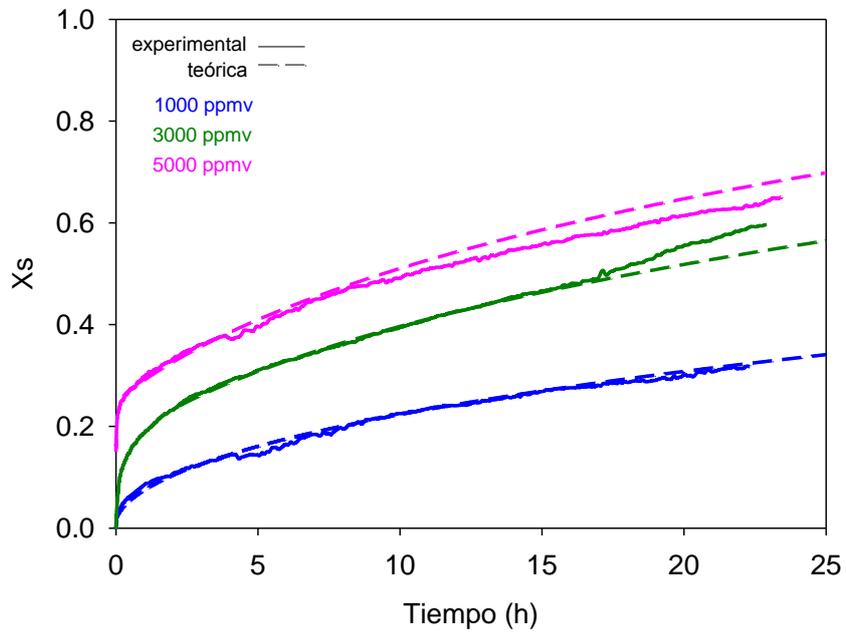


Figura 3.15. Comparación de las curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales obtenidas con diferentes concentraciones de SO_2 con la caliza **Horcallana**. $T= 850\text{ }^\circ\text{C}$, $d_p= 0.1\text{-}0.2\text{ mm}$.

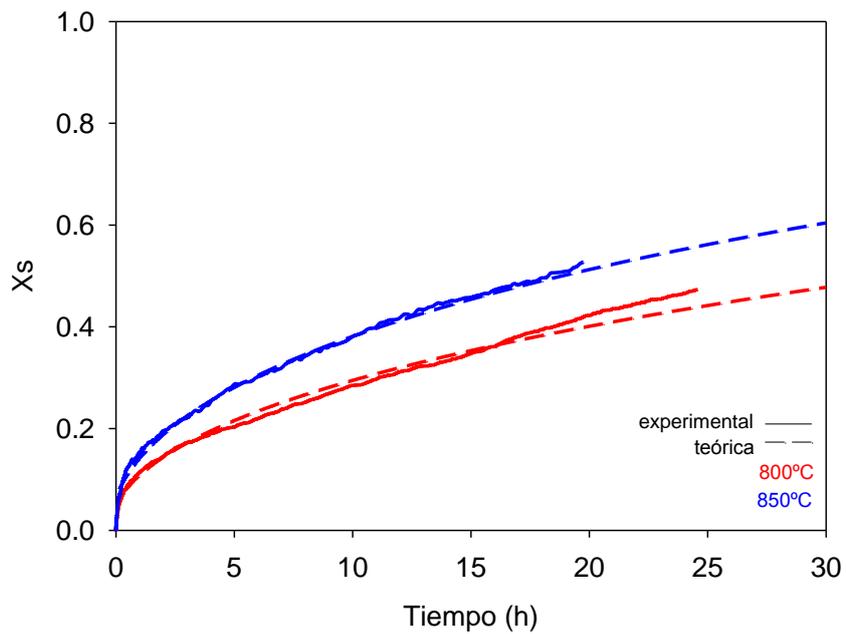


Figura 3.16. Comparación de las curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales obtenidas a diferentes temperaturas de reacción con la caliza **Granicarb**. $d_p = 0.1-0.2$ mm, $C_{SO_2} = 3000$ ppm.

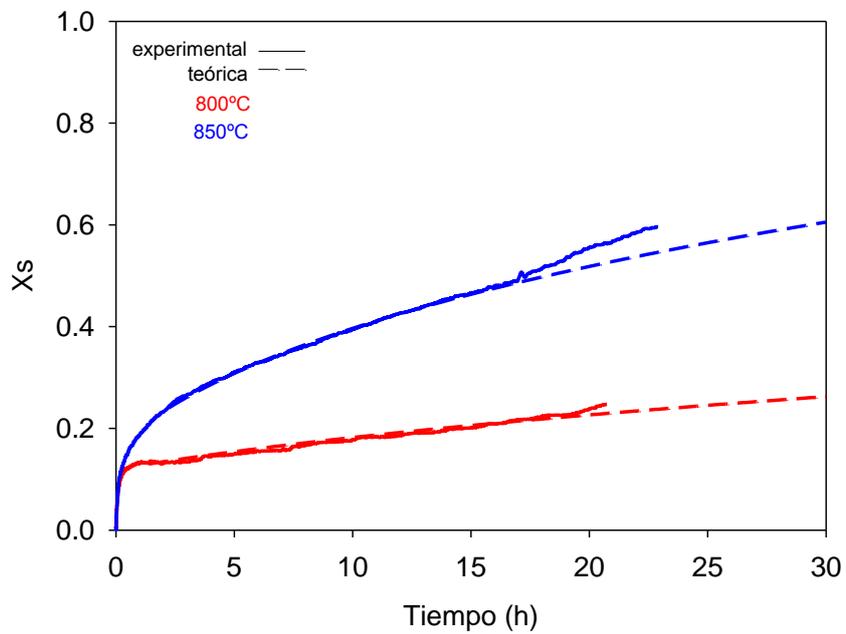


Figura 3.17. Comparación de las curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales obtenidas a diferentes temperaturas de reacción con la caliza **Horcallana**. $d_p = 0.1-0.2$ mm, $C_{SO_2} = 3000$ ppm.

3.2.4.1 Aplicación del modelo a diferentes tamaños de partícula de las calizas

Como en el caso de la sulfatación indirecta, los parámetros cinéticos para la segunda etapa de la reacción de sulfatación directa se han obtenido con el tamaño de partícula de 0.1-0.2 mm. En esta sección se va a realizar una comparación entre los resultados predichos por el modelo y los obtenidos experimentalmente con los tamaños de partícula comprendidos entre 0.1 y 0.8 mm, a 850 °C y con concentraciones de 3000 ppm SO₂, tanto para la caliza Granicarb como Horcallana.

En las Figuras 3.18 y 3.19 se muestran las comparaciones de los resultados teóricos y los experimentales obtenidos con las dos calizas. Puede observarse como también en este caso existe una buena predicción de los resultados experimentales, lo cual nos vuelve a confirmar que el MND es una buena aproximación para predecir el comportamiento de las dos calizas estudiadas durante el proceso de sulfatación directa en condiciones de oxidación.

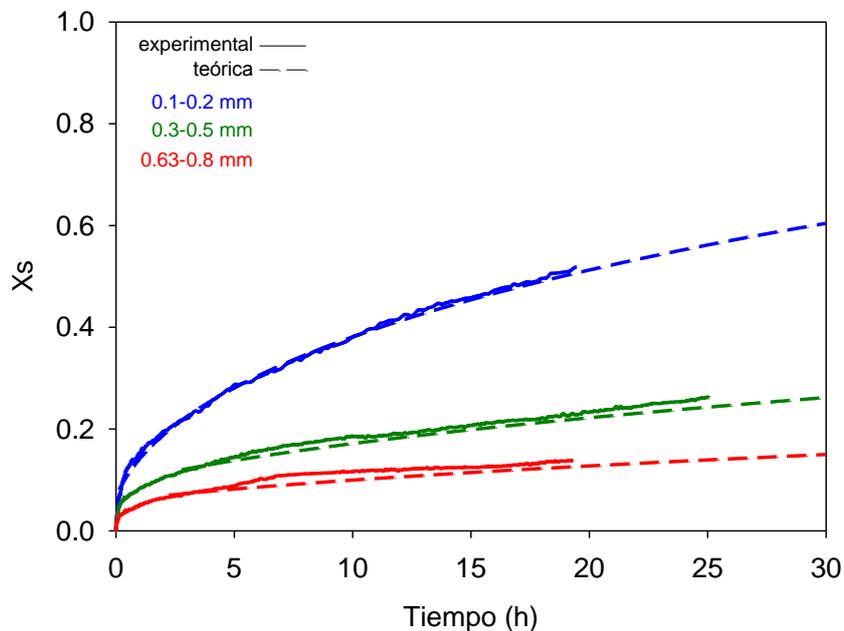


Figura 3.18. Comparación de las curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales obtenidas con diferentes tamaños de partícula de la caliza **Granicarb**. T=850 °C, C_{SO₂}= 3000 ppm.

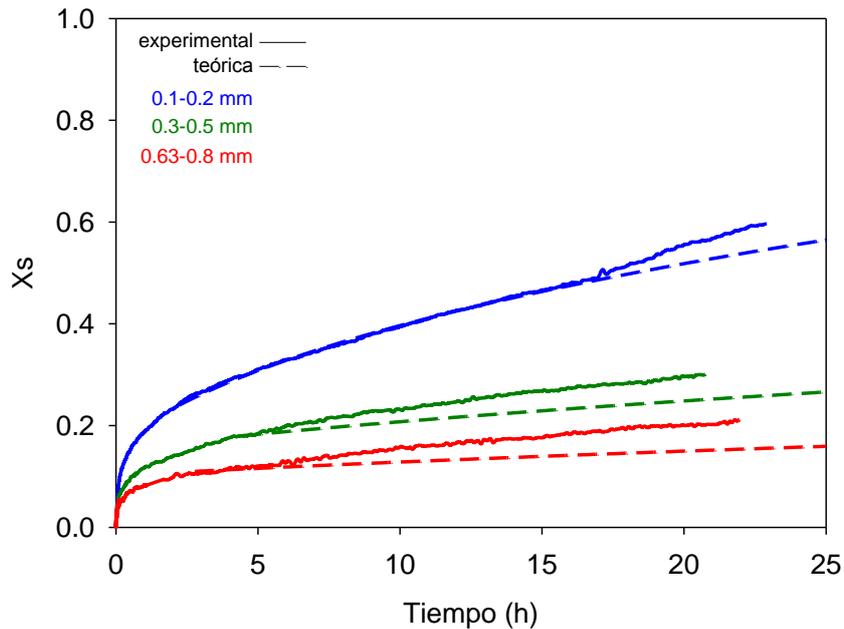


Figura 3.19. Comparación de las curvas conversión-tiempo teóricas y experimentales obtenidas con diferentes tamaños de partícula de la caliza **Horcallana**. $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{SO}_2}=3000\text{ ppm}$.

3.3 Comparación de los parámetros cinéticos de la sulfatación indirecta y directa.

En la Tabla 3.9 se resumen todos los parámetros obtenidos para las dos calizas tanto en condiciones de sulfatación indirecta como directa. Estos datos cinéticos, junto con los de la primera etapa de sulfatación calculados en trabajos previos, se usaron en el modelado de un LFC operando bajo condiciones de oxicomcombustión, para simular el comportamiento de los sorbentes en diferentes condiciones de operación y poder optimizar el proceso.

Tabla 3.9. Resumen de los parámetros cinéticos obtenidos con las calizas Granicarb y Horcallana durante la segunda etapa de la reacción de sulfatación, tanto indirecta como directa.

<i>Sulfatación indirecta</i>						
			Granicarb		Horcallana	
SO ₂ (ppm)	T (°C)	dp (mm)	τ_I (s)	D _{S,I} (m ² /s)	τ_I (s)	D _{S,I} (m ² /s)
500			2.69 10 ⁶	3.81 10 ⁻⁹	1.09 10 ⁶	9.40 10 ⁻⁹
1000			1.16 10 ⁶	4.40 10 ⁻⁹	-	-
1500			5.21 10 ⁵	6.56 10 ⁻⁹	3.08 10 ⁵	1.11 10 ⁻⁸
3000			2.95 10 ⁵	5.78 10 ⁻⁹	1.64 10 ⁵	1.04 10 ⁻⁸
5000			1.77 10 ⁵	5.80 10 ⁻⁹	1.33 10 ⁵	7.70 10 ⁻⁹
	900		2.95 10 ⁵	5.78 10 ⁻⁹	1.64 10 ⁵	1.04 10 ⁻⁸
	925		3.35 10 ⁵	5.20 10 ⁻⁹	1.49 10 ⁵	1.22 10 ⁻⁸
	950		3.71 10 ⁵	4.80 10 ⁻⁹	1.47 10 ⁵	1.21 10 ⁻⁸
	975		4.43 10 ⁵	4.10 10 ⁻⁹	1.42 10 ⁵	1.28 10 ⁻⁸
		0.1-0.2	2.93 10 ⁵ *		1.59 10 ⁵ *	
		0.3-0.5	-		1.19 10 ⁶ *	
		0.4-0.5	2.93 10 ⁶ *		-	
		0.63-0.8	7.37 10 ⁶ *		3.99 10 ⁶ *	
D_{S,0} (m²/s)				2.31 10 ⁻¹¹		2.36 10 ⁻⁷
E_a ((kJ/mol)				-54		30

*Valores teóricos predichos por el modelo

<i>Sulfatación directa</i>						
			Granicarb		Horcallana	
SO ₂ (ppm)	T (°C)	dp (mm)	τ_D (s)	D _{S,D} (m ² /s)	τ_D (s)	D _{S,D} (m ² /s)
500			1.10 10 ⁷	3.90 10 ⁻¹⁰	-	-
1000			3.00 10 ⁶	7.15 10 ⁻¹⁰	2.06 10 ⁶	1.09 10 ⁻⁹
3000			1.10 10 ⁶	6.50 10 ⁻¹⁰	6.51 10 ⁵	1.15 10 ⁻⁹
5000			6.88 10 ⁵	6.24 10 ⁻¹⁰	4.76 10 ⁵	9.44 10 ⁻¹⁰
	800		1.10 10 ⁶	6.50 10 ⁻¹⁰	5.11 10 ⁶	1.40 10 ⁻¹⁰
	850		6.24 10 ⁵	1.20 10 ⁻⁹	6.51 10 ⁵	1.15 10 ⁻⁹
		0.1-0.2	6.24 10 ⁵ *		6.51 10 ⁵ *	
		0.3-0.5	4.68 10 ⁶ *		4.88 10 ⁶ *	
		0.63-0.8	1.57 10 ⁷ *		1.64 10 ⁶ *	
D_{S,0} (m²/s)				6.21 10 ⁻⁴		4.87 10 ¹⁰
E_a ((kJ/mol)				123		422

*Valores teóricos predichos por el modelo

Si comparamos los parámetros cinéticos obtenidos con la sulfatación directa y con la indirecta, observamos:

- Los tiempos de reacción completa (τ) son mayores en la sulfatación directa que en la indirecta, es decir, el tiempo necesario para alcanzar la sulfatación completa de la partícula de sorbente es mayor en condiciones no calcinantes que en condiciones calcinantes.
- En condiciones calcinantes, la caliza Granicarb experimenta una disminución del coeficiente de difusión conforme aumenta la temperatura mientras que la caliza Horcallana presenta valores prácticamente independientes de la temperatura. En condiciones no calcinantes (sulfatación directa) ambas calizas presentan el mismo comportamiento, aumentando el coeficiente de difusión al aumentar la temperatura.
- Los factores preexponenciales de los coeficientes de difusión son mayores en la sulfatación directa.
- Las energías de activación aparente son mayores en la sulfatación directa, tanto para la caliza Granicarb como para la Horcallana. En el caso de la caliza Granicarb, la energía de activación aparente durante la sulfatación indirecta es negativa. Esto es debido al proceso de sinterización que sufre esta caliza conforme aumenta la temperatura (Capítulo 2), lo cual dificulta la difusión del SO_2 a través de la capa de producto y provoca una disminución en la velocidad de la reacción de sulfatación con la temperatura.

Capítulo 4

OPERACIÓN EN CONTINUO EN UNA PLANTA DE LECHO FLUIDIZADO BURBUJEANTE



4 OPERACIÓN EN CONTINUO EN UNA INSTALACIÓN DE OXICOMBUSTIÓN DE LECHO FLUIDIZADO BURBUJEANTE

Como ya se ha comentado en la introducción, la oxidación de carbón en lecho fluidizado presenta dos ventajas importantes: por un lado permite obtener corrientes de gas a la salida del combustor con concentraciones de CO_2 muy elevadas, lo que se facilita su separación, y por otro lado permite la captura in situ del SO_2 generado en la combustión del carbón mediante la adición de sorbentes cálcicos al combustor. En los Capítulos anteriores se han caracterizado los sorbentes cálcicos capaces de retener el SO_2 generado en el proceso. En este capítulo, se detallan los experimentos llevados a cabo y los resultados obtenidos, principalmente los relacionados con el proceso de retención de SO_2 , en condiciones reales de operación de una planta de lecho fluidizado. Para ello, se diseñó, construyó y operó en condiciones de oxidación una planta de LFB con alimentación continua de carbón y sorbente cálcico. Los resultados obtenidos en esta planta servirán como experiencia previa a la operación en un LFC.

4.1 Carbones y sorbentes cálcicos utilizados en la experimentación.

Para la experimentación se han seleccionado dos carbones de diferente rango. Un lignito de la cuenca minera de Teruel y una antracita del Bierzo (León). En la Tabla 4.1 se muestra el análisis inmediato y elemental de los dos carbones utilizados y el análisis de sus cenizas, así como las diferentes formas de azufre que contienen. El lignito se caracteriza por su elevado contenido en azufre (5.91%), típico de los carbones turolenses. La antracita tiene menor contenido en azufre aunque posee un alto contenido en cenizas.

Con respecto al tipo de azufre existente en los carbones, hay que tener en cuenta que este puede estar en forma de compuestos inorgánicos y orgánicos. El azufre inorgánico está principalmente en forma de piritita y/o marcasita junto con pequeñas cantidades de sulfatos, dependiendo del estado de oxidación del carbón. El azufre orgánico se puede

encontrar en forma de anillos aromáticos o en grupos funcionales alifáticos. La distribución entre azufre orgánico e inorgánico depende del rango del carbón (García-Labiano y col., 1995). La liberación de azufre para formar SO₂ en el proceso de oxidación puede depender de la distribución del azufre en el carbón. Todo el azufre presente en la antracita está en forma de piritita mientras que el azufre presente en el lignito está distribuido en tres formas: pirítico, sulfatos y orgánico. El análisis de las cenizas de los carbones muestra que ambos contienen algo de CaO, lo cual podría contribuir a la reducción de las emisiones de SO₂. Este aspecto será tratado con más detalle más adelante en el apartado 4.5.4.

Tabla 4.1. Análisis inmediato y elemental de los carbones, análisis de sus cenizas y distribución de las formas de azufre.

	Lignito	Antracita
Análisis inmediato (% peso)		
Humedad	12.6	2.3
Cenizas	25.2	31.7
Volátiles	28.7	5.6
C Fijo	33.6	60.4
Análisis elemental (% peso, b.s.)		
C	51.95	61.02
H	2.85	1.71
N	0.74	0.95
S	5.91	1.55
Pirítico	2.01	1.53
Sulfato	1.20	0.02
Orgánico (por dif.)	2.70	0.00
Hg (mg/kg)	0.27	0.11
PCI* (kJ/kg)	16252	21807
Composición cenizas (% peso)		
Al ₂ O ₃	24.81	24.93
CaO	6.54	2.73
Fe ₂ O ₃	20.05	10.22
K ₂ O	1.38	4.18
MgO	1.44	1.84
Na ₂ O	0.15	0.94
SiO ₂	41.00	51.47
TiO ₂	0.80	0.94

* Poder Calorífico Inferior.

Para los experimentos en la planta, se realizó la molienda y tamizado de los carbones hasta obtener un tamaño de partícula de 0.2-1.2 mm, que es un tamaño de partícula óptimo para la operación en planta sin que haya arrastres importantes de carbón inquemado al ciclón, es decir, para obtener elevadas eficacias de combustión.

Para capturar el SO₂ generado en la combustión de los carbones se han utilizado como sorbentes dos calizas, Granicarb y Horcallana, y la dolomita Sierra de Arcos con tamaño de partícula de 0.3-0.5 mm. No se ha utilizado el tamaño de partícula de 0.1-0.2 mm, debido a que con este tamaño se producía un arrastre importante del sorbente fuera de combustor por elutriación. Además, para la experimentación en planta se ha descartado el uso la caliza Brecal, debido a la fragmentación que sufre esta caliza durante la calcinación, generando gran cantidad de finos que son arrastrados fuera del combustor.

Además del carbón y la caliza, con el fin de disminuir el tiempo de residencia del sorbente en el lecho fluidizado, se ha alimentado arena como sólido inerte con un tamaño de partícula de 0.2-0.6 mm.

4.2 Descripción de la instalación de lecho fluidizado burbujeante.

Para llevar a cabo los experimentos en continuo de combustión de carbón con retención del SO₂ generado en condiciones de oxidación, se diseñó y construyó una planta de LFB con una potencia aproximada de 3 kWt. La instalación consiste básicamente en un combustor de LFB, con diferentes sistemas auxiliares para alimentar los gases de reacción y los materiales sólidos en continuo (carbón, sorbente y arena), así como sistemas de análisis de gases en línea y recogida de datos en continuo. En la Figura 4.1 se muestra un esquema y en las Figuras 4.2 a 4.6 se muestran diferentes fotografías de la instalación experimental.

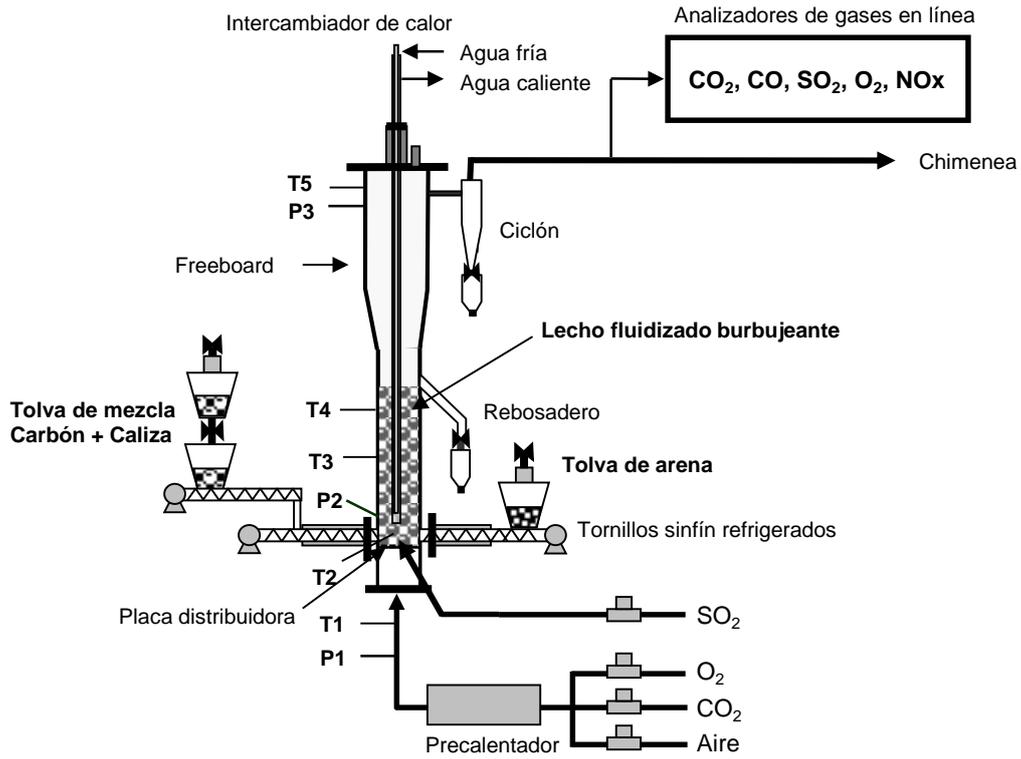


Figura 4.1. Esquema de la instalación experimental en continuo de lecho fluidizado burbujeante (3 kWt).



Figura 4.2. Vista general de la instalación. a) Combustor, b) tolvas de sólidos, c) rebosadero, d) ciclón y e) control y adquisición de datos.



Figura 4.3. Intercambiador de calor



Figura 4.4. Precalentador

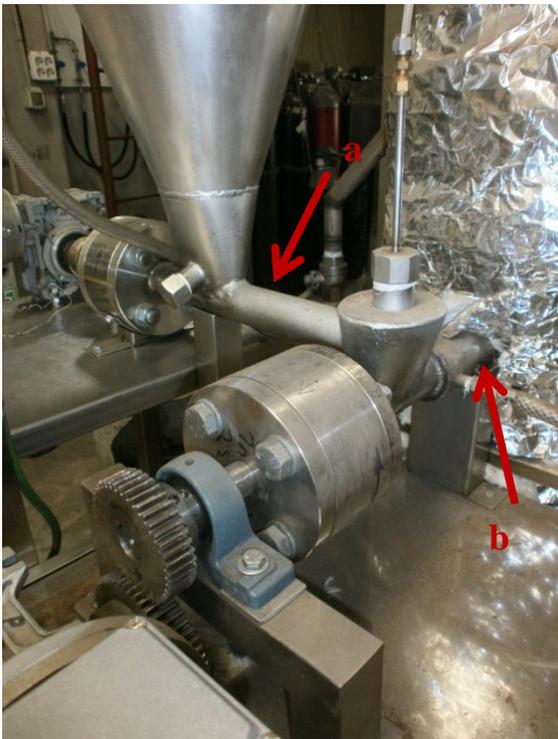


Figura 4.5. Doble tornillo sinfín. a) Tornillo sinfín regulador y b) tornillo sinfín rápido.

