

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
(CSIC)

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA (ICB-CSIC)



**RETENCIÓN DE SO₂ DURANTE LA
OXICOMBUSTIÓN DE CARBÓN EN
LECHO FLUIDIZADO Y SU
INFLUENCIA EN OTROS GASES
CONTAMINANTES.**

TESIS DOCTORAL

Margarita de las Obras-Loscertales Navarro

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA

C.S.I.C.

**RETENCIÓN DE SO₂ DURANTE LA
OXICOMBUSTIÓN DE CARBÓN EN LECHO
FLUIDIZADO Y SU INFLUENCIA EN OTROS
GASES CONTAMINANTES.**

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:

Margarita de las Obras-Loscertales Navarro

Zaragoza, 23 Octubre 2014

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:

“Retención de SO₂ durante la oxidación de carbón en lecho fluidizado y su influencia en otros gases contaminantes”

ha sido realizada bajo su dirección en el Instituto de Carboquímica (C.S.I.C.) de Zaragoza por Dña. Margarita de las Obras-Loscertales Navarro, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Zaragoza a 23 de Octubre de 2014.

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

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

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar las gracias a todas las personas que con su apoyo me han ayudado durante estos cinco años en la realización de esta tesis.

En primer lugar, agradecer a mis directores de tesis, los doctores Luis F de Diego y Francisco García Labiano, por sus enseñanzas, inestimable ayuda y constante asesoramiento.

Quiero también agradecer a los doctores D. Juan Adánez Elorza y D^a M^a Jesús Lázaro, directores del Instituto de Carboquímica durante este tiempo, la oportunidad de llevar a cabo mi labor investigadora en dicho centro. Esta tarea también habría sido imposible sin la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación mediante la concesión de una beca FPI (Ref proyecto CTQ2008-05399/PPQ)

También recordar al Grupo de Investigación, a los doctores Juan Adánez, Pilar Gayán, Alberto Abad y Teresa Mendiara por su siempre amable disposición y consejo, y a todos los compañeros que han formado parte de dicho grupo: Arturo, María, Anabel Felipe, Cristina Dueso, Carmen Rosa, Raúl, Cristina Igado, Iñaki, Miguel Angel, Quique, Anabel Serrano, Ana, Marga, Mei, Noelia, Javi, por contribuir a un agradable y buen ambiente de trabajo y en especial a Arancha, con la que compartí muchas horas de laboratorio y nos une una buena amistad.

No quisiera olvidarme de la doctora M^a Teresa Izquierdo y su grupo de investigación, por su colaboración en una parte de esta tesis, ni del Servicio de Análisis del ICB, por su excelente disposición y profesionalidad.

A todos los demás compañeros del Instituto de Carboquímica con los que tan buenos momentos he pasado en nuestras ratos de descanso.

A mis amigas del colegio a las que les tengo un entrañable cariño.

Y por último, gracias a toda mi familia y en particular a mis padres, que han hecho de pararrayos de mis dificultades, por todo su cariño, paciencia y apoyo.

Índice



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. Actuación mundial contra el cambio climático	6
1.2. Estrategia europea contra el cambio climático	10
1.3. Captura y almacenamiento de CO₂.....	11
1.3.1. Métodos de almacenamiento de CO ₂	12
1.3.2. Transporte de CO ₂	16
1.3.3. Tecnologías de Captura de CO ₂	18
1.4. Características del proceso de Oxidación	25
1.4.1. Tecnologías de Oxidación en LFC	28
1.5. Estado del arte de la Tecnología de Oxidación	30
1.5.1. Plantas piloto menores de 10 MW _t	31
1.5.2. Plantas piloto mayores de 10 MW _t	34
1.5.3. Proyectos a escala industrial de oxidación.....	39
1.6. Desulfuración con sorbentes cálcicos.....	42
1.7. Contexto y Objetivo	45
2. CARACTERIZACIÓN DE SORBENTES CÁLCICOS	55
2.1. Caracterización de físico-química y estructural de los sorbentes cálcicos.....	55
2.2. Análisis termogravimétrico (ATG).....	58
2.2.1. Equipo experimental: termobalanza.....	58
2.2.2. Procedimiento experimental.....	60
2.3. Resultados del análisis termogravimétrico	61
2.4. Análisis en lecho fluidizado discontinuo	64
2.4.1. Equipo experimental: lecho fluidizado discontinuo.....	64
2.4.2. Procedimiento experimental.....	66
2.4.2.1. Experimentos preliminares.....	67
2.5. Resultados del lecho fluidizado discontinuo	71
2.5.1. Efecto de la concentración de CO ₂	72