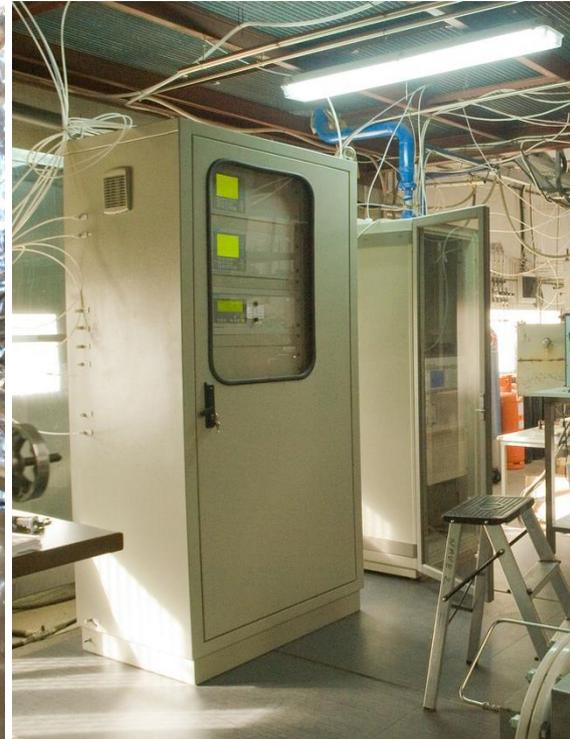


Figura 4.6. Analizadores de gases.

El combustor, construido en acero inoxidable térmico, consta de un reactor de 9.5 cm de diámetro interior y 60 cm de altura y un freeboard de 15 cm de diámetro interior y 50 cm de altura (Figura 4.2). La altura de los sólidos en el lecho se mantiene constante a 40 cm gracias a un rebosadero. A lo largo del combustor hay instalados cinco puntos de medida de temperatura (T1 a T5 en la Figura 4.1), por medio de termopares tipo K, y tres puntos de medida de presión (P1 a P3 en la Figura 4.1), para la medida de la pérdida de carga, que nos permite en todo momento detectar el estado de fluidización del combustor, así como posibles taponamientos en las líneas de salida de gases.

La temperatura de operación deseada en el lecho burbujeante se mantiene constante mediante la utilización de un intercambiador de calor de superficie variable (Figura 4.3). Este intercambiador consiste en un tubo de doble camisa refrigerado con agua que se introduce en el lecho verticalmente a través de la parte superior del reactor. La temperatura se controla en base a la longitud del intercambiador introducida dentro del lecho que permite variar la superficie de contacto entre el tubo y los sólidos del lecho y extraer así más o menos calor del sistema.

Los gases reactantes provienen de botellas comerciales y la alimentación de los mismos al combustor se realiza por medio de medidores-controladores de flujo másico para simular la composición de gas deseada. Estos gases entran en el combustor a través de una placa distribuidora y con una velocidad lineal de gas de 40 cm/s (calculada a 850 °C). En los experimentos en los que se alimenta SO₂ para simular la recirculación de dicho gas al combustor, éste se introduce justo encima de la placa distribuidora para evitar problemas de corrosión de la placa y de medida en la concentración real del SO₂ alimentado. Para el encendido de la planta se alimenta aire caliente al combustor, que calienta el lecho hasta alcanzar la temperatura de ignición del carbón. Para ello, se utiliza aire proveniente de un compresor que se pasa por un precalentador, que lo calienta a 900 °C, antes de introducirlo en el combustor (Figura 4.4).

Los sólidos se alimentan al reactor por medio de tornillos sinfín refrigerados por agua mediante una camisa externa. Todos los sólidos se alimentan justo encima de la placa distribuidora. Para asegurar una relación de alimentación constante de carbón y caliza, y por tanto la relación molar Ca/S, ambos sólidos se alimentan mezclados desde una

misma tolva. Estos sólidos se introducen a través de dos tornillos sinfín en serie: el primero, con velocidad de giro regulable, controla la velocidad de alimentación de la mezcla y el segundo introduce la mezcla al lecho lo más rápidamente posible para evitar que se pirolíce el carbón en la entrada al combustor y la tapone (Figura 4.5). La arena se alimenta al combustor mediante otra tolva y otro tornillo sinfín de velocidad de giro regulable.

El gas de salida del combustor pasa a través de un ciclón de alta eficiencia (ver Figura 4.2), para recoger los sólidos finos elutriados del combustor, antes de ser enviado a la chimenea. La composición de este gas de salida se analiza en continuo por medio de analizadores de gases en línea después de condensar el vapor de H₂O, es decir, la concentración de los gases de salida se mide en base seca. Las concentraciones de CO₂, CO y SO₂ se miden en un analizador de infrarrojo no dispersivo (NDIR, Siemens/Ultramat 23), la concentración de O₂ con un analizador paramagnético (Siemens/Oxymat 6) y las concentraciones de NO, N₂O y NO₂ con un analizador de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, Temet CX 4000), Figura 4.6.

Además de los finos recogidos en el ciclón, el resto de sólidos salen por el rebosadero, situado a 40 cm de la placa distribuidora, y se recogen en un depósito para su posterior pesado y extracción fuera del sistema (Figura 4.2).

Todos los datos del proceso (temperaturas, presiones, flujos máscicos de gases y composición del gas de salida) son recogidos y registrados en continuo por un ordenador.

4.3 Procedimiento de puesta en marcha de la instalación.

Para la puesta en marcha o encendido de la planta, el combustor se llenaba con aproximadamente 1.8 kg de arena, cuando era lecho nuevo, o de arena y caliza, cuando era el lecho proveniente del experimento anterior. A continuación, se alimentaba aire a 900 °C al combustor, a través del precalentador, que iba calentando el sólido del lecho hasta alcanzar la temperatura de ignición del carbón. Cuando se alcanzaba esta

temperatura, se comenzaba a alimentar el carbón, el cual se quemaba y hacía que la temperatura aumentara rápidamente. Para el encendido de la planta siempre se utilizaba lignito como combustible, ya que se favorecía apreciablemente el tiempo de encendido respecto al uso de antracita (la temperatura de ignición del lignito es de ~ 400 °C mientras que la de la antracita es de ~ 650 °C). Durante el calentamiento del lecho, no se alimentaban arena y caliza, sólo carbón. En la Figura 4.7 se muestra un ejemplo de la evolución típica de temperatura en el lecho y composición del gas de salida durante el encendido de la planta.

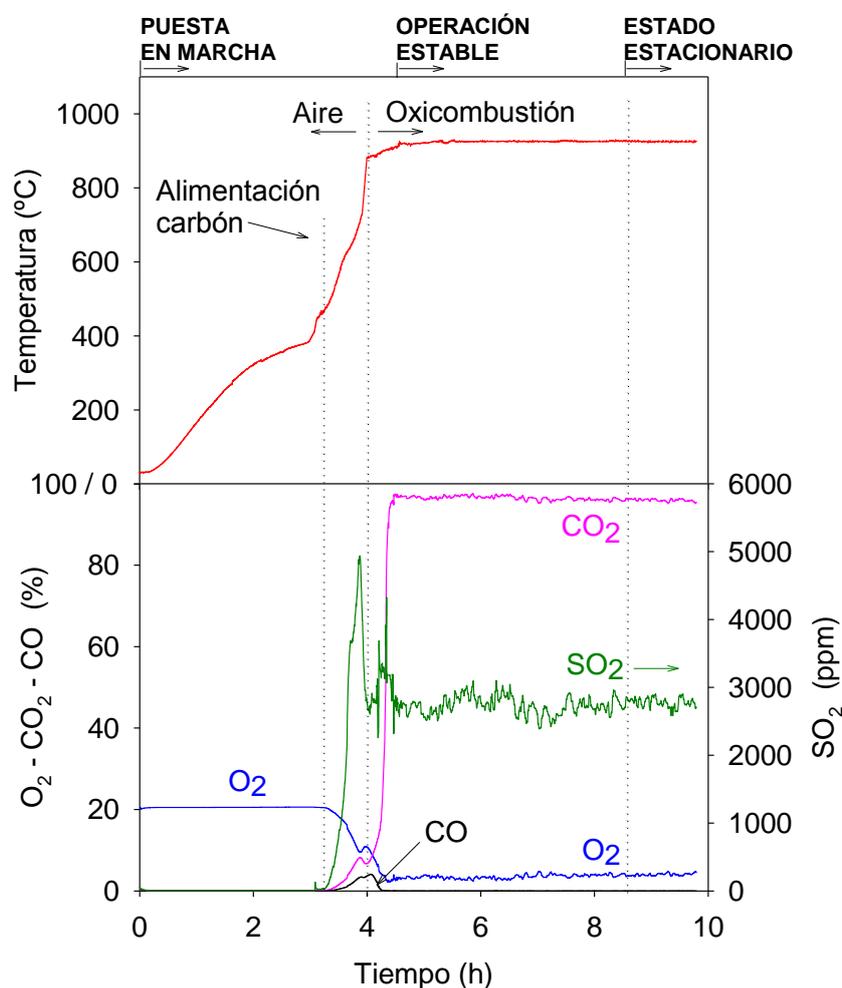


Figura 4.7. Evolución de la temperatura y composición del gas de salida durante el encendido de la instalación hasta alcanzar el estado estacionario de operación.

Puede verse como a partir del comienzo de la alimentación del carbón, la concentración de O₂ disminuía y las concentraciones de CO₂, CO y SO₂ iban apareciendo como productos de la combustión. La concentración de CO era relativamente alta a las temperaturas bajas de comienzo de la combustión, debido a la mala combustión del char y de la materia volátil desprendida por el carbón, disminuyendo posteriormente a mayores temperaturas a la vez que aumentaba el CO₂ por la mejora en la eficacia de combustión. Cuando se alcanzaba la temperatura de trabajo deseada y se consumía toda la carga de carbón inicial puesta para el encendido, se empezaba a alimentar arena por un sinfín y la mezcla deseada de carbón/caliza por el otro sinfín, se apagaba el precalentador, en la mayoría de los casos, y se reemplazaba el aire por la mezcla de gases a utilizar durante el experimento, O₂/CO₂ o O₂/N₂. Finalmente, se introducía el intercambiador de calor en el lecho para controlar y mantener la temperatura de trabajo en el valor deseado. El tiempo total de la puesta en marcha de la planta era de unas 4 horas.

Una vez que las condiciones de trabajo alcanzadas eran estables, dichas condiciones se mantenían hasta alcanzar el estado estacionario para la retención de SO₂. Este aspecto se comentará con más detalle en el apartado siguiente. Una vez alcanzado el estado estacionario, se mantenían las mismas condiciones experimentales durante 1-1.5 horas para obtener cada uno de los puntos experimentales como una media de los valores registrados durante ese tiempo. La retención de SO₂ (RS) alcanzada en el combustor en cada experimento se ha calculado mediante la ecuación (4.1), como la fracción molar de azufre retenido por los sólidos del lecho con respecto al azufre alimentado al lecho.

$$RS(\%) = \frac{(F_{0,carb} \cdot x_{S,carb}/M_S) - Q \cdot C_{SO_2,S}}{F_{0,carb} \cdot x_{S,carb}/M_S} \cdot 100 \quad (4.1)$$

siendo $F_{0,carb}$ el caudal de carbón alimentado, $x_{S,carb}$ el contenido de azufre en el carbón, M_S el peso molecular del azufre, $C_{SO_2,S}$ la concentración de SO₂ en el gas de salida y Q el caudal de gas a la salida del reactor. La concentración de SO₂ se considera como una media de los valores medidos a lo largo de todo el experimento una vez alcanzado el estado estacionario. Q se calcula mediante un balance de materia considerando el carbón y el caudal de gas alimentados al combustor y la composición del gas de salida.

4.4 Condiciones de estado estacionario

Un aspecto importante a la hora de obtener datos en los experimentos realizados en instalaciones de lecho fluidizado en continuo es tener la certeza de estar trabajando en condiciones de estado estacionario (e.e.). En nuestra instalación, considerando las dimensiones del lecho, la alimentación de carbón y caliza y suponiendo que las cenizas del carbón no son elutriadas fuera del combustor, se puede estimar el tiempo medio de residencia (t_R) de los sólidos en el lecho mediante la ecuación (4.2).

$$t_R(h) = \frac{W_{lecho}}{F_{sólidos}} \quad (4.2)$$

donde W_{lecho} es la masa total de sólidos que hay en el lecho (1.8 kg aproximadamente) y $F_{sólidos}$ es el caudal de los sólidos alimentados al combustor, considerados como las cenizas del carbón y la caliza.

En la Tabla 4.2. se muestran los tiempos medios de residencia (t_R) aproximados de los sólidos en el lecho estimados mediante la ecuación (4.2) para la instalación experimental utilizada en este trabajo, trabajando en condiciones típicas de operación (40 cm/s a 850 °C y 35 % O₂ en el gas de alimentación) y diferentes relaciones molares Ca/S. Como puede verse, los tiempos medios de residencia oscilan entre 4 y 11 horas para experimentos típicos en nuestra instalación. Lógicamente, los tiempos medios de residencia de los sólidos disminuyen al aumentar la relación molar Ca/S, ya que aumenta la cantidad de sorbente alimentada al lecho, y son mayores para la antracita que para el lignito, debido al menor contenido en S de la antracita y por lo tanto a la menor cantidad de sorbente alimentada para unas mismas condiciones de operación. Por supuesto, dichos tiempos serán mayores en todos los casos si una fracción de las cenizas del carbón es elutriada fuera del combustor.

Tabla 4.2. Tiempos medios de residencia (t_R) aproximados de los sólidos en el lecho estimados mediante la ecuación (4.2) para la instalación experimental utilizada en este trabajo. El estado estacionario (e.e) se ha calculado para una renovación del lecho del 90%.

	LIGNITO				ANTRACITA			
	Sin arena		Con arena		Sin arena		Con arena	
	t_R (h)	e.e. (h)						
Ca/S = 0	10.9	25	1.9	4.5	10.5	24	1.9	4.5
Ca/S = 1	6.6	15	1.7	4	9.3	21.5	1.8	4
Ca/S = 2	4.8	11	1.5	3.5	8.2	18	1.8	4
Ca/S = 3	3.7	8.5	1.4	3	7.4	17	1.7	4

Para estar seguros de alcanzar el estado estacionario en un lecho fluidizado, normalmente se supone que la cantidad de sólidos alimentada al lecho debe de ser de al menos 2 a 2.5 veces la cantidad de sólidos existente en el lecho, es decir, que el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario sería de 2 ó 2.5 veces el tiempo medio de residencia de los sólidos en el combustor. Una ecuación simple que se ha propuesto para calcular el porcentaje de sólido renovado en el lecho en función del tiempo de operación es la mostrada en la ecuación (4.3) (Anthony y Granaststein, 2001), la cual se ha representado gráficamente en la Figura 4.8.

$$\% \text{ Lecho renovado} = 100 \cdot (1 - e^{(-t/t_R)}) \quad (4.3)$$

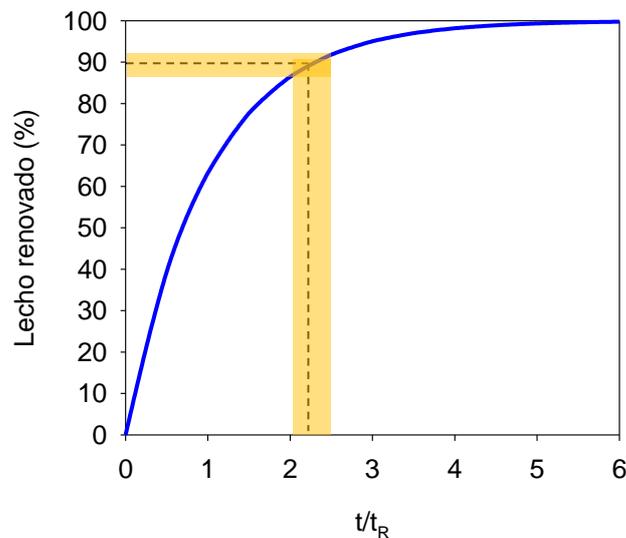


Figura 4.8. Porcentaje de renovación del lecho en función del tiempo de operación.

Con esta ecuación, para valores de tiempo de operación de 2 ó 2.5 veces el tiempo medio de residencia de los sólidos en el combustor, se obtienen unos porcentajes de renovación del lecho de 86.5 % y 91.7 % respectivamente. Esto nos indica que en nuestra instalación experimental para llegar a renovaciones del lecho del ~90% necesitaríamos unos tiempos de operación de 2.3 veces el tiempo medio de residencia, es decir, entre 9 y 25 horas según sea la relación molar Ca/S (ver Tabla 4.2). Estos tiempos de operación están fuera de nuestras posibilidades experimentales. Por ello, para reducir el tiempo medio de residencia de los sólidos en el lecho y poder alcanzar el estado estacionario en un tiempo razonable, se alimentó arena al lecho como sólido inerte (~0.8-0.9 kg/h). En la Tabla 4.2 se muestran también los tiempos medios de residencia calculados para el caso de experimentos con alimentación de arena. Tomando como ejemplo la relación Ca/S=2, se observa que el tiempo medio de residencia, en el caso de la antracita, disminuye de 8.2 a 1.8 horas y por tanto el estado estacionario se alcanzará en aproximadamente 4 horas. Para el lignito, el tiempo medio de residencia disminuye de 4.8 a 1.5 horas y el estado estacionario en este caso se alcanzará en aproximadamente 3.5 horas. Estos nuevos tiempos de operación sí que entran dentro de nuestras posibilidades experimentales.

Como se ha comentado, una vez alcanzado el estado estacionario, se mantenían las mismas condiciones de operación durante 1-1.5 horas para obtener cada uno de los puntos experimentales como una media de los valores registrados durante ese tiempo.

4.5 Resultados del LFB

En esta sección se van a mostrar los resultados obtenidos con los experimentos realizados en el LFB en continuo, utilizando los dos tipos de carbón y los tres sorbentes cálcicos para la retención del SO₂. Los experimentos se han llevado a cabo tanto en condiciones de combustión con aire enriquecido como en condiciones de oxicomustión con concentraciones de O₂ a la entrada que varían de 27 a 35% en volumen.

El objetivo principal de estos experimentos era determinar la temperatura óptima de operación de los combustores de lecho fluidizado desde el punto de vista de la retención

de SO₂ en función de la atmósfera de reacción, el tipo de carbón y el tipo de sorbente. Además, una vez determinada la temperatura óptima de trabajo, se estudió el efecto sobre la retención de SO₂ de la relación molar Ca/S, la recirculación de SO₂ y el tiempo de residencia del sorbente en el combustor. También se llevaron a cabo experimentos con ambos carbones sin adición de sorbentes cálcicos para conocer la capacidad de retención de azufre que tienen las propias cenizas de los carbones, tanto en condiciones de oxidación como de combustión con aire enriquecido.

Las Tablas 4.3 a 4.12 muestran la relación de experimentos realizados incluyendo las condiciones de operación (relación molar Ca/S, temperatura y concentración de O₂ a la entrada) y los resultados obtenidos (concentración de O₂ a la salida, emisiones de SO₂ por unidad de potencia, potencia desarrollada por la instalación y retención de SO₂ alcanzada). Los experimentos nombrados con el prefijo “OX-” corresponden a condiciones de oxidación y los nombrados con el prefijo “AE-” fueron realizados en condiciones de aire enriquecido. En estas tablas no se han incluido los experimentos llevados a cabo para el estudio del efecto de la recirculación de SO₂ y el aumento del tiempo medio de residencia, que se detallarán posteriormente en los apartados correspondientes. Como ya se ha comentado, cada dato experimental corresponde a la media de los valores obtenidos durante aproximadamente 1-1.5 horas de operación una vez alcanzado el estado estacionario. En total se han realizado 76 experimentos, lo que suma más de 100 horas de operación en estado estacionario y \approx 600 horas de operación en total en la planta de LFB.

Tabla 4.3. Experimentos con **lignito** en condiciones de oxidación sin sorbente.

Exp.	Ca/S	T (°C)	O ₂ / CO ₂ (%)	O ₂ salida (% b.s.)	SO ₂ emitido (ppm/kW _t)	Potencia (kW _t)	RS (%)
OX-1	0	800	27 / 73	3.9	3028	2.4	14.4
OX-2	0	850	27 / 73	3.8	3050	2.4	14.7
OX-3	0	900	27 / 73	3.9	3147	2.4	11.6
OX-4	0	950	27 / 73	3.1	3234	2.5	9

Tabla 4.4. Experimentos con **lignito** y caliza **Granicarb** en condiciones de oxicomcombustión.

Exp.	Ca/S	T (°C)	O ₂ / CO ₂ (%)	O ₂ salida (% b.s.)	SO ₂ emitido (ppm/kW _t)	Potencia (kW _t)	RS (%)
OX-5	2	800	27 / 73	3.8	2439	2.4	31.5
OX-6	2	850	27 / 73	3.0	2180	2.5	38.4
OX-7	2	900	27 / 73	3.7	1486	2.4	58.3
OX-8	2	925	27 / 73	3.7	1427	2.4	60.0
OX-9	2	950	27 / 73	3.7	1782	2.4	50.0
OX-10	2	925	35 / 65	3.6	1405	3.2	61.2
OX-11	3	850	35 / 65	5.0	1843	3.1	48.5
OX-12	3	850	35 / 65	4.4	2116	3.1	41.8
OX-13	3	875	35 / 65	4.1	1196	3.2	66.4
OX-14	3	900	35 / 65	3.8	770	3.2	78.6
OX-15	3	920	35 / 65	3.9	759	3.2	78.7
OX-16	3	925	35 / 65	3.5	828	3.2	77.1
OX-17	3	950	35 / 65	4.3	1123	3.2	68.2
OX-18	3	950	35 / 65	4.4	997	3.1	73

Tabla 4.5. Experimentos con **antracita** en condiciones de oxicomcombustión sin sorbente.

Exp.	Ca/S	T (°C)	O ₂ / CO ₂ (%)	O ₂ salida (% b.s.)	SO ₂ emitido (ppm/kW _t)	Potencia (kW _t)	RS (%)
OX-19	0	850	35 / 65	4.3	778	3.4	1.7
OX-20	0	900	35 / 65	3.9	771	3.5	1.0
OX-21	0	925	35 / 65	3.7	846	3.6	0.0
OX-22	0	950	35 / 65	3.8	795	3.5	0.0

Tabla 4.6. Experimentos con **antracita** y caliza **Granicarb** en condiciones de oxicomcombustión.

Exp.	Ca/S	T (°C)	O ₂ / CO ₂ (%)	O ₂ salida (% b.s.)	SO ₂ emitido (ppm/kW _t)	Potencia (kW _t)	RS (%)
OX-23	2	850	35 / 65	4.3	592	3.4	25.2
OX-24	2	900	35 / 65	3.8	351	3.5	55.0
OX-25	2	925	35 / 65	3.6	332	3.5	57.7
OX-26	2	945	35 / 65	3.7	400	3.5	48.9
OX-27	2	970	35 / 65	3.6	507	3.5	35.4
OX-28	3	820	35 / 65	4.0	585	3.5	24.7
OX-29	3	850	35 / 65	3.8	533	3.5	31.6
OX-30	3	875	35 / 65	3.6	408	3.5	48.0
OX-31	3	900	35 / 65	3.5	293	3.5	62.7
OX-32	3	900	35 / 65	3.4	266	3.5	66.3
OX-33	3	925	35 / 65	3.5	305	3.5	61.3
OX-34	3	925	35 / 65	3.7	268	3.5	65.7
OX-35	3	940	35 / 65	3.6	330	3.5	58.0
OX-36	3	950	35 / 65	3.2	369	3.6	52.3
OX-37	3	970	35 / 65	3.7	437	3.5	44.2

Tabla 4.7. Experimentos con **antracita** y caliza **Horcallana** en condiciones de oxicomcombustión.

Exp.	Ca/S	T (°C)	O ₂ / CO ₂ (%)	O ₂ salida (% b.s.)	SO ₂ emitido (ppm/kW _t)	Potencia (kW _t)	RS (%)
OX-38	3	825	35 / 65	3.5	630	3.5	20.0
OX-39	3	850	35 / 65	3.5	566	3.5	29.2
OX-40	3	900	35 / 65	3.5	241	3.5	69.7
OX-41	3	925	35 / 65	3.9	192	3.5	75.6
OX-42	3	950	35 / 65	3.6	229	3.5	71.2
OX-43	3	975	35 / 65	3.6	313	3.6	61.0

Tabla 4.8. Experimentos con **antracita** y **dolomita** Sierra de Arcos en condiciones de oxicomcombustión.

Exp.	Ca/S	T (°C)	O ₂ / CO ₂ (%)	O ₂ salida (% b.s.)	SO ₂ emitido (ppm/kW _t)	Potencia (kW _t)	RS (%)
OX-44	2	830	35 / 65	3.9	126	3.5	84.1
OX-45	2	850	35 / 65	4.1	113	3.5	85.5
OX-46	2	850	35 / 65	3.9	106	3.5	86.4
OX-47	2	900	35 / 65	3.5	97	3.6	87.5
OX-48	2	920	35 / 65	3.8	103	3.6	86.6
OX-49	2	925	35 / 65	4	91	3.5	88.5
OX-50	2	950	35 / 65	3.9	96	3.5	87.9
OX-51	2	975	35 / 65	3.9	127	3.5	84.0
OX-52	3	850	35 / 65	3.8	26	3.5	96.6
OX-53	3	900	35 / 65	4.3	4	3.4	99.4

Tabla 4.9. Experimentos con **lignito** en condiciones de aire enriquecido sin sorbente.

Exp.	Ca/S	T (°C)	O ₂ / CO ₂ (%)	O ₂ salida (% b.s.)	SO ₂ emitido (ppm/kW _t)	Potencia (kW _t)	RS (%)
AE-1	0	800	27 / 73	5.0	2974	2.3	16.0
AE-2	0	850	27 / 73	4.0	3153	2.4	11.0
AE-3	0	900	27 / 73	4.7	3227	2.3	10.2
AE-4	0	950	27 / 73	4.0	3096	2.4	12.9

Tabla 4.10. Experimentos con **lignito** y caliza **Granicarb** en condiciones de aire enriquecido.

Exp.	Ca/S	T (°C)	O ₂ / CO ₂ (%)	O ₂ salida (% b.s.)	SO ₂ emitido (ppm/kW _t)	Potencia (kW _t)	RS (%)
AE-5	2	800	27 / 73	4.4	1238	2.3	65.5
AE-6	2	850	27 / 73	4.6	932	2.3	72.4
AE-7	2	900	27 / 73	4.5	1179	2.3	67.0
AE-8	2	925	27 / 73	4.6	1533	2.3	57.0
AE-9	2	950	27 / 73	3.3	1895	2.4	47.7

Tabla 4.11. Experimentos con **antracita** en condiciones de aire enriquecido sin sorbente.

Exp.	Ca/S	T (°C)	O ₂ / CO ₂ (%)	O ₂ salida (% b.s.)	SO ₂ emitido (ppm/kW _i)	Potencia (kW _i)	RS (%)
AE-10	0	850	35 / 65	3.6	780	3.5	0.0
AE-11	0	900	35 / 65	3.7	782	3.5	0.0

Tabla 4.12. Experimentos con **antracita** y caliza **Granicarb** en condiciones de aire enriquecido.

Exp.	Ca/S	T (°C)	O ₂ / CO ₂ (%)	O ₂ salida (% b.s.)	SO ₂ emitido (ppm/kW _i)	Potencia (kW _i)	RS (%)
AE-12	3	820	35 / 65	4.0	447	3.5	42.2
AE-13	3	850	35 / 65	3.8	176	3.5	77.4
AE-14	3	870	35 / 65	3.6	174	3.5	77.8
AE-15	3	920	35 / 65	3.7	238	3.5	69.5
AE-16	3	970	35 / 65	3.6	360	3.5	54.2

Para el cálculo de la retención de SO₂ y de la potencia desarrollada por la instalación se ha supuesto una eficacia de combustión del 100 %. Esta simplificación se ha hecho basándonos en el análisis de las altas eficacias de combustión de carbono obtenidas con los carbones. Como se muestra en la Tabla 4.13, las eficacias de combustión de carbono fueron siempre mayores del 99% en el caso del lignito y mayores del 97% en el caso de la antracita. Estas eficacias de combustión de carbono fueron determinadas a partir del análisis de muestras tomadas en los experimentos realizados sin adición de sorbente cálcico, teniendo en cuenta el flujo de carbono alimentado al reactor y las pérdidas de carbono del mismo recogidas tanto en el ciclón como en el depósito del rebosadero.

Tabla 4.13. Eficacias de combustión de carbono (%) de los dos carbones a diferentes temperaturas de operación trabajando en condiciones de oxicomustión (OX) y de aire enriquecido (AE). Lignito: O₂/CO₂=27/73; Antracita: O₂/CO₂=35/65. Ca/S = 0.

	Lignito		Antracita	
	OX	AE	OX	AE
850 °C	99.5	99.5	97.6	97.5
900 °C	99.7	99.7	98.0	98.2
950 °C	99.9	99.8	98.1	-

4.5.1 Efecto de la atmósfera de reacción

Como ya se ha comentado a lo largo de este trabajo, cuando un sorbente cálcico es introducido en un combustor de lecho fluidizado, la temperatura y la concentración de CO_2 son dos factores que afectan fuertemente al proceso de retención de SO_2 , ya que la calcinación del sorbente depende de ellos debido al equilibrio termodinámico del $\text{CaCO}_3\text{-CaO}$ (Figura 1.21).

En la práctica, los lechos fluidizados operan en un intervalo de temperaturas de 800-950 °C bajo condiciones oxidantes (Anthony y Granaststein, 2001). Algunos investigadores (Lyngfelt y Leckner, 1989a; Adánez y col., 1994) han observado que la temperatura óptima para la retención de azufre en condiciones de combustión convencional con aire en lecho fluidizado es alrededor de 850 °C. En estas condiciones la concentración de CO_2 es relativamente baja (~15% en el gas de salida) y siempre tiene lugar la sulfatación indirecta del sorbente. Sin embargo, en condiciones de oxidación la concentración de CO_2 es muy superior (~90% en el gas de salida). Con concentraciones de CO_2 tan elevadas, a la temperatura de 850 °C se produce la sulfatación directa, siendo necesarias temperaturas mayores si se quiere trabajar en condiciones de sulfatación indirecta. Por lo tanto el comportamiento del sorbente en el lecho será diferente a lo largo del intervalo de temperatura de 800-950 °C y es de esperar que la temperatura óptima para la retención de SO_2 en atmósfera de oxidación sea diferente que en atmósfera de combustión convencional con aire.

Para conocer cómo afecta la atmósfera de operación a la temperatura óptima del proceso de retención de SO_2 , se han llevado a cabo experimentos con los dos carbones en atmósferas de O_2/N_2 y O_2/CO_2 , manteniendo constante la concentración de O_2 a la entrada del reactor y la relación molar Ca/S (de Diego y col., 2013c). En el caso de la combustión convencional en atmósfera O_2/N_2 , se ha utilizado aire enriquecido en lugar de aire puro debido a que con aire puro en las condiciones experimentales utilizadas no era posible subir la temperatura en el combustor por encima de 900 °C. Por lo tanto, se decidió utilizar las mismas concentraciones de O_2 a la entrada del combustor que en los experimentos de oxidación. En el caso del lignito la concentración de O_2 a la entrada fue del 27 % y en el caso de la antracita del 35 %. Con ambos carbones se

utilizó la caliza Granicarb como sorbente. En las Tablas 4.4, 4.6, 4.10 y 4.12 se detallan los resultados obtenidos en estos experimentos, los cuales se muestran gráficamente en la Figura 4.9.

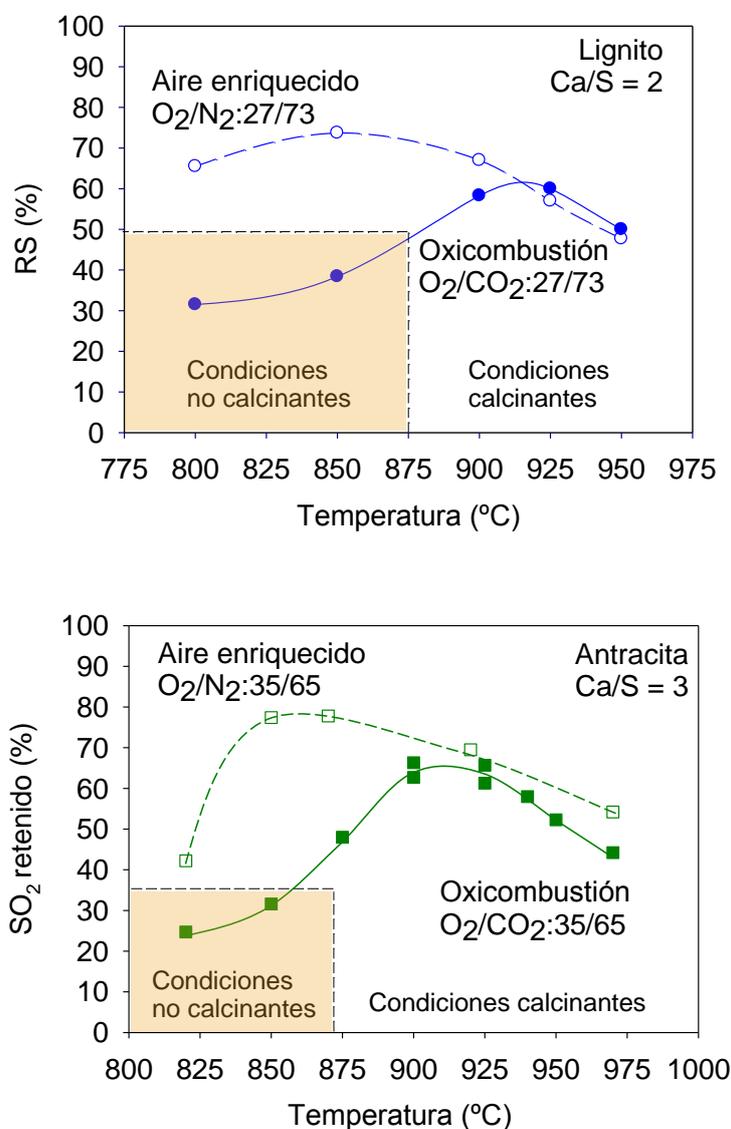


Figure 4.9. Efecto de la atmósfera de reacción sobre la retención de SO₂ en función de la temperatura. Las condiciones calcinantes y no calcinantes en oxicombustión han sido calculadas a partir del equilibrio termodinámico con las concentraciones del gas a la entrada del reactor. Lignito y antracita.

Trabajando con aire enriquecido, la retención de SO₂ aumenta al aumentar la temperatura hasta alcanzar un máximo a 850-870 °C, para ambos carbones. A partir de

esta temperatura, mayores incrementos de temperatura producen una disminución de la retención. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos por otros autores, quienes afirman que existe un máximo de temperatura en la retención de SO_2 alrededor de los $850\text{ }^\circ\text{C}$ trabajando en lechos fluidizados atmosféricos bajo condiciones de combustión convencional con aire (Lyngfelt y Leckner, 1989a; Adáñez y col., 1994; Anthony y Granaststein, 2001).

Si comparamos los resultados obtenidos en atmósfera de aire enriquecido y en atmósfera de oxidación, se observa claramente que el máximo de retención de SO_2 se ha desplazado de $850\text{-}870\text{ }^\circ\text{C}$ en aire enriquecido hasta los $900\text{-}925\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de oxidación. Estos resultados también han sido observados recientemente por Lupiáñez y col., (2013) en un LFB de 90 kWt y están de acuerdo con los obtenidos previamente en termobalanza (apartado 2.2.4.1), donde quedó demostrado que las conversiones de sulfatación obtenidas bajo condiciones calcinantes (sulfatación indirecta) eran siempre mayores que las obtenidas en condiciones no calcinantes (sulfatación directa). La elevada presión parcial del CO_2 característica de condiciones de oxidación hace que la descomposición del CaCO_3 tenga lugar a mayores temperaturas. Por lo tanto, a $850\text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones de oxidación tiene lugar la sulfatación directa del sorbente, siendo necesarias temperaturas mayores de $870\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ para que se produzca la sulfatación indirecta. Como consecuencia, la conversión de sulfatación máxima se alcanza a temperaturas de entre $900\text{-}925\text{ }^\circ\text{C}$. A partir de esta temperatura, un mayor aumento de la temperatura produce una disminución en las retenciones de SO_2 , lo cual en el caso de la caliza Granicarb podría ser debido al proceso de sinterización de las partículas; sin embargo, este hecho se analizará más detalladamente en el apartado 4.5.3.

Finalmente, en la Figura 4.9, también se observa que trabajando a la temperatura óptima para cada proceso (aire enriquecido u oxidación sin recirculación), la retención de SO_2 obtenida en condiciones de oxidación es menor que la obtenida en aire enriquecido, debido a la necesidad de operar a temperaturas más altas en oxidación para que el sorbente calcine.

4.5.2 Efecto del tipo de carbón

La cantidad de SO₂ generado en el proceso de oxidación depende del tipo de carbón utilizado, en concreto del contenido en azufre del mismo. Los dos carbones elegidos tienen un contenido en azufre muy diferente (ver Tabla 4.1); el lignito tiene un alto contenido en azufre (5.91 % b.s.) y la antracita un contenido menor (1.55 % b.s.).

Cuando se alimenta un sorbente cálcico al combustor, toda la retención de SO₂ se atribuye al sorbente. Sin embargo, no siempre es así ya que pueden ocurrir dos situaciones. Una es que todo el azufre que contiene el carbón no sea emitido como SO₂ porque parte ya esté en forma de sulfatos (García-Labiano y col., 1995). De esta forma, no será retenido por el sorbente y tampoco se sumará a las emisiones de SO₂. La otra situación posible es que las cenizas del carbón retengan parte del SO₂ liberado durante la combustión (Fuertes y col., 1992; de Diego y col., 1996; Manovic y col., 2006). En este caso, las emisiones de SO₂ serán menores, pero su retención no será atribuible sólo al sorbente sino también a las cenizas del carbón.

Para conocer las emisiones reales de SO₂ derivadas de la combustión de estos carbones, se llevaron a cabo experimentos sin adición de caliza (relación Ca/S = 0). Estos experimentos se realizaron a varias temperaturas y tanto en condiciones de oxidación como de combustión con aire enriquecido. La Figura 4.10 muestra las emisiones de SO₂ obtenidas durante estos experimentos, así como las emisiones teóricas que cabría esperar si no hubiese retención de SO₂ en las cenizas. Para los cálculos de retención de SO₂ se ha considerado que el SO₂ retenido por las cenizas es la diferencia entre el SO₂ emitido y el que se debería haber emitido teóricamente teniendo en cuenta el análisis de los carbones. De esta forma, todo el SO₂ retenido será atribuido a las cenizas. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, una parte del SO₂ no emitido podría deberse a que no se ha generado por estar en forma de sulfatos, especialmente en el caso del lignito (ver Tabla 4.1). Los resultados de retención de SO₂ por las cenizas se muestran en las Tablas 4.3, 4.5, 4.9 y 4.11 y se han representado en la Figura 4.11.

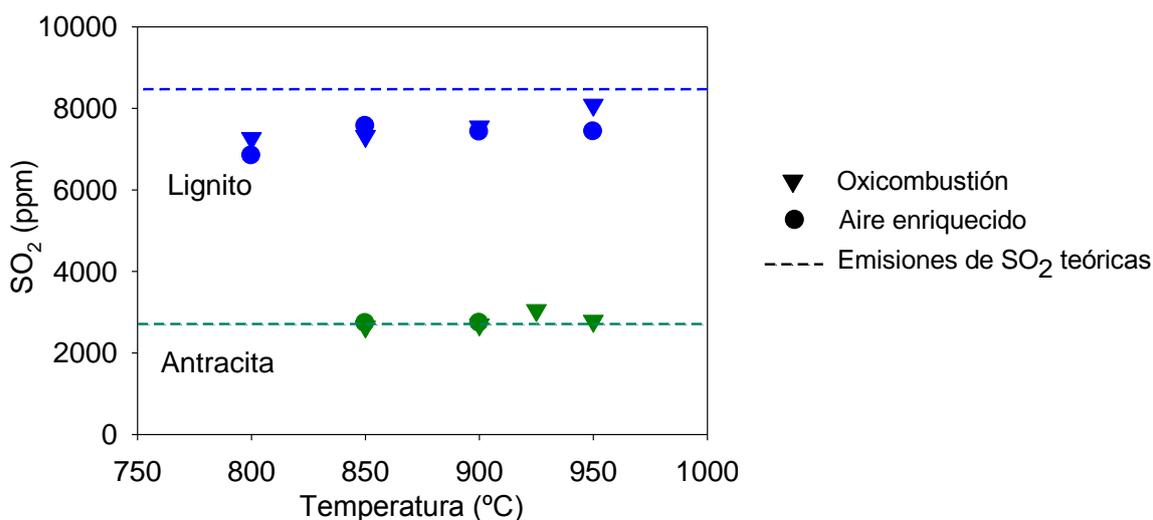


Figura 4.10. SO_2 emitido durante la combustión de los carbones a diferentes temperaturas en condiciones de aire enriquecido (círculos) y oxicomcombustión (triángulos) sin alimentación de sorbente. Emisiones de SO_2 teóricas calculadas para un 4% O_2 a la salida.

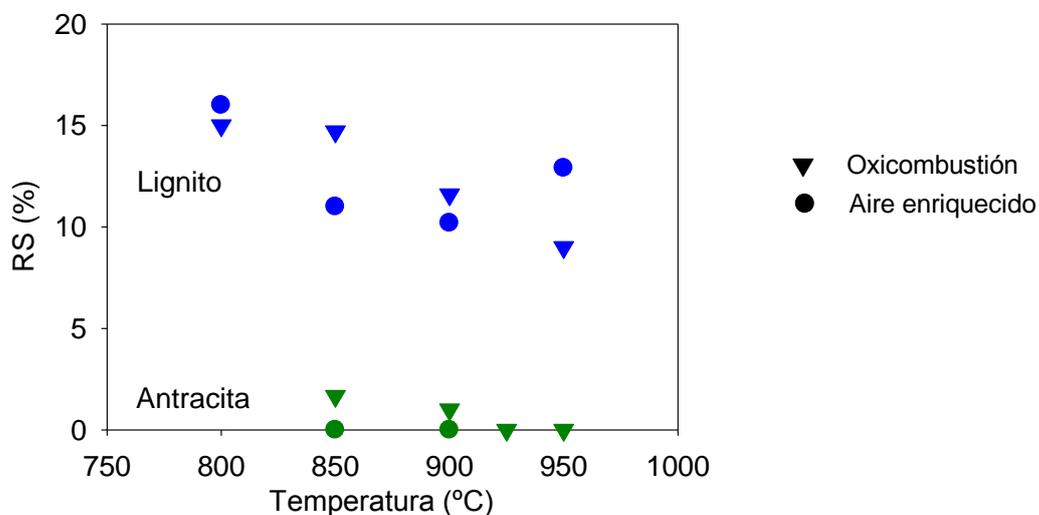


Figura 4.11. Retención de SO_2 por las cenizas de ambos carbones a diferentes temperaturas en condiciones de aire enriquecido (círculos) y oxicomcombustión (triángulos).

Como puede verse en las Figuras 4.10 y 4.11, prácticamente todo el azufre contenido en la antracita fue emitido como SO_2 durante la combustión y por tanto la retención de SO_2 por sus cenizas fue prácticamente despreciable. Sin embargo, una parte del azufre contenido en el lignito no fue emitido como SO_2 fuera del combustor. Al parecer, parte

del azufre no fue generado durante la combustión (S de sulfatos) o si fue generado, fue retenido por sus cenizas. Además, se observa que la retención conseguida por dichas cenizas fue similar trabajando en condiciones de aire enriquecido que en condiciones de oxicomcombustión.

Analizando más a fondo estos experimentos se puede comprobar que la retención de SO_2 alcanzada por las cenizas del lignito está entre el 10 y el 15 %, con una tendencia a disminuir cuando aumenta la temperatura. Teniendo en cuenta el contenido en cenizas del carbón y el CaO presente en dichas cenizas (ver Tabla 4.1), la máxima retención que se puede alcanzar con este CaO es del 18 %. Por lo tanto, la utilización del CaO de las cenizas está en torno al 60-80 %, probablemente porque parte del mismo es elutriado sin reaccionar completamente junto con las cenizas fuera del combustor. En el caso de la antracita, el SO_2 retenido por sus cenizas es despreciable. Sin embargo, teniendo en cuenta el contenido en cenizas y el CaO presente en las mismas, podría alcanzarse teóricamente una retención máxima del 38 %. Por lo tanto, es de suponer que el Ca presente en las cenizas de la antracita no está en una forma capaz de retener SO_2 (Anthony y Granaststein, 2001).

Con el fin de profundizar en estos resultados y analizar si, en el caso del lignito, el SO_2 es emitido y retenido por sus cenizas o si no llega a ser emitido, se hicieron pruebas en termobalanza para estudiar la capacidad de retención de las cenizas de los carbones. Para ello, se generaron cenizas de ambos carbones, calcinándolos en una mufla, y dichas cenizas se introdujeron en la termobalanza a 900 °C con una mezcla de gases $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2$ apropiada para simular las condiciones típicas de operación en oxicomcombustión. En la Figura 4.12 se muestra la variación de peso de las cenizas de los dos carbones en función del tiempo debido a la reacción de sulfatación. Puede observarse que las cenizas del lignito aumentaron sobre un 12 % en peso mientras que las cenizas de la antracita prácticamente no reaccionaron y por lo tanto no variaron su peso. Ambos resultados están en concordancia con los resultados experimentales obtenidos en el reactor continuo de LFB e indicarían que prácticamente todo el azufre de los carbones es emitido como SO_2 , pero en el lignito una parte de este SO_2 generado es capturado o retenido por las cenizas, debido a la presencia de CaO en éstas.

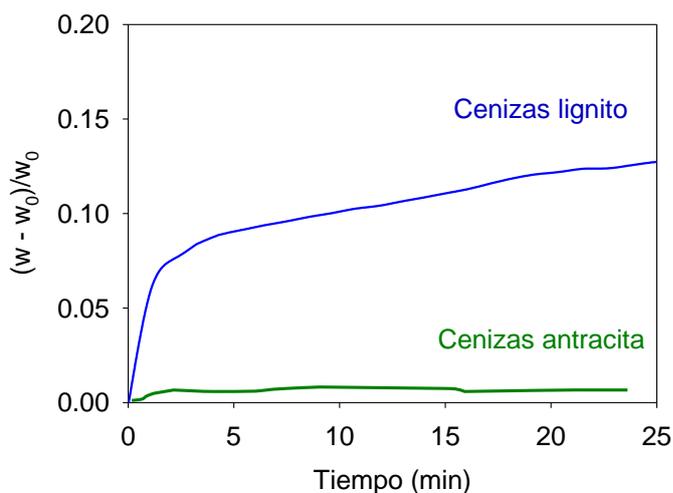


Figura 4.12. Incremento de peso de las cenizas del lignito y la antracita en ATG por retención de SO_2 .

Una vez conocido el comportamiento de las cenizas de cada carbón, se estudió la combustión de los carbones en el LFB con alimentación continua de sorbente cálcico. Para ello, se llevaron a cabo experimentos en condiciones de oxidación tanto con lignito como con antracita, alimentando en ambos casos caliza Granicarb como sorbente. El intervalo de temperatura estudiado fue de 820 a 970 °C, las concentraciones de entrada $\text{O}_2/\text{CO}_2=35/65$ y la relación molar $\text{Ca}/\text{S}=3$.

La Figura 4.13 muestra una comparación entre las retenciones de SO_2 obtenidas con la caliza trabajando con los dos carbones. Se puede observar que el comportamiento de la caliza fue cualitativamente similar con ambos carbones, obteniéndose un máximo de retención de SO_2 a 900-925 °C. Además, se puede ver que los valores de retención de SO_2 fueron mayores en el caso del lignito. Esta mayor retención de SO_2 obtenida con el lignito es debida tanto al mayor contenido en S de este carbón, lo cual genera mayores concentraciones de SO_2 en el combustor, como al hecho de que las cenizas de este carbón también contribuyen a la retención del SO_2 .

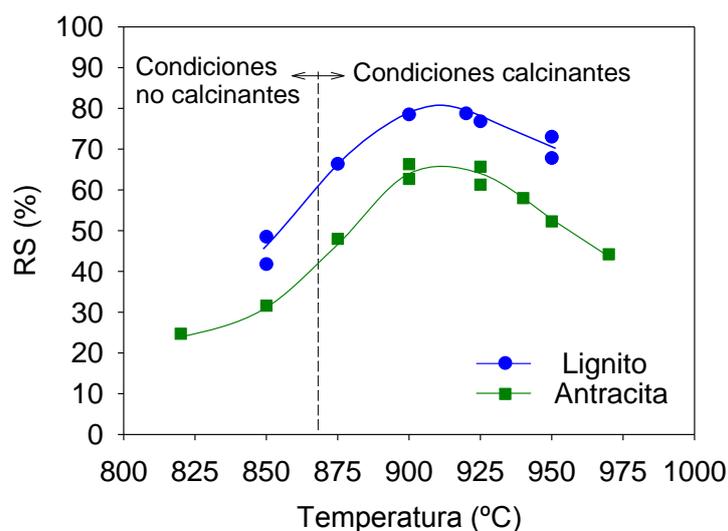


Figura 4.13. Efecto de la temperatura sobre la retención de SO₂ con caliza Granicarb en condiciones de oxidación con lignito y antracita. Las condiciones calcinantes y no calcinantes se han calculado según el equilibrio termodinámico considerando la composición del gas de entrada.

$$O_2/CO_2 = 35/65, Ca/S = 3.$$

4.5.3 Efecto del tipo de sorbente

Como vimos en la sección de ATG, el comportamiento de cada sorbente respecto a la reacción de sulfatación varía con la temperatura. Con el fin de analizar y comparar el comportamiento de los sorbentes en condiciones reales de oxidación en lecho fluidizado, se hicieron una serie de experimentos en la planta de oxidación de LFB con los tres sorbentes seleccionados: las calizas Granicarb y Horcallana y la dolomita Sierra de Arcos. En estos experimentos se utilizó como combustible la antracita en el intervalo de temperaturas de 820-975 °C, se alimentó una relación O₂/CO₂ de 35/65 y una relación molar Ca/S=3 para las calizas y Ca/S=2 y 3 para la dolomita. Con la dolomita se utilizó una relación molar Ca/S=2 porque con mayores relaciones se retenía prácticamente todo el SO₂, siendo las emisiones de SO₂ demasiado bajas para hacer una buena comparación del efecto de la temperatura de operación.

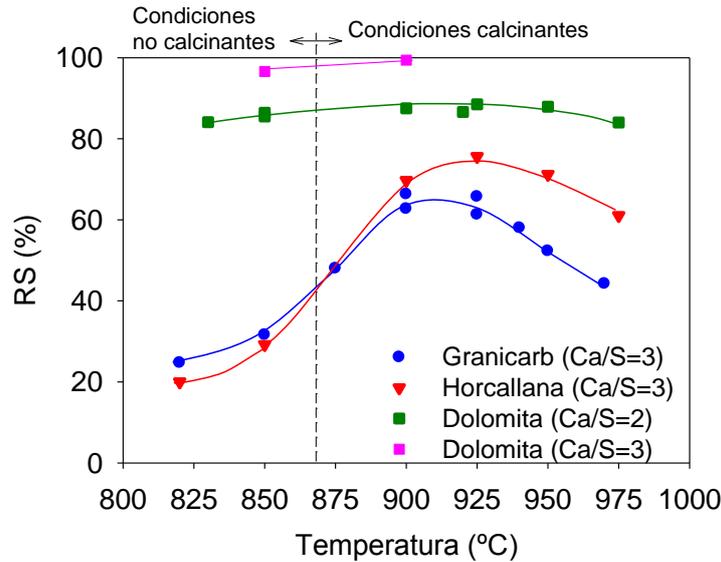


Figura 4.14. Efecto de la temperatura en la RS con diferentes sorbentes. Las condiciones calcinantes y no calcinantes se han calculado según el equilibrio termodinámico considerando la composición del gas de entrada.

En la Figura 4.14 se han representado los resultados obtenidos con los tres sorbentes. Se puede observar que la dolomita es el sorbente con el que se han obtenido mayores retenciones de SO_2 , incluso con una relación molar Ca/S menor. Esta diferencia es especialmente importante en condiciones de sulfatación directa, debido principalmente a que en la dolomita se produce la descomposición del MgCO_3 , lo que aumenta la porosidad de las partículas y facilita la sulfatación de éstas, como ya se ha mencionado en el Capítulo 2. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, para una misma relación molar Ca/S , la cantidad en masa de dolomita alimentada al combustor es casi el doble que en el caso de las calizas.

Asimismo se puede observar que, con la dolomita, las retenciones de SO_2 se ven escasamente afectadas por la temperatura en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Por el contrario, las dos calizas presentan un claro máximo de retención de SO_2 a 900-925 °C. A temperaturas bajas, donde tiene lugar la sulfatación directa, la retención de la caliza Granicarb ha sido ligeramente superior a la de la caliza Horcallana. Sin embargo, al aumentar la temperatura y estar en condiciones de

sulfatación indirecta, las retenciones de SO_2 de la caliza Horcallana han sido algo superiores a las de la caliza Granicarb, lo que está de acuerdo con lo observado en los capítulos anteriores donde se ha visto que a temperaturas bajas (sulfatación directa) la capacidad de sulfatación de la caliza Granicarb era mayor que la de la caliza Horcallana, mientras que al aumentar la temperatura (sulfatación indirecta) ocurría lo contrario.

Para explicar la existencia de un máximo en la retención de SO_2 en función de la temperatura, se han propuesto en la literatura varias razones, las cuales se encuentran resumidas en el review de Anthony y Granaststein (2001). Estas razones o hipótesis propuestas son:

1. Aumento a elevadas temperaturas de la sinterización del sorbente al aumentar la temperatura, lo que resulta en una disminución de la porosidad y del área superficial y por lo tanto en una disminución de la conversión de las partículas de caliza.
2. El equilibrio SO_2/SO_3 determina el máximo, ya que las altas temperaturas reducen la disponibilidad del SO_3 para reaccionar con el CaO .
3. Aumento en la velocidad de sulfatación de la caliza calcinada al aumentar la temperatura, lo cual produce el bloqueo más rápido de los poros más pequeños dificultando la entrada de SO_2/SO_3 a la parte más interna de las partículas y por lo tanto disminuyendo su conversión.
4. Aumento de la descomposición del CaSO_4 al aumentar la temperatura en zonas reductoras, es decir, zonas donde el oxígeno esté agotado. A pesar de que en los combustores se alimenta oxígeno en exceso, existen determinadas zonas del reactor donde se puede estar temporalmente en condiciones reductoras. Sobre todo en la fase densa de los reactores de lecho fluidizado (tanto burbujeantes como circulantes) puede haber defecto de oxígeno y exceso de gases reductores como CO o H_2 (Lyngfelt y Leckner, 1989b; Lyngfelt y Leckner, 1998) debido al régimen de fluidización característico de esta zona que favorece el paso del oxígeno en forma de burbujas a través de los huecos del lecho sin que haya un buen contacto entre el gas y las partículas sólidas. Además, la rápida combustión de los volátiles del carbón en esta zona hace que se agote el oxígeno, especialmente en la fase emulsión. Por lo tanto, a altas temperaturas y en

determinadas zonas del reactor, la velocidad de descomposición del sulfato podría ser mayor que la de formación, liberándose SO_2 y dando como resultado menores retenciones de SO_2 .

En los análisis realizados en termobalanza (Apartado 2.2) se vio que la caliza Granicarb presentaba un máximo en la capacidad de sulfatación a 900 °C. Este máximo se atribuyó al aumento en la velocidad de sulfatación de la caliza calcinada al aumentar la temperatura, que producía un bloqueo más rápido de los poros (menores espesores de capa durante la primera etapa de sulfatación) dificultando la entrada de SO_2/SO_3 a la parte más interna de las partículas (hipótesis 3), y al aumento de la sinterización del CaSO_4 al aumentar la temperatura (hipótesis 1), lo que hacía disminuir la velocidad de sulfatación en la segunda etapa de reacción, obteniéndose energías de activación negativas. Por lo tanto, estas mismas hipótesis podrían explicar el comportamiento de esta caliza en el combustor.

Sin embargo, también se vio que el comportamiento de la caliza Horcallana en condiciones calcinantes era diferente al de la caliza Granicarb. Con esta caliza se alcanzaba un máximo en las conversiones de sulfatación a 900 °C y este máximo se mantenía a mayores temperaturas, es decir, daba conversiones de sulfatación muy parecidas en todo el intervalo de temperaturas de sulfatación indirecta estudiado (900-975 °C). Ahora bien, como se ha mostrado en Figura 4.14, la caliza Horcallana, de forma similar a la caliza Granicarb, presenta un máximo en la retención de SO_2 a la temperatura aproximada de 900-925 °C, lo cual no puede ser atribuido a las hipótesis 1 y/ó 3 como en el caso de la caliza Granicarb.

Para tratar de explicar el comportamiento de la caliza Horcallana en el intervalo de temperaturas de 900-975 °C, se ha llevado a cabo un análisis sobre la posible descomposición del sulfato de calcio (hipótesis 4). Observando el diagrama de equilibrio de la descomposición del CaSO_4 en función de las presiones parciales de SO_2 y O_2 (Figura 4.15) se observa que al aumentar la temperatura las curvas de equilibrio $\text{CaSO}_4\text{-CaO}$ y $\text{CaSO}_4\text{-CaS}$ se desplazan a concentraciones de O_2 y SO_2 mayores, es decir, se necesitan condiciones menos reductoras para que se descomponga el CaSO_4 y,

para una concentración dada de O₂, la cantidad de SO₂ liberado (CaSO₄ descompuesto) es mayor conforme aumenta la temperatura.

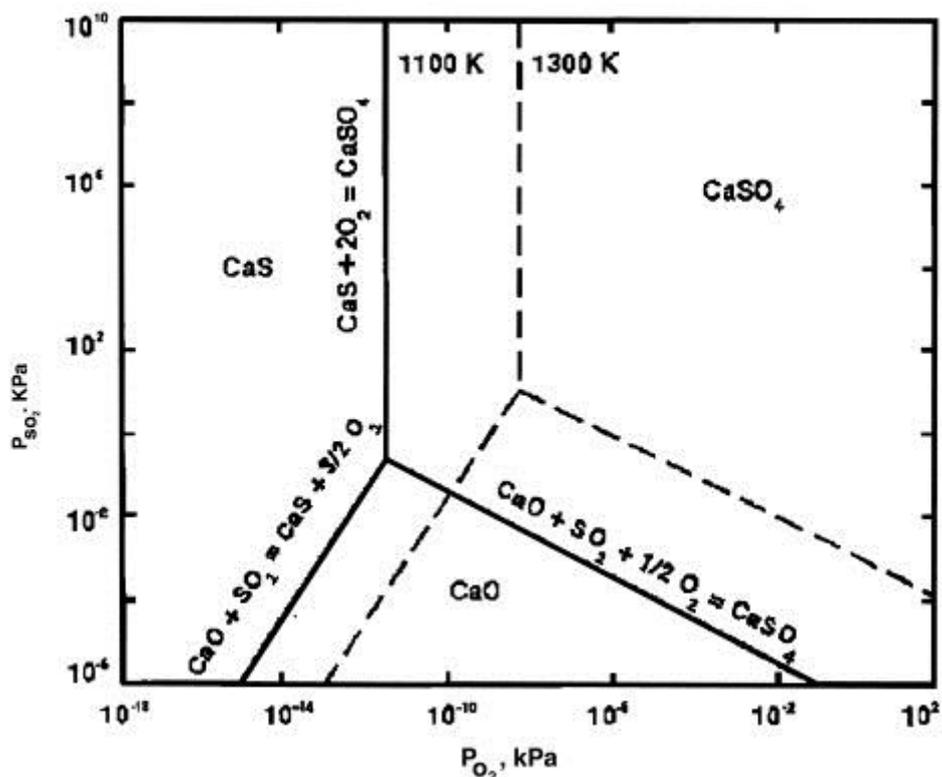


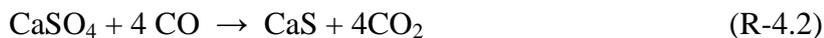
Figura 4.15. Diagrama de fases de la estabilidad de los compuestos de calcio en función de las presiones parciales del SO₂ y del O₂. (Anthony y Granaststein, 2001)

En la instalación utilizada en este trabajo, y en general en todos los combustores, se alimenta oxígeno en exceso, por lo que, con las concentraciones medias de gases habituales dentro del reactor, la descomposición del sulfato no es termodinámicamente posible a las temperaturas típicas de trabajo de los lechos fluidizados. Sin embargo, como se han comentado anteriormente, pueden existir zonas en el reactor donde se puede estar temporalmente en condiciones reductoras o en condiciones alternantes oxidantes/reductoras.

En ambientes reductoras cabe la posibilidad de que se produzca la siguiente reacción:



que es el resultado de la suma de estas dos reacciones:



Para analizar la influencia de estas reacciones de descomposición del CaSO_4 en el proceso de sulfatación de los sorbentes cálcicos, se hicieron experimentos tanto en termobalanza como en el combustor de LFB durante la operación en continuo.

Para el experimento de termobalanza se seleccionó una muestra de caliza previamente sulfatada en condiciones calcinantes y se le sometió a una rampa de calentamiento de 5 °C/min entre 800 y 975 °C, en condiciones reductoras, con una composición del gas reactante de 1% CO, 15% CO_2 y 84% N_2 . La concentración del 15% de CO_2 , aunque es menor que las concentraciones típicas existentes en los combustores trabajando en condiciones de oxidación, se eligió para evitar la recarbonatación de la muestra a la temperatura de 800 °C. El resultado de pérdida de peso de la muestra obtenido en función del tiempo, y por tanto en función de la temperatura de operación, se muestra en la Figura 4.16. A 800 °C hay una ligera pérdida de peso en la muestra, debido a la lenta descomposición del CaSO_4 , y a partir de una temperatura de 900 - 920 °C la pendiente de la curva se vuelve más pronunciada, debido al aumento de la velocidad de descomposición del CaSO_4 .

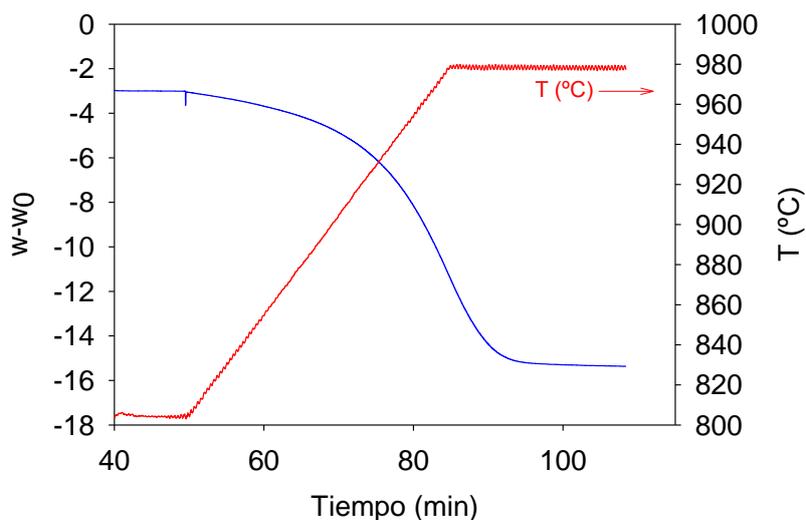


Figura 4.16. Descomposición del CaSO_4 en condiciones reductoras en rampa de calentamiento en termobalanza.

Los experimentos en la planta de LFB en continuo consistieron en alimentar CaSO_4 puro junto con la mezcla carbón-caliza para ver si aumentaba la concentración de SO_2 a la salida del combustor por la descomposición del CaSO_4 puro alimentado. Los experimentos se realizaron a dos temperaturas diferentes, 925 y 950 °C, alimentando 70 g/h de CaSO_4 comercial puro en forma de polvo. Para ello, se empezó el experimento alimentando únicamente antracita y caliza Granicarb en relación molar Ca/S=3 y trabajando a 925 °C en condiciones de oxidación ($\text{O}_2/\text{CO}_2=35/65$). Cuando se alcanzó el estado estacionario y las emisiones de SO_2 eran estables, se comenzó a alimentar el CaSO_4 puro junto al carbón y la caliza para comprobar si aumentaban las emisiones de SO_2 y por lo tanto la descomposición del CaSO_4 . El otro experimento fue exactamente igual pero a 950 °C.

En las Figuras 4.17 y 4.18 se han representado los resultados obtenidos en estos experimentos. Los tramos azules corresponden con las emisiones de SO_2 durante la oxidación de la antracita con la caliza y los tramos verdes corresponden a las emisiones de SO_2 cuando se alimenta también CaSO_4 puro. Se puede observar que a las dos temperaturas, las emisiones de SO_2 aumentaron al añadir el CaSO_4 puro junto con la mezcla carbón-caliza. Hay que señalar que aunque la mayor parte del CaSO_4 era rápidamente elutriado y recogido en el ciclón debido a que su tamaño de partícula era muy pequeño, el aumento en la concentración de SO_2 fue de aproximadamente 200 ppm a 925 °C y de aproximadamente 250 ppm SO_2 a 950 °C.

Basándose en los resultados obtenidos en termobalanza y en la planta de LFB en continuo, se puede concluir que el máximo de temperatura que presentan las calizas en la retención de SO_2 , se debe a una competición entre las velocidades de sulfatación y las velocidades de descomposición del CaSO_4 en determinadas zonas del combustor. En condiciones típicas de operación en oxidación, la temperatura óptima de operación se encuentra entre 900-925 °C debido a que la velocidad de sulfatación en estas condiciones aumenta con la temperatura hasta 900 °C y después permanece prácticamente constante (ver Figura 2.20). Por el contrario, la velocidad de reducción del CaSO_4 aumenta continuamente al aumentar la temperatura y por ello se hace más importante a las temperaturas más altas.

Por este motivo la caliza Horcallana no exhibía un máximo en termobalanza y sí en LFB. En el caso de la caliza Granicarb, además de la descomposición del sulfato, tiene lugar la sinterización del sorbente y un bloqueo más rápido de los poros al aumentar la temperatura, por lo que la suma de estos efectos parece que hace que la retención de SO_2 disminuya más rápidamente en esta caliza que en la caliza Horcallana al aumentar la temperatura por encima de $925\text{ }^\circ\text{C}$, como puede verse en la Figura 4.14.

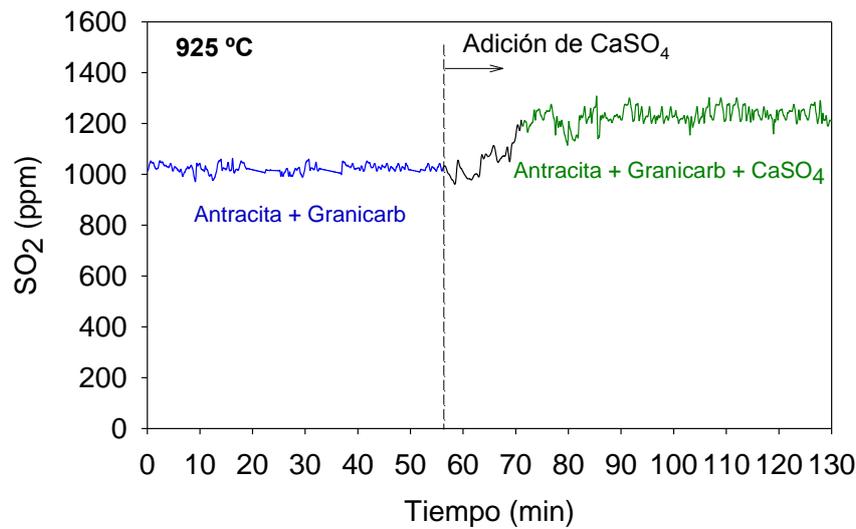


Figura 4.17. Aumento de emisiones de SO_2 por reducción del CaSO_4 durante la oxidación a $925\text{ }^\circ\text{C}$.

$\text{Ca/S}=3$, $\text{O}_2/\text{CO}_2=35/65$.

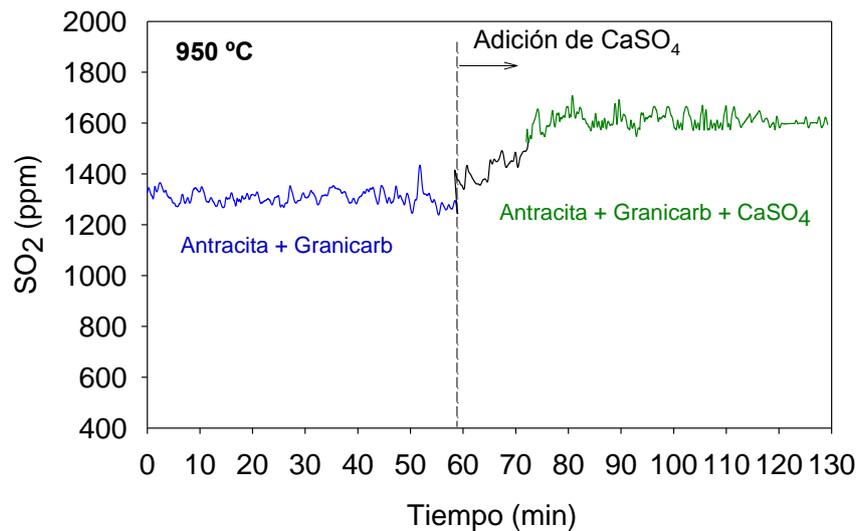


Figura 4.18. Aumento de emisiones de SO_2 por reducción del CaSO_4 durante la oxidación a $950\text{ }^\circ\text{C}$.

$\text{Ca/S}=3$, $\text{O}_2/\text{CO}_2=35/65$.

4.5.4 Efecto de la relación molar Ca/S

Como se ha visto anteriormente, la utilización de los sorbentes cálcicos para la retención de SO₂ en reactores de lecho fluidizado nunca es completa debido al bloqueo que se produce en los poros del sorbente cuando se forma el CaSO₄. En las condiciones de operación típicas de estas instalaciones, la reacción de sulfatación tiene lugar preferentemente en la superficie externa de la partícula y alrededor de sus poros. Este fenómeno ocurre tanto en condiciones de sulfatación directa como indirecta. Por lo tanto, un parámetro importante en el proceso de retención de SO₂ con sorbentes cálcicos es la relación molar Ca/S necesaria en el combustor para alcanzar una determinada retención del SO₂. Evidentemente, esta relación deberá ser siempre mayor de 1 para conseguir una retención de SO₂ elevada.

Para estudiar el efecto de esta variable de operación en condiciones de oxidación se han llevado a cabo diferentes experimentos en la planta en continuo de LFB con los dos carbones y la caliza Granicarb alimentada en diferentes relaciones molares Ca/S. En la Figura 4.19 se comparan las retenciones de SO₂ obtenidas en función de la relación molar Ca/S utilizada trabajando con lignito y con antracita. Se puede observar en la figura que el efecto de la temperatura es similar para las dos relaciones molares Ca/S estudiadas, con valores máximos de retención en torno a los 900-925 °C. La relación Ca/S=0 corresponde, como ya vimos en el apartado 4.5.2., a la retención de SO₂ debida a las cenizas de los carbones. Además, como era de esperar, al aumentar la relación molar Ca/S aumenta también la retención de SO₂ alcanzada en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

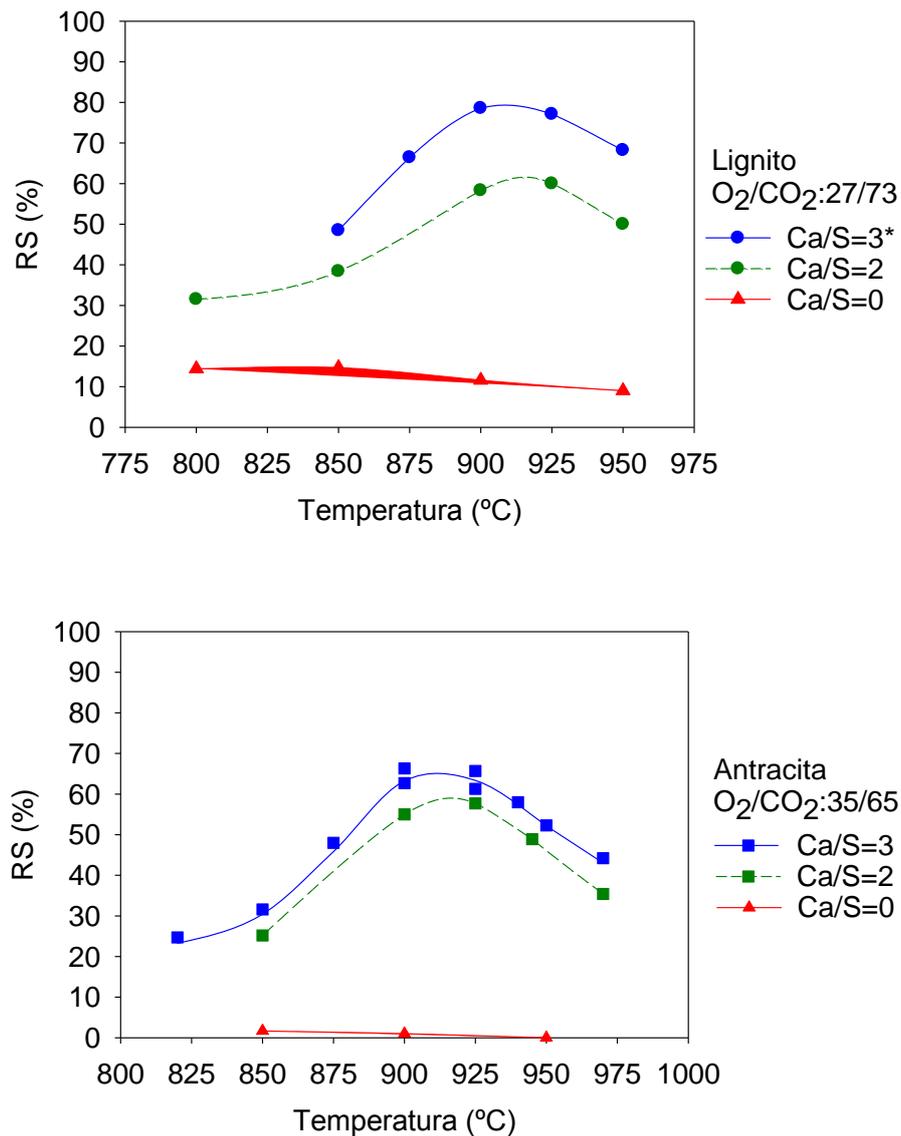


Figura 4.19. Efecto de la relación molar Ca/S en la retención de SO₂ trabajando con lignito y antracita en condiciones de oxidación a diferentes temperaturas. *(O₂/CO₂:35/65)

La relación molar elegida a la hora de operar en lecho fluidizado en condiciones de oxidación dependerá del contenido en azufre del carbón, de las concentraciones de SO₂ permitidas o deseadas a la salida del combustor y de los costes debidos a la alimentación del sorbente. Como se muestra en la Figura 4.20, cuanto mayor es la relación molar Ca/S, mayor es la retención de SO₂ conseguida. Sin embargo, como se observa en el caso de la antracita, hay que tener en cuenta que llega un momento en que la mejora en la retención debido al aumento de la relación molar Ca/S es pequeña y puede no compensar el aumento en la cantidad de sorbente utilizado.

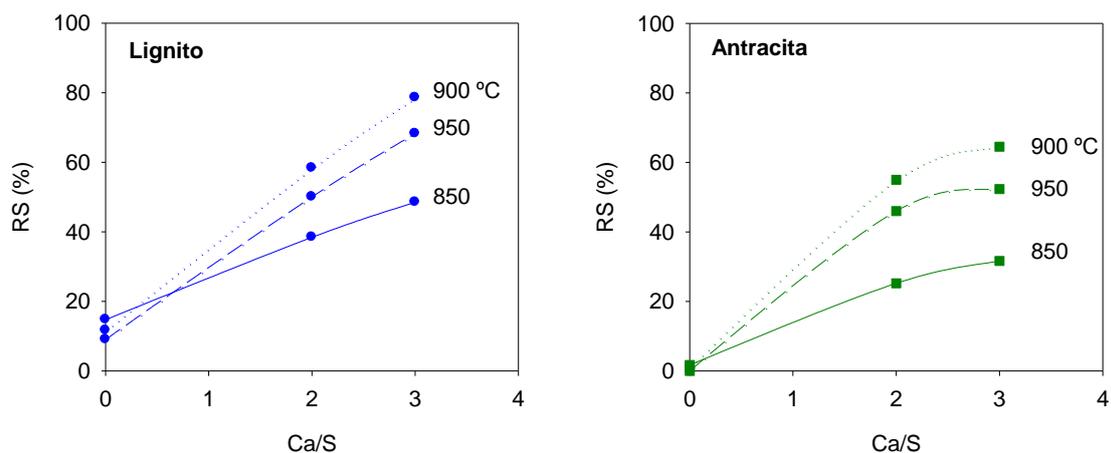


Figura 4.20. Retención de SO₂ con la caliza Granicarb en función de la relación molar Ca/S, durante la oxidación de lignito y antracita a diferentes temperaturas.

4.5.5 Efecto de la recirculación del SO₂

Como se ha comentado en la introducción, los sistemas de oxidación en centrales térmicas, tanto de carbón pulverizado como de lecho fluidizado, utilizan oxígeno en lugar de aire para la combustión del combustible primario con objeto de producir un gas de combustión compuesto principalmente por vapor de agua y CO₂. Esto da origen a un gas de salida con altas concentraciones de CO₂ (superior al 90%) fácilmente separable del vapor de agua mediante enfriamiento y compresión del gas. Para evitar una temperatura demasiado elevada en la caldera, parte de los gases de salida son recirculados de nuevo al sistema (normalmente se recirculan en torno a 2/3 de la corriente de salida).

El gas de salida recirculado, además de CO₂, O₂ y vapor de H₂O (si la recirculación no es seca), también puede contener otros gases en menor concentración, como SO₂, CO y NO_x, que además son gases contaminantes (de Diego y col., 2013a). Lógicamente, debido a dicha recirculación aumentará la concentración de estos gases en el combustor. En este trabajo se va a analizar únicamente el efecto de la recirculación de SO₂ en el proceso de sulfatación, ya que es el gas que se desea retener con los sorbentes cálcicos. El efecto de la recirculación del SO₂ se ha estudiado realizando diferentes experimentos en el LFB con los dos carbones y con la caliza Granicarb con una relación molar

Ca/S=3. En el caso de la antracita se han realizado experimentos en condiciones de oxicomcombustión a dos temperaturas, 925 y 850 °C. La primera temperatura se ha elegido porque es una temperatura a la que calcina el sorbente en altas concentraciones de CO₂, dando lugar a la sulfatación indirecta, y porque, como se ha mostrado anteriormente, es la temperatura óptima para la retención de SO₂ en condiciones de oxicomcombustión. La segunda temperatura se ha elegido a modo de comparación por ser la temperatura típica cuando se trabaja en condiciones de sulfatación directa, es decir, con el sorbente sin calcinar. Con el lignito se simuló la recirculación de SO₂ sólo a la temperatura óptima de 925 °C, ya que a 850 °C las retenciones obtenidas eran tan bajas y las emisiones de SO₂ tan altas (debido al alto contenido en azufre de este carbón) que excedían de la escala del analizador de SO₂. En la Tabla 4.14 se muestra un resumen de las condiciones experimentales utilizadas en estos experimentos.

Tabla 4.14. Experimentos llevados a cabo con recirculación de SO₂ en condiciones de oxicomcombustión.

Exp.	Ca/S	T (°C)	O ₂ / CO ₂ (%)	O ₂ salida (% b.s.)	SO ₂ emitido (ppm/kW _t)	Potencia (kW _t)	RS (%)
Antracita + Granicarb							
R-1	3	850	35 / 65	4.2	1369	3.5	39
R-2	3	925	35 / 65	3.9	404	3.5	81
Lignito + Granicarb							
R-3	3	925	35 / 65	3.9	1173	3.2	85

Para simular la recirculación del SO₂ se introdujo en el combustor, mediante un medidor-controlador de flujo másico, un flujo controlado de SO₂ puro proveniente de botellas comerciales. La inyección del SO₂ se realizó justo encima de la placa distribuidora (ver Figura 4.1), en lugar de introducirlo junto con el gas de reacción, con el objetivo de evitar la reacción del SO₂ con la placa distribuidora, lo cual modificaría la concentración a la entrada del reactor, además de producir la corrosión de la placa. El flujo de SO₂ introducido se calculó para cada experimento mediante un balance de masa en el sistema, teniendo en cuenta la concentración de este gas obtenida experimentalmente a la salida del reactor y el flujo de gas que debería ser recirculado (aproximadamente el 65% de flujo total de gas alimentado para una relación O₂/CO₂=35/65) en una planta industrial de oxicomcombustión. En la Figura 4.21 se muestra

un esquema explicativo de cómo se lleva a cabo la simulación de la recirculación de SO₂.

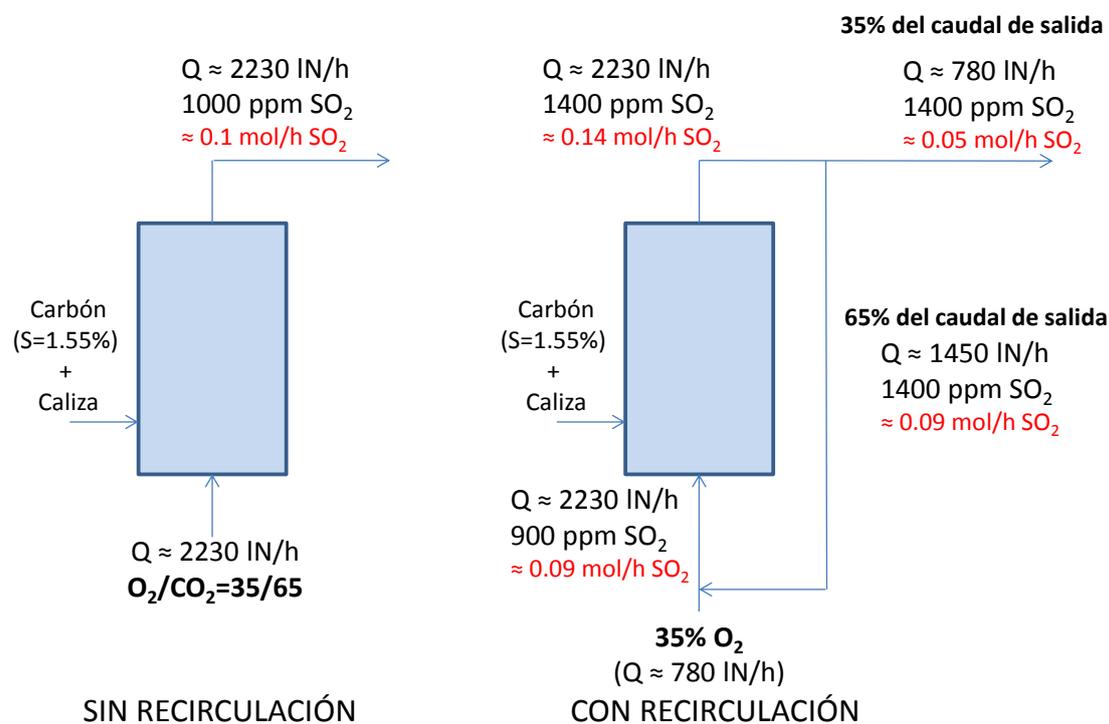


Figura 4.21. Esquema de la recirculación de SO₂. (Datos para la simulación de la recirculación durante la oxicomustión de antracita a 925°C alimentando caliza Granicarb en relación molar Ca/S=3). Caudales de alimentación en base seca.

De esta forma, para la antracita a la temperatura de 925 °C el caudal de SO₂ alimentado fue de 2.0 IN/h, que corresponde con una concentración de SO₂ referida al flujo de entrada de ≈900 ppm (65% de 1400 ppm ó 0.14 mol/h, que es aproximadamente la concentración de SO₂ obtenida experimentalmente a la salida del combustor cuando hay recirculación, como puede verse en las Figura 4.21). A la temperatura de 850 °C, el caudal de SO₂ inyectado fue de 7.8 IN/h que se corresponde con una concentración de SO₂ referida al flujo de entrada de 3500 ppmv (65% de 5400 ppm). En el caso del lignito, el caudal de SO₂ alimentado fue de 4.5 IN/h, que corresponde con una concentración de SO₂ referida al flujo de entrada de 2000 ppm. En este caso la concentración de SO₂ alimentada fue menor que la requerida por el balance de masa (≈3000 ppm) para evitar que la concentración final tras la recirculación excediera la escala de medida del analizador. Las concentraciones del gas de entrada al reactor

fueron $O_2/CO_2 = 35/65$ con un caudal total de 2227 IN/h (equivalente a una velocidad de gas a la entrada de 40 cm/s calculada a 850 °C).

En la Figura 4.22 se muestran las concentraciones de SO_2 medidas a la salida del combustor, justo antes y después de la inyección del SO_2 , a las dos temperaturas estudiadas con la antracita y en la Figura 4.23 se muestran las concentraciones de SO_2 medidas a la salida del combustor, antes y después de la inyección del SO_2 , a 925 °C con el lignito. Obviamente, con los dos carbones y a las dos temperaturas estudiadas, la concentración de SO_2 en el gas de salida aumentó tras la inyección del SO_2 .

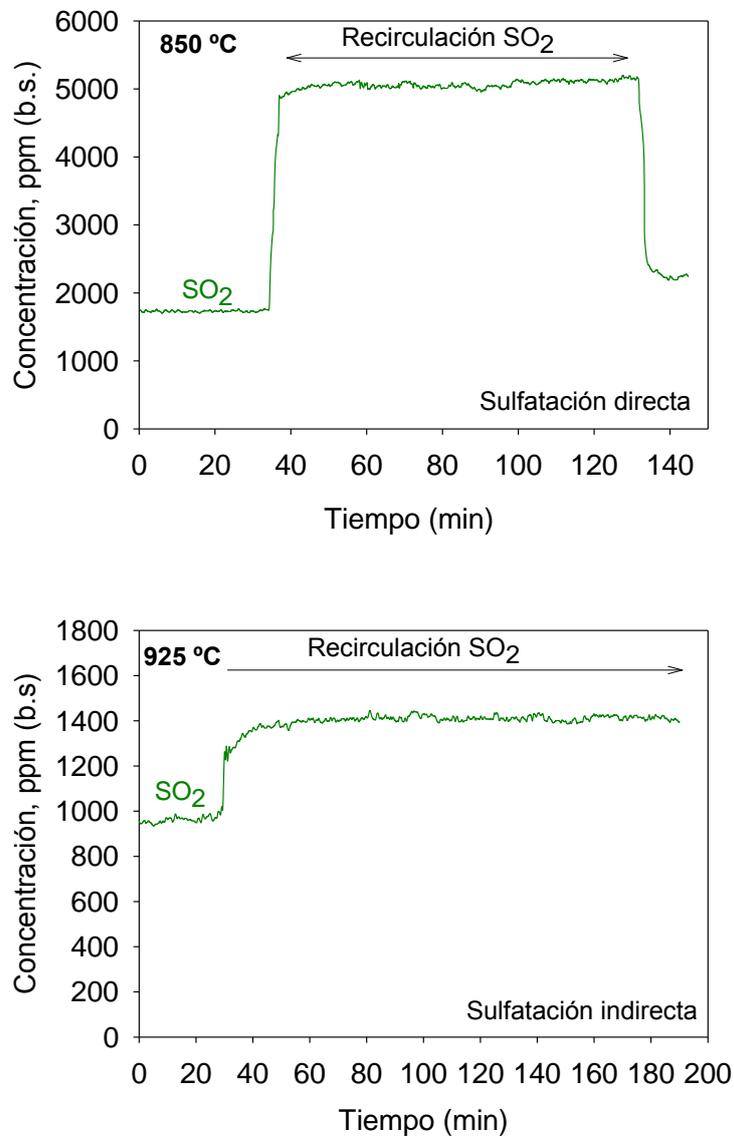


Figura 4.22. Efecto de la recirculación de SO_2 en las emisiones de este gas a la salida del combustor operando con la antracita: (a) a 850 °C y (b) a 925 °C.

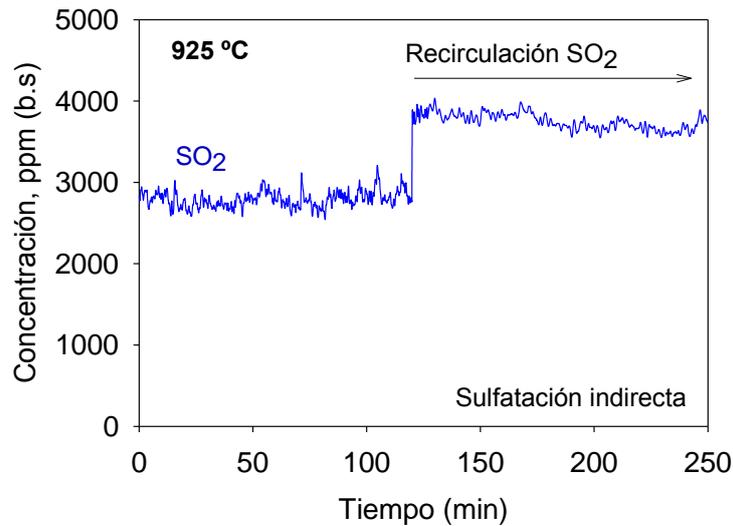


Figura 4.23. Efecto de la recirculación de SO₂ en las emisiones de este gas a la salida del combustor operando con el lignito a 925 °C.

En los experimentos con recirculación de SO₂, la retención de SO₂ con respecto al azufre alimentado con el carbón se calculó mediante la siguiente expresión:

$$RS(\%) = \frac{(F_{0,carb} \cdot x_{S,carb}/M_S) + Q_0 \cdot C_{SO_2,e} - Q \cdot C_{SO_2,s}}{F_{0,carb} \cdot x_{S,carb}/M_S} \cdot 100 \quad (4.4)$$

siendo $F_{0,carb}$, $x_{S,carb}$, M_S , $C_{SO_2,s}$ y Q las mismas variables definidas en la ecuación (4.1), $C_{SO_2,e}$ la concentración de SO₂ en el gas de entrada al reactor y Q_0 el caudal de gas a la entrada del reactor.

Con la ecuación (4.4) se han calculado las retenciones de SO₂ obtenidas en el combustor al recircular SO₂, trabajando tanto con el lignito como con la antracita, las cuales se muestran en la Tabla 4.14 y se han representado en la Figura 4.24. Como puede observarse la recirculación de SO₂ produce un importante aumento en la retención de SO₂ en todos los casos. Se ha encontrado que la retención de SO₂ aumentaba de ~66 a ~81% a 925 °C y de ~32 a ~39% a 850 °C trabajando con la antracita y de ~77 a ~85% trabajando con el lignito a 925 °C.

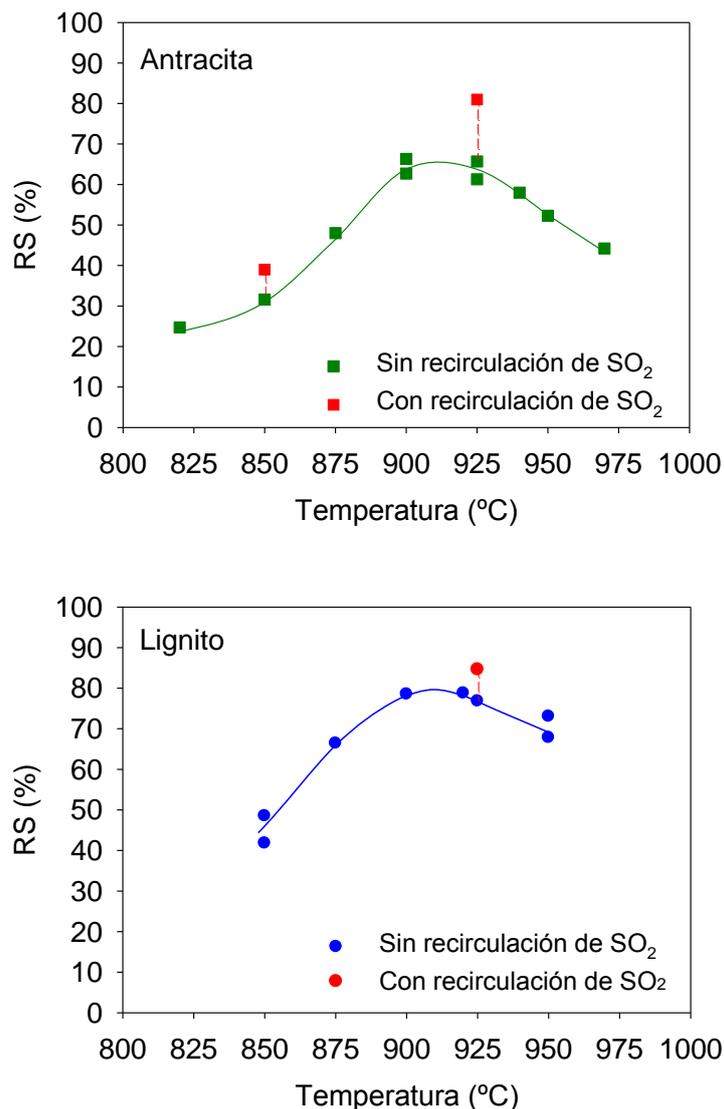


Figura 4.24. Efecto de la recirculación de SO₂ sobre su retención trabajando tanto con la antracita como con el lignito y utilizando la caliza Granicarb como sorbente cálcico.

Lógicamente, con la recirculación de SO₂ aumenta la concentración de este gas en el combustor, lo cual produce un aumento en la velocidad de la reacción de sulfatación y por lo tanto un aumento en la retención de SO₂. Esto significa que en un proceso real de oxidación, donde se recirculan gases de salida y con ellos el SO₂, la utilización del Ca de los sorbentes cálcicos siempre será mayor que en los procesos sin recirculación. Es decir, debido a la recirculación en oxidación se obtiene un gas a la salida del combustor con mayor concentración de SO₂; sin embargo, como el caudal de gas de salida del sistema es mucho menor que sin recirculación (aproximadamente $\approx 1/3$ del

total ya que $\approx 2/3$ de dicha corriente se recircula), el balance global es que la cantidad de SO_2 que sale del sistema (SO_2 no retenido) es menor, como se observa en el balance de la Figura 4.21.

4.5.6 Efecto del tiempo medio de residencia del sorbente en el combustor.

Como ya se ha comentado anteriormente, una característica importante de los experimentos mostrados en este trabajo es que han sido realizados siempre bajo condiciones de estado estacionario y para alcanzarlo dentro de un tiempo razonable de experimentación se alimentó arena en el reactor durante la operación. Con las condiciones experimentales usadas normalmente en este trabajo, el tiempo medio de residencia de los sólidos en el lecho fluidizado era alrededor de 2 horas. Sin embargo, el tiempo medio de residencia de los sólidos en instalaciones industriales de lecho fluidizado varía entre 10 y 20 horas (Lyngfelt y Leckner, 1992; Lyngfelt y col., 1993; Mattisson 1998b), es decir, tiempos medios de residencia notablemente superiores a los utilizados en el combustor. Además, en el Capítulo 2 de esta tesis, así como en trabajos previos (Abanades y col., 2000; García-Labiano y col., 2011), se ha demostrado que la actividad residual de los sorbentes tras el taponamiento de los poros puede ser significativa, por lo que es de esperar que al aumentar el tiempo medio de residencia de los sólidos en el combustor aumenten también las retenciones de SO_2 alcanzadas en unas determinadas condiciones de operación.

Para analizar el efecto del tiempo medio de residencia de los sorbentes en el combustor sobre la retención de SO_2 se hicieron dos experimentos con la caliza Granicarb, uno con el lignito y otro con la antracita, a la temperatura óptima de operación en oxicomustión (~ 925 °C), utilizando tiempos medios de residencia de los sólidos mayores a los utilizados en las condiciones habituales de operación en nuestro combustor, es decir, mayores de ~ 2 h. Las concentraciones en el gas de entrada fueron $\text{O}_2/\text{CO}_2 = 35/65$ y la relación molar $\text{Ca/S}=2$.

El procedimiento seguido en estos experimentos consistió en operar inicialmente en las condiciones habituales, es decir, con tiempos medios de residencia de ~ 2 horas, hasta alcanzar el estado estacionario. Una vez alcanzado se disminuyó el caudal de arena alimentado de ~ 0.8 kg/h a $\sim 0.1-0.2$ kg/h manteniendo constante la alimentación de carbón y caliza. De esta manera, el tiempo medio de residencia de la caliza en el lecho aumentaría a ~ 4 horas en el caso del lignito y a ~ 5 horas en el caso de la antracita, siempre suponiendo que las cenizas del carbón no sean elutriadas fuera del lecho. Sin embargo, experimentalmente se observó que una parte importante de las cenizas eran recogidas en el ciclón, por lo que realmente los tiempos medios de residencia de la caliza en el combustor eran mayores de 4 ó 5 horas. La Figura 4.25 muestra la evolución de la concentración SO_2 a la salida del combustor durante dichos experimentos.

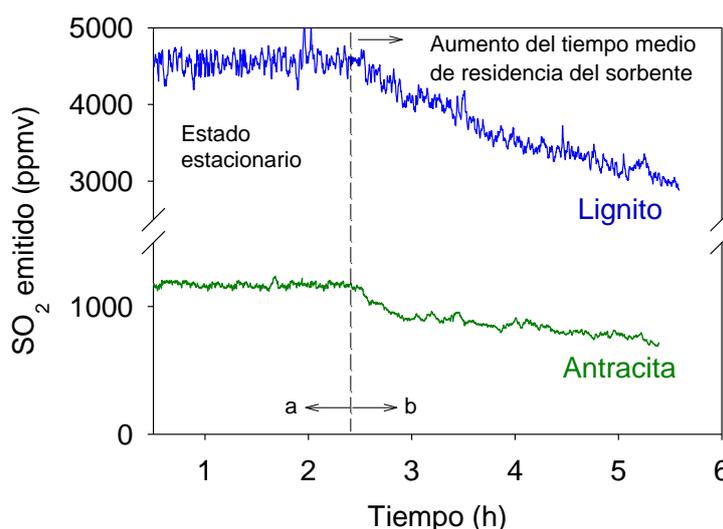


Figura 4.25. Efecto del aumento del tiempo medio de residencia de los sólidos en el reactor de LFB sobre las emisiones de SO_2 . 925 °C, $\text{O}_2/\text{CO}_2=35/65$, $\text{Ca/S}=2$. a) ~ 0.8 kg/h y b) $0.1-0.2$ kg/h de arena alimentada.

Se puede observar cómo la concentración de SO_2 disminuye con el tiempo de operación como consecuencia del incremento del tiempo medio de residencia de la caliza en el lecho. Sin embargo, como claramente se ve en la figura, en estos experimentos no se ha llegado a alcanzar el estado estacionario puesto que al modificar la alimentación de sólidos habría que esperar de nuevo a que el lecho se renovara por completo, lo cual estaba fuera de nuestras posibilidades experimentales. Por lo tanto, aunque los resultados mostrados en la Figura 4.25 no tienen un valor cuantitativo, sí que muestran

de una forma cualitativa la influencia del tiempo medio de residencia del sorbente sobre la concentración de SO_2 a la salida del combustor, es decir, sobre la retención de SO_2 y la conversión de sulfatación del sorbente.

Aunque en los experimentos en la planta piloto de LFB se ha demostrado claramente la influencia del tiempo medio de residencia del sorbente sobre el proceso de retención de SO_2 , otra forma de analizar este efecto es a partir de los experimentos de sulfatación con tiempos de reacción largos llevados a cabo en termobalanza. En la Figura 4.26 se muestra un ejemplo de la conversión de sulfatación de la caliza Granicarb obtenida tras más de 20 horas de reacción en termobalanza a $900\text{ }^\circ\text{C}$, con dos diámetros de partícula (0.1-0.2 y 0.3-0.5 mm), 3000 ppm SO_2 y 60% CO_2 . En ella se puede observar un importante aumento en la conversión de sulfatación del sorbente (ΔX) cuando se aumenta el tiempo de reacción desde los valores típicos de tiempo medio de residencia usados en nuestro combustor hasta valores típicos de los combustores industriales de lecho fluidizado. Por lo tanto, para una misma relación molar Ca/S, las retenciones de SO_2 alcanzadas en un combustor industrial serán siempre mayores que las alcanzadas en nuestro combustor. Se puede por tanto concluir que aunque los resultados de retención de SO_2 obtenidos en la instalación de LFB son muy útiles desde un punto de vista cualitativo, es de esperar que las retenciones de SO_2 alcanzadas en instalaciones industriales sean mayores que las obtenidas en este trabajo para las mismas condiciones.

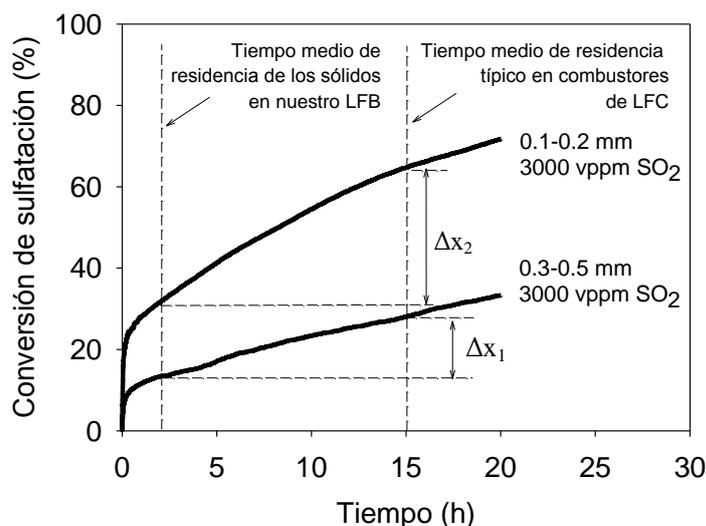


Figura 4.26. Conversión de sulfatación de la caliza Granicarb en termobalanza durante largos tiempos de reacción. $900\text{ }^\circ\text{C}$, 60% CO_2 .

4.5.7 Emisiones de CO, NOx y Hg en oxidación.

El objetivo principal de esta tesis es la optimización de la temperatura de operación para maximizar, mediante la alimentación de sorbentes cálcicos, la retención del SO₂ generado durante la combustión de carbón en lecho fluidizado trabajando en condiciones de oxidación. Por lo tanto, los experimentos han sido planificados para cumplir este objetivo. Sin embargo, en varios experimentos, además de medir las concentraciones de SO₂ y de los gases mayoritarios del proceso, como son el CO₂ y el O₂, también se midieron otros gases minoritarios, como CO, NOx y Hg, que son contaminantes típicos producidos en la combustión del carbón. Por lo tanto, aunque el análisis en profundidad de dichos gases no es objetivo central de estudio en esta tesis, debido a su presencia en los gases de salida, se ha realizado un pequeño análisis de las emisiones de estos gases en función de la temperatura de operación.

En la Figura 4.27, se muestran los resultados de las concentraciones de CO, NO y N₂O medidas a la salida del combustor en los experimentos realizados con la antracita y la caliza Granicarb en el rango de temperaturas de 820 a 970°C, con una composición del gas de entrada de O₂/CO₂ = 35/65 y con relación molar Ca/S = 3 (OX-28 a OX-37 en Tabla 4.6). Además, se midieron las concentraciones de NO₂ en dichos experimentos, pero estas siempre estuvieron por debajo del límite de detección del analizador que era de 5 ppm. Por razones comparativas, también se muestran los resultados obtenidos en los experimentos llevados a cabo en condiciones de aire enriquecido con concentraciones de entrada de O₂/N₂ = 35/65 y relación molar Ca/S = 3 (experimentos A-12 a A-16, en la Tabla 4.12).

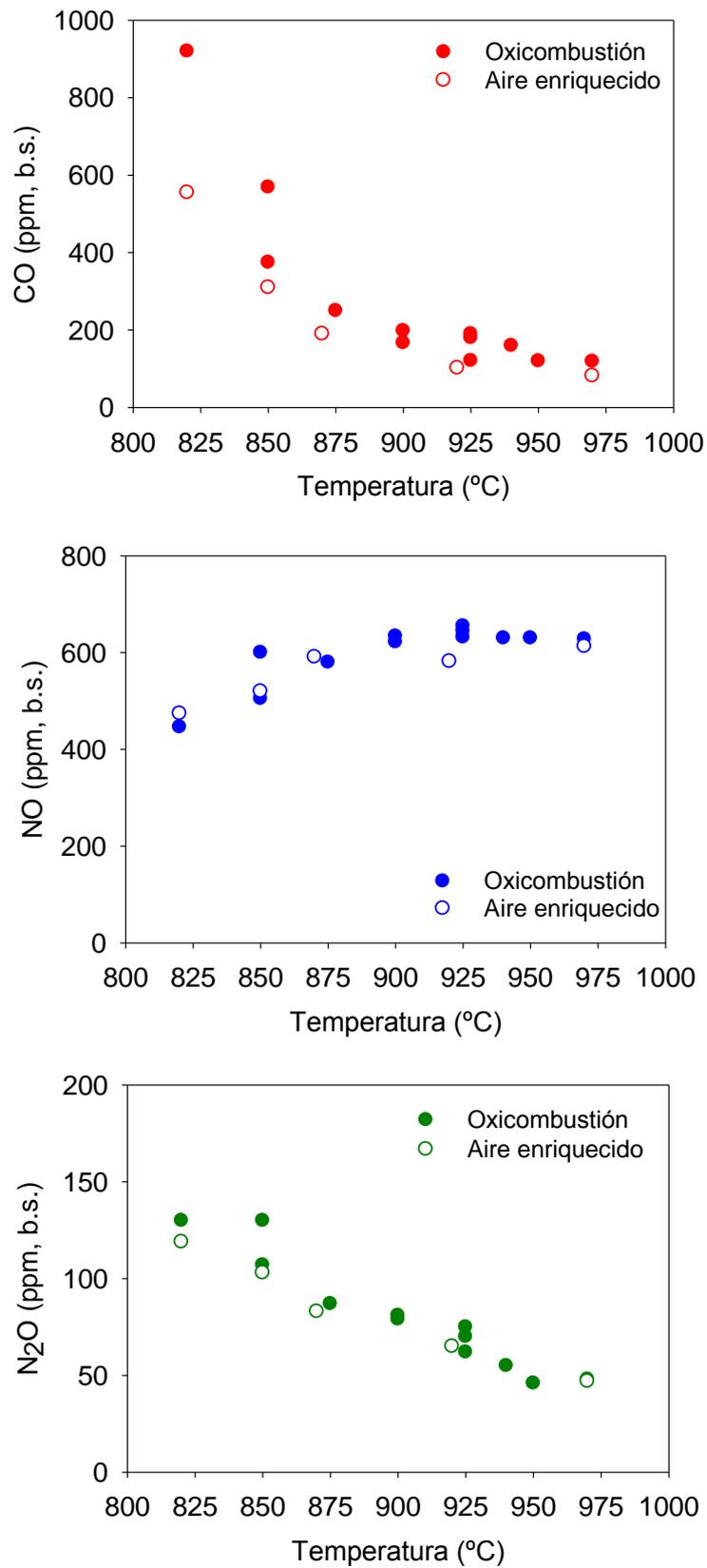


Figura 4.27. Emisiones de CO, NO y N₂O a diferentes temperaturas de operación durante la combustión de antracita con caliza Granicarb en LFB.

En el caso del CO, las emisiones fueron ligeramente mayores en condiciones de oxidación que en condiciones de combustión con aire enriquecido y en ambos casos dichas concentraciones disminuyeron exponencialmente conforme aumentó la temperatura. Este comportamiento es lógico ya que al aumentar la temperatura se mejora la eficacia de combustión del carbón.

La concentración de NO aumentó al aumentar la temperatura hasta alcanzar los 900 °C, y a partir de esta temperatura las concentraciones se mantuvieron prácticamente constantes hasta los 975 °C. Además, estas concentraciones fueron independientes de la atmósfera de reacción, lo cual también ha sido observado por otros investigadores (Romeo y col., 2011; Lupiáñez y col., 2013). Por el contrario, la concentración de N₂O disminuyó de forma casi lineal al aumentar la temperatura en todo el intervalo de temperatura estudiado, tanto en condiciones de oxidación como de combustión en aire enriquecido. Numerosos investigadores (Kramlich y col., 1989; Amand y col., 1991; Kilpinen y Hupa, 1991; Oude y col., 1992; Goel y col., 1996; de Diego y col., 1996) han tratado de explicar el efecto de la temperatura sobre las emisiones de N₂O. Algunos investigadores (Amand y col., 1991; Goel y col., 1996) consideran que la reducción heterogénea de NO sobre la superficie del char es la principal fuente de formación de N₂O; por lo tanto para estos autores la reducción de las emisiones de N₂O al aumentar la temperatura es una consecuencia de su menor formación por la disminución de la concentración de char en el lecho al aumentar la temperatura. Sin embargo, otros investigadores (Kilpinen y Hupa, 1991; Oude y col., 1992) consideran que son las reacciones homogéneas en fase gas del NCO las que tienen gran importancia en la formación del N₂O. Para estos investigadores la disminución de las emisiones de N₂O al aumentar la temperatura se debe a que las altas temperaturas favorecen la oxidación del NCO a NO disminuyendo la cantidad de NCO disponible para formar N₂O. Además, la reducción homogénea de N₂O por radicales H y OH también es importante (Kramlich y col., 1989; Kilpinen y Hupa, 1991). El aumento de las emisiones de NO al aumentar la temperatura normalmente es atribuido a las menores concentraciones de char y CO en el combutor que producen una disminución en la reducción heterogénea de NO en la superficie del char. Además, las altas temperaturas favorecen la oxidación del NCO a NO.

Además del CO y de los NO_x, otro contaminante a tener en cuenta, y del que hasta ahora hay muy poca información sobre su comportamiento en lechos fluidizados trabajando en condiciones de oxidación, es el mercurio. Este es un metal muy tóxico debido a su volatilidad, persistencia, bioacumulación en el medio ambiente y a los problemas neurológicos que ocasionan en la salud humana.

La principal fuente antropogénica de emisiones de mercurio es la combustión de combustibles fósiles, principalmente carbón. Las plantas de generación de electricidad son responsables de un 25% de las emisiones de mercurio mundial y la combustión para usos residenciales contribuye a las emisiones de mercurio alrededor de un 20% (UNEP, 2008). En Europa (EU-27), el mercurio procedente de la combustión de combustibles fósiles para la obtención de energía supone un 61% de las emisiones totales y España contribuye con un 8.5% a dichas emisiones (EEA, 2013b).

Además del riesgo medioambiental, también constituye un problema operacional cuando se trata de tecnología de captura de CO₂, ya que está en juego por un lado la calidad del CO₂ para ser transportado y almacenado y por otro la corrosión de las instalaciones y equipos de purificación del CO₂, ya que el mercurio ataca al aluminio de los intercambiadores de calor, sobre todo cuando está en estado líquido.

En los gases de combustión se encuentran presentes tres especies de mercurio: mercurio oxidado, Hg(II)_(g), mercurio elemental, Hg(0)_(g), ambos en fase gas, y mercurio unido a la materia particulada, Hg_(p), como las cenizas volantes o los inquemados. La especiación del mercurio es función del tipo de carbón, de la composición del gas de salida, de las condiciones de operación, del tiempo de residencia y de la temperatura de combustión.

El mercurio se encuentra de forma natural en el carbón, mayoritariamente unido a compuestos de azufre. Durante la combustión, las elevadas temperaturas (>1200 °C) vaporizan el mercurio para formar Hg(0)_(g). Durante el enfriamiento de los gases de combustión y la interacción del Hg(0)_(g) con otros productos de la combustión (HCl, CO, NO_x, SO₂ y cenizas volantes) pueden convertir una fracción del Hg(0)_(g) en otras especies. Si el Hg(0)_(g) es oxidado por interacción con otros gases (oxidación

homogénea) puede formar especies como HgCl_2 , HgO , HgSO_4 , principalmente. Si por el contrario es oxidado por interacción con partículas sólidas (oxidación heterogénea), el mercurio queda asociado a cenizas volantes e inquemados ($\text{Hg}_{(p)}$).

Durante la combustión convencional con aire en calderas de carbón pulverizado, el 90% del Hg se emite en forma gaseosa y en proporción $\text{Hg(0)}/\text{Hg(II)}=75/25$. Algunos estudios indican que las emisiones de mercurio oxidado, $\text{Hg(II)}_{(g)}$, aumentan de un 25 a un 30% al pasar de combustión convencional con aire a oxidación en estas calderas (Suriyawong y col., 2006). Sin embargo, hay muy pocos estudios de especiación del mercurio durante la oxidación en lecho fluidizado (Font y col., 2012).

En esta sección, se van a analizar las emisiones de mercurio procedentes de la instalación de LFB operando en condiciones de oxidación con ambos carbones (lignito y antracita), evaluando la influencia de la temperatura de combustión. En el caso del lignito se trabajó con la caliza Granicarb en relación molar $\text{Ca}/\text{S}=3$ y en el caso de la antracita se trabajó con la dolomita Sierra de Arcos en relación molar $\text{Ca}/\text{S}=2$. Debido a la poca experiencia de nuestro grupo de investigación en la medida de mercurio, tanto en fase gaseosa como en los sólidos, las medidas que se van a mostrar en este trabajo fueron realizadas por un grupo del ICB con experiencia en medida y control de las emisiones de mercurio procedentes de la combustión de carbón.

Se determinaron las emisiones de mercurio en fase gas y mercurio asociado a material particulado. El mercurio elemental en fase gas, $\text{Hg(0)}_{(g)}$, se analizó en continuo con un equipo VM-3000 de absorción atómica de vapor frío (CVAAS). El mercurio oxidado, $\text{Hg(II)}_{(g)}$, fue determinado según el método "Ontario Hydro" (OHM) utilizando borboteadores conteniendo KCl 1M. El mercurio contenido en los finos elutriados fuera del combustor (recogidos en el ciclón) y en los sólidos extraídos del lecho a través del rebosadero fueron analizados con un espectrómetro de absorción atómica de amalgama de oro (LECO AMA254).

Los resultados obtenidos en los diferentes experimentos se muestran en la Tabla 4.15 y se han representado en porcentajes en las gráficas de la Figura 4.28. Hay que destacar que el balance másico global de mercurio medido en las distintas fracciones analizadas

frente al mercurio total introducido está en el rango de 73-110%, dentro del rango 70-130% aceptado para las medidas de este contaminante (Laudal y Heidt, 1997).

Tabla 4.15. Resultados experimentales de las emisiones de mercurio en LFB.

Lignito + Granicarb						
Exp.	Ca/S	T (°C)	Hg alimentado (mg/h)	Hg emitido (mg/h)		Potencia kW _t
				Hg (II) _(g) ppb/MWt	Hg (0) _(g) ppb/MWt	
OX-12	3	850	0.076	16	591	3.1
OX-16	3	925	0.077	12	274	3.2
OX-18	3	950	0.076	12	303	3.1

Antracita + Dolomita						
Exp.	Ca/S	T (°C)	Hg alimentado (mg/h)	Hg emitido (mg/h)		Potencia kW _t
				Hg (II) _(g) ppb/MWt	Hg (0) _(g) ppb/MWt	
OX-44	2	830	0.159	41	312	3.5
OX-46	2	850	0.158	38	302	3.5
OX-47	2	900	0.161	61	244	3.6
OX-49	2	925	0.158	76	182	3.5
OX-50	2	950	0.158	72	185	3.5

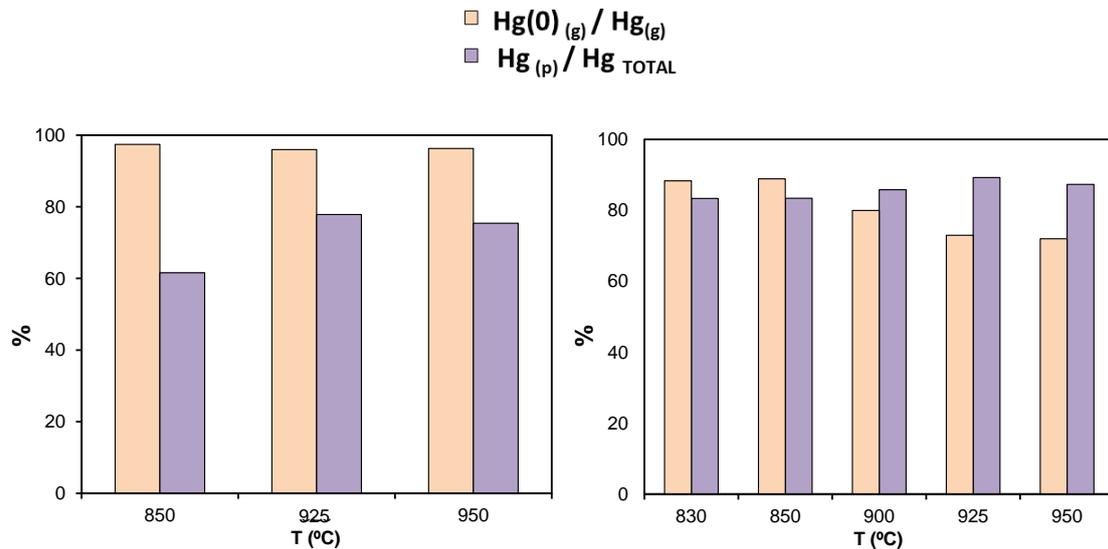


Figura 4.28. Distribución del Hg durante la oxicomustión en LFB. (a) Lignito y (b) antracita.

$$\text{Hg}_{(g)} = \text{Hg}(0)_{(g)} + \text{Hg}(II)_{(g)}$$

Las conclusiones principales del estudio de especiación realizado con **el lignito y la caliza** son:

- Entre el 60 y el 80% del mercurio generado en la combustión del lignito permanece asociado a los sólidos del lecho y a los finos del ciclón, $Hg_{(p)}$. La concentración de este $Hg_{(p)}$ experimenta un máximo a la temperatura de ~ 925 °C. Este máximo coincide con el mayor grado de sulfatación de la caliza, ya que el sulfato forma centros activos que favorecen la fijación del Hg.

- Prácticamente todo el Hg en forma gaseosa está como $Hg(0)_{(g)}$ y su concentración apenas varía con la temperatura. Esto es debido, por una parte, a que según la curva de equilibrio $Hg(0)$ - $Hg(II)$ (Kilgroe y col., 2001), las altas temperaturas favorecen la relación $Hg(0)/Hg(II)$ y, por otra parte, a que el SO_2 presente en el ambiente de reacción inhibe la oxidación del $Hg(0)_{(g)}$ a $Hg(II)_{(g)}$ en fase homogénea.

Asimismo, las conclusiones principales del estudio de especiación realizado con **la antracita y la dolomita** son:

- La mayor parte del mercurio, en todos los casos por encima del 80%, se encuentra asociado a los sólidos del lecho y a las cenizas del ciclón. La tendencia es similar a la del lignito con la caliza, aunque el efecto de la temperatura en este caso es muy pequeño. Si observamos las retenciones de SO_2 alcanzadas con la dolomita en función de la temperatura (Figura 4.14) se concluye, de forma similar que en el caso del lignito y la caliza, que la concentración de $Hg_{(p)}$ está directamente relacionada con el grado de sulfatación del sorbente, es decir, con la cantidad de sulfato formada, la cual apenas varió con la temperatura en el caso de los experimentos realizados con la dolomita.

- La relación $Hg(0)/Hg(II)$ es menor que en el caso del lignito con caliza debido a la menor concentración de SO_2 en el ambiente de reacción, pues el SO_2 inhibe la oxidación en fase homogénea del $Hg(0)_{(g)}$ a $Hg(II)_{(g)}$, lo que hace que haya más mercurio en estado oxidado ($Hg(II)_{(g)}$). Hay que tener en cuenta que la antracita tiene menor contenido en azufre que el lignito y además la dolomita ha retenido prácticamente todo el SO_2 .

- Las emisiones de $\text{Hg}(0)_{(g)}$ operando con la antracita y dolomita fueron menores que operando con el lignito y la caliza, a pesar de tener la antracita un mayor contenido en Hg.

De este estudio puede concluirse que la mayoría del mercurio generado durante la combustión de los dos carbones en condiciones de oxicomcombustión se encuentra asociado a los sólidos, ya que el sulfato de calcio forma centros activos que favorecen la fijación del Hg. El resto del mercurio abandona el combustor en forma gaseosa encontrándose mayoritariamente como $\text{Hg}(0)_{(g)}$.

Capítulo 5

RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES

5 RESUMEN Y CONCLUSIONES FINALES

5.1 Resumen

Las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero a la atmósfera siguen en aumento al igual que el interés por parte de la comunidad científica por reducirlos. De entre los diferentes gases que producen el efecto invernadero, el CO₂ tiene especial relevancia porque es el generado en mayor cantidad por el ser humano, sobretodo debido a la utilización de combustibles fósiles en procesos industriales y de generación de energía. Entre las opciones planteadas actualmente para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera se encuentra la captura y almacenamiento del CO₂ (CAC).

La oxicomcombustión está englobada dentro de las tecnologías de CAC. Consiste en la combustión, de carbón en este caso, con O₂ puro y una corriente rica en CO₂ recirculada de los gases de salida del propio combustor. Al no introducir N₂ (proveniente del aire) en el proceso, la corriente de salida del combustor está compuesta principalmente por CO₂ y H₂O, libre de N₂, y por lo tanto se hace más fácil la separación del CO₂ para su posterior almacenamiento. Además de CO₂, en la combustión del carbón se generan otros contaminantes, entre los que destaca el SO₂ que es uno de los principales contribuyentes a la formación de la lluvia ácida. En caso de que el SO₂ no vaya a ser emitido a la atmósfera, sino que esté siendo generado en un proceso con CAC (como es en el caso de la oxicomcombustión), también debe ser minimizado puesto que afectaría a la calidad del CO₂ obtenido. Hay que tener en cuenta que la concentración de SO₂ presente en la corriente a almacenar no puede ser muy elevada y dentro de la caldera puede producir la corrosión de los materiales de la instalación y ocasionar problemas de operación.

Existen principalmente dos tipos de calderas a nivel industrial donde poder llevar a cabo la oxicomcombustión de carbón, como son las calderas de carbón pulverizado y las calderas de lecho fluidizado. Estas últimas calderas tienen, entre otras, la ventaja de poder alimentar sorbentes cálcicos directamente al lecho, lo que permite la retención in situ del SO₂ generado durante la combustión del carbón, siendo este el tema donde se enmarca la realización del presente trabajo.

La reacción de retención del SO₂ o reacción de sulfatación de los sorbentes cálcicos es una reacción sólido-gas entre el sorbente cálcico sólido (CaCO₃ o CaO) y el gas de reacción (SO₂ y O₂) para formar sulfato de calcio (CaSO₄), que es un compuesto estable y sin riesgo para el medio ambiente. La reacción de sulfatación puede llevarse a cabo a partir del sorbente fresco (CaCO₃) o calcinado (CaO), dependiendo de las condiciones del proceso, en concreto de la temperatura y de la presión parcial de CO₂. La reacción de calcinación (R-5.1), tendrá lugar o no, dependiendo de la temperatura y la presión parcial de CO₂ definida por la curva de equilibrio termodinámico. En el caso de no producirse la calcinación del sorbente, tendrá lugar la sulfatación directa (R-5.2) a partir del sorbente fresco (CaCO₃). Si por el contrario, las condiciones de operación en el combustor (temperatura y presión parcial de CO₂) permiten la calcinación del sorbente, tendrá lugar la sulfatación indirecta (R-5.3) a partir del sorbente calcinado (CaO).



En las calderas de lecho fluidizado de combustión convencional con aire las condiciones de operación típicas son ~ 850 °C y las concentraciones de CO₂ obtenidas a la salida del combustor se sitúan alrededor del 15%. Estas condiciones corresponden siempre a condiciones calcinantes, por lo que tiene lugar la sulfatación del sorbente calcinado o sulfatación indirecta (R-5.3). Sin embargo, en condiciones de oxicomustión, debido a la recirculación de la corriente de salida rica en CO₂, la concentración de CO₂ dentro del combustor es mucho mayor que en la combustión convencional con aire, pudiendo existir tanto condiciones calcinantes como no calcinantes según sea la temperatura de operación, es decir, puede darse tanto la sulfatación indirecta (R-5.3) como la directa (R-5.2).

Las diferentes vías sulfatación de los sorbentes cálcicos han sido estudiadas y analizadas para cumplir con el objetivo principal de esta tesis, que es optimizar la temperatura de operación de las calderas de lecho fluidizado operando en condiciones de oxicomustión con el fin de maximizar la retención del SO₂ mediante el uso de diferentes sorbentes cálcicos.

Para ello, se han seleccionado tres calizas y una dolomita, a los cuales se les ha realizado una caracterización físico-química y estructural mediante diferentes técnicas instrumentales, se ha realizado un estudio de su reactividad y capacidad de sulfatación mediante análisis termogravimétrico y en un reactor integral de lecho fijo y finalmente se ha analizado su comportamiento en un combustor de lecho fluidizado burbujeante operando en continuo en condiciones típicas de oxidación. Los sorbentes cálcicos seleccionados para el estudio fueron las calizas Granicarb, Horcallana y Brecal con alto porcentaje de CaCO_3 , en todos los casos $> 90 \%$, y la dolomita Sierra de Arcos con una relación molar $\text{Ca/Mg} = 1.1$. Todos los sorbentes cálcicos son de la zona de Teruel, excepto la caliza Brecal que procede del Bierzo (León).

La caracterización física y estructural de los sorbentes cálcicos se ha llevado a cabo con diferentes técnicas, como son la porosimetría de Hg para determinar la porosidad, la fisisorción de N_2 para la determinación de la superficie específica BET y la microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X (SEM-EDX) para examinar la estructura de las partículas y la distribución del azufre en su interior. Se ha observado que los sorbentes frescos, debido a su alto grado de cristalización, apenas tenían porosidad y su superficie específica o área BET era muy pequeña. Sin embargo, cuando se encontraban calcinados, los cuatro sorbentes desarrollaban una estructura mesoporosa con una distribución de poros unimodal y aumentaban notablemente su porosidad y superficie específica. Mediante la técnica de SEM-EDX se ha observado que las partículas de la caliza Granicarb calcinada estaban formadas por pequeños granos de CaO parcialmente unidos entre sí y parcialmente rodeados de huecos (poros); las partículas de la caliza Brecal desarrollaban micro y macro fracturas durante la calcinación formando un conglomerado de partículas más pequeñas; las partículas de la caliza Horcallana calcinada eran de dos tipos bien diferenciados, unas de apariencia lisa y compacta y otras más rugosas y porosas; y la dolomita, tras la calcinación, quedaba como una esponja de granos muy pequeños y homogéneamente repartidos similar a la caliza Granicarb. Como consecuencia de sus diferencias físico-químicas y/o estructurales, los sorbentes seleccionados han tenido diferente comportamiento durante la sulfatación.

Posteriormente se analizó el comportamiento de los sorbentes en dos instalaciones diferentes, una termobalanza y un lecho fijo. En ambas instalaciones se ha estudiado cómo afectan a la reacción de sulfatación las siguientes variables de operación: temperatura, concentraciones de CO_2 y SO_2 , tamaño de partícula del sorbente y tipo de sorbente. El estudio en termobalanza nos ha permitido conocer aspectos importantes de la reacción de sulfatación a nivel de partícula y la capacidad de retención de SO_2 de los sorbentes con largos tiempos de reacción ($>20\text{h}$). El lecho fijo nos ha permitido conocer con más detalle los primeros minutos de la reacción de sulfatación mediante el análisis de las curvas de ruptura de cada sorbente.

En el análisis termogravimétrico (ATG) se ha observado que las conversiones de sulfatación obtenidas con las calizas en condiciones calcinantes (sulfatación indirecta) eran siempre mayores que las obtenidas en condiciones no calcinantes (sulfatación directa), incluso para largos tiempos de reacción (> 24 horas), debido a que la mayor porosidad del sorbente calcinado mejora el acceso de SO_2 al interior de las partículas. Sin embargo, en el caso de la dolomita se ha encontrado que en condiciones no calcinantes se alcanzaban conversiones de sulfatación mayores que en condiciones calcinantes y, además, que eran mayores de 1 si se suponía reacción únicamente del CaCO_3 . Con los experimentos llevados a cabo se ha podido comprobar que, dependiendo de la temperatura y de las concentraciones de SO_2 y O_2 presentes en el ambiente de reacción, el MgO de la dolomita puede reaccionar con el SO_2 para formar MgSO_4 . En las condiciones típicas de experimentación en ATG (3000 ppm SO_2 y 20-30% O_2) se forma MgSO_4 a temperaturas menores de ~ 900 °C, es decir, en condiciones no calcinantes. Hay que tener en cuenta que en las condiciones típicas de combustión con aire en lecho fluidizado (temperaturas mayores de 850 °C, concentraciones de O_2 entre el 21% a la entrada y $\sim 4\%$ a la salida y bajas concentraciones de SO_2 debido a la desulfuración) el MgSO_4 es inestable, por lo que éste no se forma o se descompone. Sin embargo, en condiciones de oxicomustión donde se trabaja con concentraciones de O_2 a la entrada mayores que en combustión con aire y con concentraciones de SO_2 también mayores debido a la recirculación, puede resultar importante el hecho de que el MgO retenga SO_2 en algunas zonas del combustor.

Asimismo, se ha observado en ATG que el proceso de sulfatación de los sorbentes cálcicos, especialmente de las calizas, a temperaturas y con tamaños de partículas típicos de los lechos fluidizados, se produce en dos etapas. La primera etapa de la reacción de sulfatación es rápida, está controlada principalmente por la difusión del gas a través del sistema poroso de la partícula y termina cuando el sistema poroso de la partícula se bloquea por la formación de una capa externa de CaSO_4 que dificulta la entrada del SO_2 a través de los poros hacia el interior de las partículas. Entonces comienza la segunda etapa de sulfatación que es más lenta y está controlada por la difusión del gas a través de la capa de producto de CaSO_4 formada. La conversión de sulfatación alcanzada por las calizas durante la primera etapa de reacción es mayor en la sulfatación indirecta (sulfatación de partículas calcinadas) que en la directa (sulfatación de partículas sin calcinar), debido a que las partículas calcinadas son más reactivas por tener mayor porosidad y superficie específica que las no calcinadas.

Se ha observado también que el efecto de la temperatura era diferente en condiciones de sulfatación indirecta que en condiciones de sulfatación directa. En condiciones de sulfatación directa, la velocidad de reacción, y por tanto la conversión de sulfatación alcanzada, aumenta al aumentar la temperatura. Sin embargo, en condiciones de sulfatación indirecta, durante la primera etapa de reacción la velocidad de sulfatación es prácticamente independiente de la temperatura y durante la segunda etapa la velocidad de sulfatación en algunos casos es independiente de la temperatura (caliza Horcallana) y en otros incluso disminuye al aumentar la temperatura (calizas Granicarb y Brecal), lo cual hace que para estas calizas aparezca un máximo en la conversión de sulfatación a la temperatura de ~ 900 °C. La disminución de la velocidad de reacción al aumentar la temperatura por encima de 900 °C, se debe a que a esas temperaturas se produce un bloqueo más rápido de los poros y a que la estructura externa de la capa de CaSO_4 cambia ligeramente con la temperatura al pasar de 900 a 950 °C, de manera que las partículas sulfatadas a temperaturas mayores o iguales a 950 °C forman una estructura de cristales de CaSO_4 más compacta debido a la sinterización que puede dificultar la difusión del gas en la capa de producto.

Entre la dolomita y las calizas se ha observado una diferencia importante en la conversión de sulfatación alcanzada, siendo mucho mayor en la dolomita que en las

calizas. Esto es debido a que aunque la porosidad de la dolomita es similar a la de las calizas, la cantidad de CaO por unidad de volumen de partícula es casi la mitad. Por lo tanto los poros de la dolomita no se bloquean hasta que la conversión del Ca (CaO o CaCO₃) es muy alta, lo que hace que, para unas mismas condiciones de operación, el aprovechamiento del CaO en las dolomitas sea mayor que en las calizas.

En el análisis del efecto de la concentración de CO₂ en el gas de reacción sobre el proceso de sulfatación de los sorbentes cálcicos se ha observado que el mayor efecto que produce el incremento de la concentración de CO₂ en el gas de reacción, típico de los procesos de oxidación, sobre el proceso de sulfatación de las calizas es el desplazamiento de la descomposición del CaCO₃ (su calcinación) a mayores temperaturas. Ahora bien, una vez definidas las condiciones calcinantes o no calcinantes del sorbente, la concentración de CO₂ en el gas de reacción no afecta al proceso de sulfatación.

Como se esperaba, la velocidad de reacción y la conversión de sulfatación alcanzada por los sorbentes ha aumentado al aumentar la concentración de SO₂, tanto en condiciones de sulfatación directa como indirecta. Asimismo, la tendencia general ha sido que, para un determinado tiempo de reacción, la conversión de sulfatación alcanzada por los sorbentes ha aumentado al disminuir el tamaño de partícula de los mismos, tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes. Sin embargo, la caliza Breca ha mostrado un comportamiento diferente durante la primera etapa de la reacción de sulfatación en condiciones de sulfatación indirecta.

Aunque las dos técnicas experimentales utilizadas, termobalanza y lecho fijo, no pueden ser comparadas directamente desde un punto de vista cuantitativo, estas técnicas han permitido hacer una comparación cualitativa respecto a las reactividades y conversiones de sulfatación obtenidas con los sorbentes cálcicos, concluyéndose que los resultados obtenidos en termobalanza durante la primera etapa de reacción concuerdan con los obtenidos en el lecho fijo.

Finalizada la caracterización de los sorbentes, se ha llevado a cabo el estudio cinético de la reacción de sulfatación para dos de las calizas, Granicarb y Horcallana. Como se ha

comentado anteriormente, en termobalanza se había observado que la reacción de sulfatación tenía lugar en dos etapas. La primera etapa era muy rápida y estaba controlada principalmente por la difusión del gas de reacción a través del sistema poroso de la partícula de sorbente. Durante esta etapa se iba formando CaSO_4 en la boca de los poros de la partícula hasta que éstos se bloqueaban formándose una capa externa de producto alrededor de la partícula, debido a que el producto (CaSO_4) tiene mayor volumen molar que el compuesto de partida (CaCO_3 en sulfatación directa o CaO en sulfatación indirecta), y por lo tanto el gas de reacción no podía seguir penetrando fácilmente en las partículas, permaneciendo la parte interna de estas prácticamente sin sulfatar. Entonces comenzaba la segunda etapa de reacción que era más lenta y estaba controlada por la difusión del gas de reacción a través de la capa de producto formada (CaSO_4). Esta capa iba aumentando su espesor hacia el interior de la partícula siguiendo el modelo de núcleo decreciente (MND).

La cinética de la primera etapa de la reacción de sulfatación indirecta en condiciones de oxidación había sido analizada y modelada previamente por nuestro grupo de investigación (de Diego y col., 2013b). La primera etapa de la sulfatación directa no había sido modelada debido a la baja porosidad de los sorbentes frescos que hace que dicha etapa no tenga apenas importancia en el proceso global, es decir, en condiciones de sulfatación directa la segunda etapa tiene lugar casi desde el principio de la reacción de sulfatación. Por lo tanto, en esta tesis se ha modelado y se han determinado los parámetros cinéticos de la segunda etapa de la reacción de sulfatación de las calizas Granicarb y Horcallana, tanto en condiciones de sulfatación directa como indirecta.

A partir de los resultados obtenidos en los experimentos de larga duración en termobalanza, se han determinado los parámetros cinéticos, ordenes de reacción, factores preexponenciales y energías de activación de la segunda etapa de la reacción de sulfatación, tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes, suponiendo que las partículas de caliza seguían el MND como modelo de reacción. Las curvas teóricas predichas por el modelo, utilizando los valores de los parámetros cinéticos obtenidos, se han ajustado bien a las curvas experimentales, lo cual ha servido para confirmar que el MND es una buena aproximación para predecir el comportamiento de las dos calizas estudiadas durante el proceso de sulfatación en condiciones de oxidación.

El modelo de reacción a nivel de partícula, junto con los parámetros aquí determinados, se incluirán en un trabajo posterior de un modelo global que simule el comportamiento de un LFC operando en condiciones de oxidación. Ello permitirá optimizar el proceso de retención de SO_2 en este tipo de sistemas.

Finalmente, una vez analizado el comportamiento de los sorbentes cálcicos durante la reacción de sulfatación en condiciones de oxidación en termobalanza y lecho fijo, se pasó a analizar su comportamiento durante el proceso de sulfatación en condiciones reales de operación en un combustor de lecho fluidizado burbujeante (LFB) de $\sim 3 \text{ kW}_t$ con alimentación continua de carbón y sorbente y operando en condiciones de oxidación. El principal objetivo de la investigación era optimizar la temperatura de trabajo del combustor para maximizar la retención del SO_2 con sorbentes cálcicos. Para ello en esta instalación se estudió el efecto de las principales variables de operación que afectan al proceso de la retención de SO_2 en el combustor como son la atmósfera de reacción, el tipo de carbón, el tipo de sorbente, la relación molar Ca/S, la recirculación del SO_2 o el tiempo medio de residencia de los sólidos en el lecho.

En la experimentación en la planta en continuo se ha determinado que la temperatura óptima de operación para maximizar la retención de SO_2 con calizas en condiciones de oxidación es 900-925 °C, mientras que en condiciones de combustión con aire enriquecido ($\text{O}_2/\text{N}_2 = 35/65$) la temperatura óptima es menor, 850-870 °C. Además, se ha observado que trabajando en cada caso a la temperatura óptima, las retenciones de SO_2 son mayores en combustión con aire enriquecido que en oxidación.

La existencia del óptimo de temperatura en el proceso de retención que muestran las dos calizas operando en el combustor de LFB se debe a una competición entre las velocidades de sulfatación y de reducción del sulfato de calcio formado. A partir de 900 °C la velocidad de sulfatación es prácticamente constante al aumentar la temperatura y por el contrario la velocidad de reducción del sulfato formado aumenta notablemente a temperaturas superiores a 900 °C. A este efecto, hay que sumarle un bloqueo más rápido de los poros y la sinterización de la capa de producto en el caso de algunas calizas (caliza Granicarb), lo cual aumenta con la temperatura y es apreciable sobre todo a temperaturas superiores a 925 °C.

La dolomita Sierra de Arcos ha sido el sorbente con el que se han obtenido mayores retenciones de SO_2 en las condiciones experimentales utilizadas, incluso con una relación molar Ca/S menor, y además dichas retenciones han sido prácticamente independientes de la temperatura. Esta diferencia ha sido especialmente importante en condiciones de sulfatación directa, debido principalmente a que en la dolomita se produce la descomposición del MgCO_3 , lo que aumenta la porosidad de las partículas y facilita la sulfatación de estas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que para una misma relación molar Ca/S la cantidad en masa de dolomita alimentada al combustor es casi el doble que en el caso de las calizas.

Puesto que el SO_2 generado en el proceso de oxidación depende del tipo de carbón utilizado, los experimentos se realizaron con dos carbones de diferente rango y contenido en azufre. Así, se utilizó un lignito con alto contenido en azufre ($S = 5.91 \%$, b.s.) de la cuenca minera de Teruel y un antracita con menor contenido en azufre ($S = 1.55 \%$, b.s.) de la zona del Bierzo (León). Se encontró que las retenciones de SO_2 alcanzadas durante la oxidación del lignito eran mayores que las alcanzadas con la antracita, debido a su mayor contenido de azufre que generaba mayores concentraciones de SO_2 en el combustor. Obviamente, las retenciones de SO_2 alcanzadas aumentaron al aumentar la relación molar Ca/S trabajando con ambos carbones y con los diferentes sorbentes cálcicos.

La recirculación de SO_2 al combustor, típica de los procesos de oxidación, generó una mayor concentración de este gas dentro del combustor aumentando la utilización de los sorbentes para unas mismas condiciones de operación. Esto significa que en un proceso real de oxidación, donde se recirculan gases y con ellos el SO_2 , la retención de SO_2 será mayor que en los procesos sin recirculación.

Finalmente se ha observado en la planta en continuo que la retención de SO_2 aumentaba al aumentar el tiempo medio de residencia de los sorbentes en el combustor debido al mayor aprovechamiento de los sorbentes. Los tiempos medios de residencia de los sólidos en la instalación experimental utilizada en este trabajo han sido de unas 2 horas, por lo que es de esperar que las retenciones alcanzadas en instalaciones industriales,

donde los tiempos de residencia son superiores (en torno a 10-20 horas), sean mayores a las obtenidas en este trabajo.

El estudio realizado sobre el proceso de sulfatación de los sorbentes cálcicos en condiciones de oxicomustión ha permitido obtener novedosos resultados y sobretodo ha dado respuesta al principal objetivo de la tesis, que era encontrar la temperatura óptima de operación con sorbentes cálcicos durante la oxicomustión de carbón en lecho fluidizado con respecto al proceso de retención de SO_2 .

5.2 Conclusiones finales

Las principales conclusiones derivadas de la realización de este trabajo son:

De la caraterización de sorbentes cálcicos:

- Los cuatro sorbentes cálcicos estudiados tienen marcadas diferencias en sus propiedades físico-químicas y estructurales, sobre todo una vez calcinados, lo que les confiere diferencias en su reactividad y capacidad de sulfatación. Así, la capacidad de sulfatación por mol de calcio es mayor en la dolomita que en las calizas.
- Las conversiones de sulfatación obtenidas con las calizas en condiciones calcinantes (sulfatación indirecta) son siempre mayores que las obtenidas en condiciones no calcinantes (sulfatación directa), incluso para tiempos de reacción mayores de 24 horas, debido a que la mayor porosidad del sorbente calcinado mejora el acceso de SO_2 al interior de la partícula. Sin embargo, en el caso de la dolomita las conversiones de sulfatación han sido similares en condiciones calcinantes y no calcinantes, debido a que la calcinación del MgCO_3 aumenta la porosidad y superficie específica de este sorbente incluso en condiciones no calcinantes.

- La dolomita calcinada o semicalcinada tiene en su composición MgO que es capaz de reaccionar con el SO₂ para formar MgSO₄. Este sulfato puede ser un compuesto estable en determinadas condiciones de operación de los lechos fluidizados operando en condiciones de oxidación (a temperaturas menores de 900 °C y concentraciones altas de O₂ y SO₂).
- El proceso de sulfatación de los sorbentes cálcicos, especialmente de las calizas, a temperaturas y con tamaños de partículas típicos de los lechos fluidizados, se produce en dos etapas. La primera etapa de la reacción es rápida, está controlada principalmente por la difusión del gas reactante a través del sistema poroso de la partícula y termina cuando el sistema poroso de la partícula se bloquea por la formación de la capa de CaSO₄. La segunda etapa es más lenta y está controlada por la difusión del gas a través de la capa de producto de CaSO₄ formada. La conversión de sulfatación alcanzada por las calizas durante la primera etapa de reacción es mucho mayor en la sulfatación indirecta (sulfatación de partículas calcinadas) que en la directa (sulfatación de partículas sin calcinar).
- Durante la sulfatación directa, la velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura. En la sulfatación indirecta, la velocidad de reacción es prácticamente independiente de la temperatura durante la primera etapa de reacción y puede ser independiente o incluso disminuir con la temperatura durante la segunda etapa de reacción, debido a procesos de sinterización de la capa de CaSO₄ y/o a un bloqueo más rápido de los poros.
- El único efecto que produce el aumento de la concentración de CO₂, típico de los procesos de oxidación, en el proceso de sulfatación de los sorbentes es el desplazamiento de la calcinación del CaCO₃ a mayores temperaturas. Una vez definidas las condiciones de operación (calcinantes o no calcinantes), la concentración de CO₂ no afecta al proceso de sulfatación.
- La velocidad y conversión de sulfatación aumentan al disminuir el tamaño de partícula del sorbente y al aumentar la concentración de SO₂.

Del estudio cinético:

- El modelo de núcleo decreciente (MND) es una buena aproximación para predecir el comportamiento de algunas calizas durante el proceso de sulfatación en condiciones de oxidación, tanto en la sulfatación directa como indirecta.
- Los tiempos de reacción completa o tiempos necesarios para alcanzar la sulfatación completa de las partículas de sorbente son mayores en la sulfatación directa que en la indirecta.
- En sulfatación directa (condiciones no calcinantes), el coeficiente de difusión del gas de reacción a través de la capa de CaSO_4 aumenta al aumentar la temperatura en las dos calizas analizadas. En sulfatación indirecta (condiciones calcinantes), el coeficiente de difusión del gas de reacción a través de la capa de CaSO_4 disminuye al aumentar la temperatura en la caliza Granicarb mientras que presenta un ligero aumento al aumentar la temperatura en la caliza Horcallana.
- Las energías de activación aparentes así como los factores preexponenciales de los coeficientes de difusión del gas de reacción a través de la capa de CaSO_4 son mayores en la sulfatación directa que en la indirecta, tanto para la caliza Granicarb como para la Horcallana.

De la operación en continuo en LFB:

- La temperatura óptima de operación para maximizar la retención de SO_2 con calizas en los lechos fluidizados trabajando en condiciones de oxidación es 900-925 °C, superior a los 850 °C típicamente utilizados en la combustión convencional con aire. Para la dolomita el efecto de la temperatura tiene una menor influencia que para las calizas.

- Las retenciones de SO₂ alcanzadas a la temperatura óptima de operación en condiciones de oxidación sin recirculación de SO₂ son menores que las conseguidas a la temperatura óptima de operación con aire o aire enriquecido.
- La existencia del óptimo de temperatura en el proceso de retención de SO₂ en lecho fluidizado que muestran las calizas se debe a una competición entre las velocidades de sulfatación y de reducción del sulfato de calcio formado. A este efecto hay que sumarle la sinterización de la capa de producto y un bloqueo más rápido de los poros en el caso de algunas calizas (caliza Granicarb), lo cual aumenta con la temperatura y es apreciable sobre todo a temperaturas superiores a 925 °C.
- Las retenciones de SO₂ alcanzadas en unas determinadas condiciones de operación dependen del sorbente utilizado y están relacionadas con las propiedades físico-químicas y estructurales de éste. Para los tamaños de partícula típicos de los lechos fluidizados la capacidad de sulfatación por mol de calcio es mayor en la dolomita que en las calizas. Obviamente, con todos los sorbentes cálcicos las retenciones de SO₂ aumentan al aumentar la relación molar Ca/S.
- Para un determinado sorbente y condiciones de operación, las retenciones de SO₂ dependen del tipo de carbón y en especial de su contenido en azufre. Al aumentar el contenido en azufre del carbón aumenta concentración de SO₂ presente en el combustor y por tanto aumenta la retención de SO₂.
- La recirculación de SO₂, típica de procesos de oxidación, aumenta la retención de SO₂, y por tanto la utilización del sorbente cálcico, debido a la mayor concentración de SO₂ presente en el combustor.
- La retención de SO₂ aumenta al aumentar el tiempo medio de residencia de los sorbentes en el combustor debido al mayor aprovechamiento de estos.

- Las emisiones de CO, NO y N₂O son muy similares operando en condiciones de oxidación y en condiciones de aire enriquecido y además siguen la misma tendencia al variar la temperatura.
- La mayoría del mercurio generado durante la combustión de los dos carbones en condiciones de oxidación se encuentra asociado a los sólidos, ya que el sulfato de calcio forma centros activos que favorecen la fijación del Hg. El resto del mercurio abandona el combustor en forma gaseosa encontrándose mayoritariamente como Hg(0)_(g).

Capítulo 6

NOMENCLATURA

6 NOMENCLATURA

Letras romanas

C_{SO_2}	concentración de SO_2 (mol/m^3)
$C_{SO_2,e}$	concentración de SO_2 a la entrada del reactor (mol/m^3)
$C_{SO_2,s}$	concentración de SO_2 a la salida del reactor (mol/m^3)
dp	diámetro de partícula (m)
dp_i	diámetro de partícula inicial (m)
dp_m	diámetro de partícula medio (m)
D_S	coeficiente de difusión en la capa de producto (m^2/s)
$D_{S,0}$	factor preexponencial del coeficiente de difusión (m^2/s)
$D_{S,D}$	coeficiente de difusión en la capa de producto en la sulfatación directa (m^2/s)
$D_{S,I}$	coeficiente de difusión en la capa de producto en la sulfatación indirecta (m^2/s)
e	espesor de la capa de producto (m)
E_a	energía de activación (J/mol)
Er	error relativo (-)
$F_{0,carb}$	caudal másico de alimentación de carbón (g/h)
$F_{sólidos}$	caudal másico de sólidos alimentados al lecho (g/h)
$K_{eq,C}$	constante de equilibrio de la calcinación del $CaCO_3$ (Pa)
L_0	longitud real del lecho fijo (m)
L_b	longitud efectiva del lecho fijo (m)
L_t	longitud de la zona de transferencia (m)
m	masa (g)
M_{CaCO_3}	peso molecular del $CaCO_3$ (g/mol)
M_{CaO}	peso molecular del CaO (g/mol)
M_S	peso molecular del azufre (g/mol)
m_o	masa inicial (g)
n	orden de reacción (-)
P_{CO_2}	presión parcial de CO_2 (Pa)
$P_{CO_2}^{eq}$	presión parcial de CO_2 en el equilibrio (Pa)

Q	caudal de gas a la salida del combustor (m^3/h)
Q_0	caudal de gas a la entrada del combustor (m^3/h)
Q_g	caudal de gas en el lecho fijo (m^3/s)
R	Constante Universal de Gases Ideales (J/mol K)
RS	retención de SO_2 (%)
T	temperatura ($^\circ\text{C}$ o K)
t	tiempo (s)
t_0	tiempo de inicio de la segunda etapa de reacción (s)
t_1	tiempo de conversión de la primera fracción del lecho fijo (s)
t_b	tiempo de ruptura (s)
t_c	tiempo final de la curva de ruptura (s)
t_{exp}	tiempo experimental (s)
t_R	tiempo de residencia de los sólidos en el lecho (h)
t_s	tiempo estequiométrico (s)
t_t	tiempo de transferencia o anchura de la zona de transferencia (s)
t_{teo}	tiempo teórico (s)
u	velocidad del gas (m/s)
W (t)	peso de la muestra a cada tiempo t (g)
W_{lecho}	peso de los sólidos del lecho (g)
W_{CaCO_3}	peso inicial de CaCO_3 (g)
W_{CaO}	peso inicial de CaO (g)
W_{CaSO_4}	peso de CaSO_4 (g)
W_{muestra}	peso inicial de la muestra (g)
w	peso aparente en ATG (g)
w_0	peso aparente inicial en ATG (g)
\bar{X}	conversión de sulfatación media de las partículas de sorbente (-)
x	conversión de sulfatación a tiempo t (-)
x_0	conversión de sulfatación a tiempo t_0 (-)
X_{inerte}	fracción de inertes en la muestra (-)
X_{lim}	conversión límite de sulfatación (-)
$X_{\text{S,carb}}$	contenido de azufre en el carbón (-)
X_S	conversión de sulfatación (-)
$X_{\text{S,D}}$	conversión de sulfatación directa (-)

$X_{S,I}$	conversión de sulfatación indirecta (-)
Z	coordenada longitudinal del lecho fijo (m)
Z_s	relación de volúmenes molares entre producto y reactante sólidos (-)

Letras griegas

ΔH^0	entalpía de formación (kJ/mol)
ε_i	porosidad del compuesto i (-)
ρ_i	densidad molar del compuesto i (mol/m ³)
τ	tiempo para alcanzar la conversión completa (s)
τ_D	tiempo para alcanzar la conversión completa en la sulfatación directa (s)
τ_I	tiempo para alcanzar la conversión completa en la sulfatación indirecta (s)

Capítulo 7

BIBLIOGRAFÍA

7 BIBLIOGRAFÍA

- Abanades JC, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. “Residual Activity of Sorbent Particles with a Long Residence Time in a CFBC”. *AICHE Journal* **2000**, 46, 1888-1893.
- Abanades JC, Anthony EJ, García-Labiano F, Jia L. “Progress of sulfation in highly sulfated particles of lime”. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 1840-1844.
- Adánez J, García-Labiano F, Abanades JC, de Diego LF. “Methods for characterization of sorbents used in fluidized bed boilers”. *Fuel* **1994**, 73, 355-362.
- Adánez J, Gayán P, de Diego LF. “Modelling and simulation of the sulphur retention in circulating fluidized bed combustors”. *Chem. Eng. Sci.* **1996a**, 11, 3077-3082.
- Adánez J, de Diego LF, Gayán P, Armesto L, Cabanillas A. “Modelling of sulphur retention in circulating fluidized bed combustors”. *Fuel* **1996b**, 75, 262-270.
- Adánez J, García-Labiano F, Fierro V. “Modelling for the high-temperature sulphation of calcium-based sorbents with cylindrical and plate-like pore geometries”. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, 55, 3665-3683.
- Adánez J, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. “Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies”. *Progress in Energy and Combustion Science* **2012**, 38(2), 215-282.
- Álvarez I, Gutiérrez M, Pardo JM, Redondo D, Arteaga VM. “Experiences in commissioning and operation of CIUDEN’s Technological Development Plant under oxicomustión conditions”. IEAGHG OCC3 Conference, Ponferrada, Spain. Septiembre de **2013**.
- Amand LE, Leckner B, Andersson S. “Formation of N₂O in circulating fluidized bed boilers”. *Energy Fuels* **1991**, 5, 815-823.
- Anthony EJ, Granaststein DL. “Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems”. *Progress in Energy and Combustion Science* **2001**, 27, 215-236.
- Barin I. “Thermochemical data of pure substances”, **1989**. VCH, Weinheim, Germany
- Bhatia SK, Perlmutter DD. “The effect of pore structure on fluid-solid reactions: Application to the SO₂-lime reaction”. *AICHE J.* **1981**, 27, 226-234.

- Bhattacharya A, Purohit P. “Predicting reaction rates for non-catalytic fluid–solid reactions in presence of structural changes in the solid phase”. *Chem. Eng. J.* **2004**, 102, 141-149.
- Bolea I, Romeo LM, Pallarés D. “The role of external heat exchangers in oxy-fuel circulating fluidized bed”. *Applied Energy* **2012**, 90, 215-223.
- Borgwardt RH, Roache NF, Bruce KR. “Surface Area of Calcium Oxide and Kinetics of Calcium Sulfide Formation”. *Environmental Progress* **1984**, 3(2), 129-135.
- Borgwardt RH. “Calcination Kinetics and Surface Area of Dispersed Limestone Particles”. *AIChE J.* **1985**, 31(1), 103-111.
- Borgwardt RH. “Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide”. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, 493-500.
- Burchhardt U, Griebe Steffen. “Tests and Results of Vattenfall’s Oxyfuel Pilot Plant”. IEAGHG OCC3 Conference, Ponferrada, Spain. Septiembre de **2013**.
- Chadwick A, Arts R, Eiken O, Williamson P, Williams G. "Geophysical monitoring of the CO₂ plume at Sleipner, North Sea: an outline review". En *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*. S. Lombardi, L.K. Altunina y S.E. Beaubien Editors. **2006**. Springer, The Netherlands.
- Chen L, Yong SZ, Ghoniem AF. “Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling”. *Progress in Energy and Combustion Science* **2012**, 38, 156-214.
- da Graça M. “EU energy and climate change strategy”. *Energy* **2012**, 40, 19-22.
- Davison JF, Clift R, Harrison D. “Fluidization”. 2nd Edition, Academic Press, **1985**.
- Dam-Johansen K, Østergaard K. “High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone – I. Comparison of limestones in two laboratory reactors and a pilot plant”. *Chem. Eng. Sci.* **1991**, 46, 827-37.
- de Diego LF, Adánez J, Gayán P. “Modelling and simulation of the sulphur retention in circulating fluidized bed combustors”. *Chem Eng Sci* **1996**, 51, 3077- 3082.
- de Diego LF, Abad A, García-Labiano F, Adánez J, Gayán P. “Simultaneous calcination and sulfidation of calcium-based sorbents”. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 3261-3269.
- de Diego LF, de las Obras-Loscertales M, García-Labiano F, Rufas A, Abad A, Gayán P, 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 L.F, de las Obras-Loscertales M, Rufas A, García-Labiano F, 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”. *Applied Energy* **2013a**, 102, 860-867.
- de Diego LF, de las Obras-Loscertales M, García-Labiano F, Rufas A, Abad A, Gayán P, Adánez J. “Modelling of limestone sulfation for typical oxy-fuel fluidized bed combustion conditions”. *Energy & fuels* **2013b**, 27 (4), 2266-2274.
- de Diego LF, Rufas A, García-Labiano F, de las Obras-Loscertales M, Abad A, Gayán P, Adánez J. “Optimum temperature for sulphur retention in fluidised beds working under oxy-fuel combustion conditions”. *Fuel* **2013c**, 114, 106-113.
- Dennis JS, Hayhurst AN. “Mechanism of the sulphation of calcined limestone particles in combustion gases”. *Chemical Engineering Science*, **1990**, 45(5), 1175-1187.
- EEA, European Environment Agency, **2013a**. Technical report: “Annual European Union greenhouse gas inventory 1990 – 2011 and inventory report 2013”. No 8/2013.
- EEA, European Environment Agency, **2013b**. Technical report: “European Union emission inventory report 1990–2011 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP)”. No 10/2013.
- Fang H, Haibin L, Zengli Z. Advancements in development of chemical looping combustion: a review. *International Journal of Chemical Engineering* **2009**. doi:10.1155/2009/710515.
- Fenouil LA, Lynn S. “Study of calcium-based sorbents for hightemperature H₂S removal. 2. Kinetics of H₂S sorption by calcined limestone”. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 2334-2342.
- Fuertes AB, Artosa V, Pisa JJ, Marbána G, Palacios JM. “Sulphur retention by ash during fluidized bed combustion of bituminous coals”. *Fuel* **1992**, 71, 507- 511.
- Fuertes AB, Velasco G, Fuente E, Parra JB, Alvarez T. “Sulphur retention by limestone particles under PFBC conditions”. *Fuel Processing Technology* **1993**, 36(1–3), 65-71.
- Fuertes AB, Velasco G, Fuente E, Álvarez T. “Study of the direct sulfation of limestone particles at high CO₂ partial pressures”. *Fuel Process. Technol.* **1994a**, 38, 181-92.

- Fuertes AB, Velasco G, Fuente E, Álvarez T. “Analysis of the direct sulfation of calcium carbonate”. *Thermochim. Acta* **1994b**, 242, 161-172.
- Font O, Córdoba P, Leiva C, Romeo LM, Bolea I, Guedea I, Moreno N, Querol X, Fernández C, Díez LI. “Fate and abatement of mercury and other trace elements in a coal fluidised bed oxy combustion pilot plant”. *Fuel* **2012**, 95, 272-281.
- García F, Coca P. “ELCOGAS IGCC: Towards zero emissions power plants”. Fifth International Conference on Clean Coal Technologies, CCT 2011. 8-12 May **2011**, Zaragoza, Spain.
- García-Labiano F, Hampartsoumian E, Williams A. “Determination of sulphur release and its kinetics in rapid pyrolysis of coal”. *Fuel* **1995**, 74, 1072-1079.
- García-Labiano F, Abad A, de Diego LF, Gayán, P, Adánez J. “Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations”. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57, 2381-2393.
- 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.
- Georgakis C, Chang CW, Szekely J. “A changing grain size model for gas—solid reactions”. *Chem. Eng. Sci.* **1979**, 34, 1072-1075.
- Goel S, Zhang B, Sarofim AF. “NO and N₂O formation during char combustion: is it HCN or surface attached nitrogen?”. *Combust. Flame* **1996**, 104, 213-217.
- Goldberg P. "CO₂ mineral sequestration studies: introduction, issues, and plans". En *Mineral Carbonation Workshop*. **2001**. Available on the NETL web site or at <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/mincarb/goldberg.pdf>
- Guedea I, Lupiañez C, Romeo LM. “Exergetic comparison of different oxyfuel technologies”. *International of Energy and Environmental Engineering* **2011**, 2(3), 35-47.
- Hajaligol MR, Longwell JP, Sarofim AF. “Analysis and modeling of the direct sulfation of calcium carbonate”. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 2203-2210.
- Han K, Lu Ch, Cheng S, Zhao G, Wang Y, Zhao J. “Effect of characteristics of calcium-based sorbents on the sulfation kinetics”. *Fuel* **2005**, 84, 1933–1939.
- Hansen PFB, Dam-Johansen K, Østergaard K. “High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone – V. The effect of periodically changing oxidizing and reducing conditions”. *Chemical Engineering Science* **1993**, 48(7), 1325-1341.

- Hartman M, Coughlin RW. "Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone and the Influence of Pore Structure". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1974**, 13, 248-253.
- Hetland J, Anantharaman R. "Carbon capture and storage (CCS) options for co-production of electricity and synthetic fuels from indigenous coal in an Indian context". *Energy for Sustainable Development* **2009**, 13(1), 56-63.
- Hossain MM, de Lasa HI. "Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations-a review". *Chemical Engineering Science* **2008**, 63, 4433-4451.
- Hotta A. "CFB Technology Solutions for CO₂ Capture". IEAGHG OCC3 Conference, Ponferrada, Spain. Septiembre de **2013**.
- HSC Chemistry 6.1. "Chemical Reaction and Equilibrium Software with Thermochemical Database and Simulation Module". Outulec Research Oy, Pori, Finland, **2008**.
- Hu G, Dam-Johansen K, Wedel S, Hansen JP. "Review of the direct sulfation reaction of limestone". *Prog. Energ. Combust.* **2006**, 32, 386-407.
- Hu G, Dam-Johansen K, Wedel S, Hansen JP. "Direct sulfation of limestone". *AIChE J.* **2007**, 53, 948-960.
- IEA, International Energy Agency, "CO₂ Capture Ready Plants", Technical Study, London, **2007**.
- IEA, International Energy Agency, World Energy Outlook (WEO), Informe de **2008**: "Carbon capture and storage. Meeting the challenge of climate change".
- IEA, International Energy Agency. "Oxyfuel combustion of pulverized coal". Informe de **2010**. Report: 2010/07.
- IEA, International Energy Agency, World Energy Outlook (WEO), Informe de **2011**: "Energy for all".
- IEA, International Energy Agency, World Energy Outlook (WEO), Informe de **2012**: "Resumen ejecutivo".
- Illerup JB, Dam-Johansen K, Lunden K. "High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone – VI. The influence of high pressure". *Chem. Eng. Sci.* **1993**, 48, 2151-2157.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, "Special report: Carbon dioxide capture and storage", **2005**.

- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, “Informe de síntesis: Cambio climático”, **2007**.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, “Special report: Renewable Energy and Climate Change Mitigation”, **2011**. Summary for Policy Makers, Cambridge University Press (Ed.), Cambridge, UK and New York, USA, 2011.
- Jia L, Tan Y, Wang C, Anthony EJ. Experimental Study of Oxy-Fuel Combustion and Sulfur Capture in a Mini-CFBC. *Energy Fuels* **2007**;21:3160-4.
- Jia L, Tan Y, Anthony EJ. Emissions of SO₂ and NO_x during Oxy-Fuel CFB Combustion Tests in a Mini-Circulating Fluidized Bed Combustion Reactor. *Energy Fuels* **2010**;24:910-5.
- Jia L, Tan Y, McCalden D, Wu Y, He I, Symonds R, Anthony EJ. “Commissioning of 0.8 MWth CFBC for oxy-fuel combustion”. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2012**, 7, 240-243.
- Kather y Klostermann. “Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants”, ed. D. Stolen. **2011**, 271-292.
- Kilgroe JD, Sedman CB, Srivastava RK, Ryan JV, Lee CW, Thorneloe SA. “Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Electric Utility Boilers: Interim Report”. EPA-600/R-01-109. December **2001**.
- Kilpinen P, Hupa M. “Homogeneous N₂O chemistry at fluidized bed combustion conditions: A kinetic modeling study”. *Combustion and Flame* **1991**, 85(1-2), 94-104.
- Koornneef J, Junginger M, Faaij A. “Development of fluidized bed combustion – An overview of trends, performance and cost”. *Progress in Energy and Combustion Science* **2007**, 33, 19-55.
- Kramlich JC, Cole JA, McCarthy JM, Lanier WS, McSorley JA. “Mechanisms of nitrous oxide formation in coal flames”. *Combustion and Flame* **1989**, 77(3-4), 375-384.
- Kuivalainen R, Lantto J, Petra P, Alvarez J, Fernández A, Gómez M. “Characterization of 30 MWth Circulating Fluidized Bed Boiler under Oxy-Combustion Conditions”. IEAGHG OCC3 Conference, Ponferrada, Spain. 11 de Septiembre de **2013**.
- Laudal DL, Heidt MK. “Evaluation of Flue Gas Mercury Speciation Methods”. Electric Power Research Institute (EPRI): Palo Alto, CA, USA, **1997**.

- Laursen D, Duo W, Grace JR, Lim J. "Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones". *Fuel* **2000**, 79, 153-163.
- Lee DC, Georgakis C. "A single, particle-size model for sulfur retention in fluidized bed coal combustors". *AIChE J.* **1981**, 27, 472-481.
- Levenspiel O. "Chemical Reaction Engineering", 3^a ed. John Wiley & Sons, New York **1999**, pp 573-579.
- Liu H, Katagiri S, Okazaki K. "Drastic SO_x Removal and Influences of Various Factors in O₂/CO₂ Pulverized Coal Combustion System". *Energy Fuels* **2001**, 15, 403-412.
- Lupiañez C, Guedea I, Bolea I, Díez LI, Romeo LM. "Experimental study of SO₂ and NO_x emissions in a fluidized bed oxy-fuel combustion". *Fuel Processing Technology* **2013**, 106, 587-594.
- Lyngfelt A, Leckner B. "Sulphur capture in fluidised bed combustors: temperature dependence and lime conversion". *Journal Institute Energy* **1989(a)**, 62-72.
- Lyngfelt A, Leckner B. "SO₂ capture in fluidised-bed boilers: re-emission of SO₂ due to reduction of CaSO₄". *Chemical Engineering Science* **1989(b)**, 44, 207-213.
- Lyngfelt A, Leckner B. "Residence time distribution of sorbent particles in a circulating fluidized bed boiler". *Powder Technol* **1992**, 70, 285-292.
- Lyngfelt A, Bergqvist D, Johnsson F, Amand LE, Leckner B. "Dependence of sulphur capture performance on air staging in a 12 MW circulating fluidized bed boiler". Second International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature, Cuilford, UK, September **1993**.
- Lyngfelt A, Leckner B. "Sulphur capture in circulating fluidised-bed boilers: decomposition of CaSO₄ under local reducing conditions". *Journal of the Institute of Energy*, **1998**, 71, 27-32.
- Lyngfelt A. "Oxygen carriers for chemical looping combustion - 4000 h of operational experience". *Oil Gas Science Technology* **2011**, 66, 161-172.
- Mahuli SK, Agnihotri R, Jadhav R, Chauk S, Fan LS. "Combined calcination, sintering and sulfation model for CaCO₃-SO₂ reaction". *AIChE J.* **1999**, 45, 367-382.
- Manovic V, Grubor B, Loncarevic D. "Modeling of inherent SO₂ capture in coal particles during combustion in fluidized bed". *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 1676-1685.

- Markewitz, P, Kuckshinrichs W, Leitner W, Linssen J, Zapp P, Bongartz, R, Schreiber A, Müller TE. “Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂”. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 7281-7305.
- Martínez R. “Evitando el calentamiento global: captura, valorización y almacenamiento de CO₂”. Congreso Nacional del Medio Ambiente – Almacenamiento geológico. Madrid, Mayo de **2011**.
- Mattisson T, Lyngfelt A. “A Sulfur Capture Model for Circulating Fluidized-Bed Boilers”. *Chem. Eng. Sci.* **1998a**, 53, 1163-1173.
- Mattisson T. “Sulfur capture during combustion of coal in circulating fluidized bed boilers”, PhD Thesis, Göteborg University, Sweden, **1998b**.
- Mattisson T, Lyngfelt A. “The reaction between limestone and SO₂ under periodically changing oxidizing and reducing conditions – effect of temperature and limestone”. *Thermochimica Acta* **1999**, 325(1), 59-67.
- McDonald DK, Falla L, MacInnis J. “FutureGen 2.0: Power Block Design and Integration”. IEAGHG OCC3 Conference, Ponferrada, Spain. 11 de Septiembre de **2013**.
- Milne CR, Silcox GD, Pershing DW, Kirchgessner DA. “High-temperature, short-time sulfation of calcium-based sorbents. 1. Theoretical sulfation model”. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 2192-2201.
- Moghtaderi B. “Review of the Recent Chemical Looping Process Developments for Novel Energy and Fuel Applications”. *Energy Fuels* **2012(a)**, 26, 15-40.
- Moghtaderi B, Wall T, Shah K. “A method and technique for integrated chemical looping air separation in large-scale oxy-fuel plants”. **2012(b)**, Australian Provisional Patent 2012900769.
- Myöhänen K, Hyppänen T, Pikkarainen T, Eriksson T, Hotta A. “Near Zero CO₂ Emissions in Coal Firing with Oxy-fuel Circulating Fluidized Bed Boiler”. *Chem. Eng. Technol.* **2009**, 32, 355-363.
- Otero P. “Keeping the Pilot Flame Alight... An Overview to CIUDEN’s R&D Activities – The Way Forward”. IEAGHG OCC3 Conference, Ponferrada, Spain. Septiembre de **2013**.
- Oude Lohuis JA, Tromp PJJ, Moulijn JA. “Parametric study of N₂O formation in coal combustion”. *Fuel* **1992**, 71(1), 9-14.

- Rahmani M, Sohrabi M. "Direct Sulfation of Calcium Carbonate Using the Variable Diffusivity Approach". *Chem. Eng. Technol.* **2006**, 29, 1496-1501.
- Ramachandran PA, Smith JM. "Single-pore model for gas-solid noncatalytic reactions". *AIChE J.* **1977**, 23, 353-361.
- Rahiala S, Myöhänen K, Hyppänen T. Modeling the behavior of limestone particles in oxy-fuel CFB processes. *Fuel, In Press. Available online 23 August 2013*. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.019>
- Ramos J, Muñoz F, Fernández A, Diego R, Kuivalainen R, Petra P. "Sulphur retention in CFB oxycombustion burning local Spanish fuel: CIUDEN's experience". IEAGHG OCC3 Conference, Ponferrada, Spain. Septiembre de **2013**.
- Romeo LM, Bolea I, Escosa JM. "Integration of power plant and amine scrubbing to reduce CO₂ capture costs". *Applied Thermal Engineering* **2008**, 28(8-9), 1039-1046.
- Romeo LM, Calvo E, Valero A, de Vita A. "Electricity consumption and CO₂ capture potential in Spain". *Energy* **2009**, 34, 1341-1350.
- Romeo LM, Díez LI, Guedea I, Bolea I, Lupiáñez C, González A, Pallarés J, Teruel E. "Design and operation assessment of an oxyfuel fluidized bed combustor". *Experimental Thermal and Fluid Science* **2011**, 35(3), 477-484.
- Rubin ES, Mantripragada H, Marks A, Versteeg P, Kitchin J. "The outlook for improved carbon capture technology". *Progress in Energy and Combustion Science* **2012**, 38, 630-671.
- Silcox GD, Kramlich JC, Pershing DW. "A mathematical model for the flash calcinations of dispersed CaCO₃ and Ca(OH)₂ particles". *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1989**, 28, 155-160.
- Snow MJH, Longwell JP, Sarofim AF. "Direct Sulfation of Calcium Carbonate". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 268-273.
- Song H, Shah K, Doroodchi E, Wall T, Moghtaderi B. "Evaluation of suitable oxygen carriers for Chemical Looping Air Separation (CLAS) for large scale oxygen production." 2nd International Conference on Chemical Looping, September **2012**, Darmstadt, Germany.
- Sotirchos SV, Yu HC. "Mathematical modelling of gas-solid reactions with solid product". *Chem. Eng. Sci.* **1984**, 40, 2039-2052.
- Sotirchos SV, Zarkanitis S. "A distributed pore size and length model for porous media reacting with diminishing porosity". *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 48, 1487-1502.

- Spero C, Yamada T, Rees G, Court P. “Callide Oxyfuel Project – Overview of Commissioning Experience”. IEAGHG OCC3 Conference, Ponferrada, Spain. Septiembre de **2013**.
- Stanger R, Wall T. “Sulphur impacts during pulverized coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage”. *Progress in Energy and Combustion Science* **2011**, 37, 69-88.
- Suriyawong A., Gamble M., Lee M.H., Axelbaum R., Biswas P. “Submicrometer Particle Formation and Mercury Speciation under O₂-CO₂ Coal Combustion”. *Energy and Fuels* **2006**, 20, 2357-2363.
- Suyadal Y, Erol M, Oğuz H. “Deactivation model for dry desulphurization of simulated flue gas with calcined limestone in a fluidized-bed reactor”. *Fuel* **2005**, 84, 1705-1712.
- Tan Y, Jia L, Wu Y, Anthony EJ. “Experiences and results on a 0.8 MWth oxy-fuel operation pilot-scale circulating fluidized bed”. *Applied Energy* **2012**, 92, 343-347.
- Toftegaard MB, Brix J, Jensen PA, Glarborg P, Jensen AD. “Oxy-fuel combustion of solid fuels”. *Progress in Energy and Combustion Science* **2010**, 36, 581-625.
- Tullin C, Nyman G, Ghardashkhani S. “Direct sulfation of calcium carbonate: the influence of carbon dioxide partial pressure”. *Energy Fuels* **1993**, 7, 512-519.
- Ulerich NH, Newby RA, Keairns DL. “A thermogravimetric study of the sulfation of limestone and dolomite - Prediction of pressurized and atmospheric fluidized bed desulfurization”. *Thermochimica Acta* **1980**, 36, 1-16.
- UNEP Chemical Branch, **2008**. *The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport*. UNEP-Chemicals, Geneva.
- Vattenfall, **2004**. “CO₂ quality requirements for CO₂ capture, transport and storage from a lignite fired power plant”. A report within the CO₂ free power plant project. Report no. U 04:64.
- Vattenfall, **2008**. “Vattenfall & CCS - Carbon Capture and Storage Soon a Reality”, www.vattenfall.com
- Wall T, Stanger R, Liu Y. “Gas cleaning challenges for coal-fired oxy-fuel technology with carbon capture and storage”. *Fuel* **2013**, 108, 85-90.
- Wang C, Jia L, Tan J, Anthony EJ. “The effect of water on the sulphation of limestone”. *Fuel* **2010**, 89, 2628-2632.

- Wu S, Uddin A, Su C, Nagamine S, Sasaoka E. "Effect of the Pore-Size Distribution of Lime on the Reactivity for the Removal of SO₂ in the Presence of High-Concentration CO₂ at High Temperature". *Ind Eng Chem Res* **2002**, 41, 5455-5458.
- Yu HC, Sotirchos SV. "A generalized pore model for gas-solid reactions exhibiting pore closure". *AIChE J.* **1987**, 33, 382-393.
- Zevenhoven CA P, Yrjas KP, Hupa MM. "Sulfur dioxide capture under PFBC conditions: the influence of sorbent particle structure". *Fuel* **1998a**, 77, 285-292.
- Zevenhoven CA P, Yrjas KP, Hupa MM. "Product Layer Development during Sulfation and Sulfidation of Uncalcined Limestone Particles at Elevated Pressures". *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998b**, 37, 2639-2646.
- Zheng J, Yates JG, Rowe PN. "A model for desulphurisation with limestone in a fluidised coal combustor". *Chem. Eng. Sci.* **1982**, 37, 167-174.