2.5.2. Influencia del proceso de sulfatación sobre la etapa de calcinación.	78
2.5.3. Efecto de la temperatura	79
2.5.4. Efecto del tamaño de partícula	86
2.5.5. Efecto de la concentración de SO ₂	90
3. CINÉTICA DE SULFATACIÓN	95
3.1. Introducción	95
3.2. Modelo de sulfatación	98
3.2.1. Primera etapa de reacción: Control por la difusión del gas reactante a través del sistema poroso de la partícula	100
3.2.2. Primera etapa de reacción: Control por la reacción química y la difusión del gas reactante a través del sistema poroso de la partícula	102
3.2.3. Segunda etapa de reacción: Control por la difusión del gas a través de la capa de producto	103
3.2.4. Transición entre la primera y segunda etapas	104
3.3. Experimental.....	104
3.3.1. Análisis termogravimétrico	105
3.3.2. Reactor de lecho fluidizado burbujeante discontinuo	107
3.4. Comparación de los resultados obtenidos en ATG y LF discontinuo y determinación de los parámetros cinéticos	109
3.4.1. Comparación de resultados obtenidos durante la primera etapa de la reacción de sulfatación	109
3.4.1.1 <i>Determinación de los parámetros cinéticos para la primera etapa de reacción.....</i>	<i>111</i>
3.4.2. Comparación de resultados obtenidos durante la segunda etapa de la reacción de sulfatación	114
3.4.2.1 <i>Determinación de los parámetros cinéticos para la segunda etapa de la reacción de sulfatación.....</i>	<i>116</i>
3.5. Predicciones del modelo de reacción de sulfatación	118

4. OPERACIÓN EN CONTINUO EN UNA INSTALACIÓN DE OXICOMBUSTIÓN DE LECHO FLUIDIZADO BURBUJEANTE	123
4.1. Antecedentes.....	123
4.2. Experimental.....	128
4.2.1. Carbones y sorbentes cálcicos utilizados en la experimentación ..	128
4.2.2. Descripción de la instalación de lecho fluidizado burbujeante	129
4.2.3. Procedimiento de puesta en marcha de la instalación	133
4.2.4. Condiciones de estado estacionario	135
4.3. Resultados experimentales del LFB.....	138
4.3.1. Efecto de las variables de operación sin recirculación de gases diferentes del CO ₂	139
4.3.1.1. Efecto de la relación O ₂ /CO ₂ a la entrada del combustor	139
4.3.1.2. Efecto del diámetro de partícula del sorbente cálcico	142
4.3.1.3. Efecto tipo de carbón	145
4.3.2. Efecto de la corriente de recirculación de gases.....	149
4.3.2.1. Efecto de la recirculación de SO ₂	150
4.3.2.2. Efecto de recirculación de NO	155
4.3.2.3. Efecto de la recirculación de vapor de agua	160
4.3.2.4. Efecto de la recirculación combinada de NO y vapor de H ₂ O... ..	165
4.3.2.5. Efecto de las recirculaciones combinadas de SO ₂ /NO y H ₂ O/SO ₂ /NO.....	167
4.3.3. Emisiones de mercurio en oxicomustión.....	169
5. MODELADO Y SIMULACIÓN DE UN LECHO FLUIDIZADO CIRCULANTE	183
5.1. Descripción general del modelo de lecho fluidizado circulante ...	185
5.1.1. Submodelo hidrodinámico.....	187
5.1.2. Modelo de combustión de carbón	189
5.1.2.1. Secado y desvolatilización del carbón	190
5.1.2.2. Distribución de volátiles	190
5.1.2.3. Combustión de volátiles.....	193

5.1.2.4. Combustión del char	195
5.1.2.5. Velocidades de encogimiento de las partículas de char	197
5.1.2.6. Estructura del modelo de combustión del carbón	198
5.1.3. Submodelo de Retención de SO ₂	202
5.1.3.1. Generación de SO ₂ a partir de la combustión de los volátiles y del char	202
5.1.3.2. Retención de SO ₂ en el lecho	204
5.1.3.3. Estructura del modelo de retención de SO ₂	206
5.2. Simulación de una planta de oxidación de LFC	208
5.2.1. Parámetros de entrada del modelo	210
5.2.2. Resultados de la simulación	216
5.2.2.1. Retención de SO ₂ en condiciones calcinantes. Caso Base	217
5.2.2.2. Efecto de la relación molar Ca/S alimentada al reactor	221
5.2.2.3. Efecto de la temperatura de operación	222
5.2.2.4. Efecto del tipo de sorbente	225
5.2.2.5. Efecto del tamaño de partícula del sorbente	229
5.2.2.6. Efecto de la concentración de O ₂ alimentada al reactor	230
5.2.2.7. Efecto del tipo de carbón	232
5.2.2.8. Efecto de desulfurar los gases de combustión antes de recircular	236
5.2.2.9. Efecto del tiempo medio de residencia	239
5.2.3. Comparación con los resultados de la planta de LFB	240
6. RESUMEN Y CONCLUSIONES	245
6.1. Resumen	245
6.2. Conclusiones	255
7. ACRÓNIMOS Y NOMENCLATURA	263
7.1. Acrónimos	263
7.2. Nomenclatura	264
8. BIBLIOGRAFÍA	273

Capítulo 1

Introducción



1. INTRODUCCIÓN.

Se conocen como gases de efecto invernadero a aquellos gases capaces de absorber la radiación infrarroja reflejada por la superficie terrestre tras incidir la radiación solar sobre ella. Numerosos estudios han concluido que el aumento de estos gases en la atmósfera son los responsables del llamado calentamiento global o cambio climático, destacando el CO₂ como principal contribuyente no tanto por su poder de absorción de calor (Tabla 1.1, IPCC, 2007) sino por las grandes cantidades generadas por el ser humano durante la producción de energía y calor.

En las últimas décadas se ha producido una mayor concienciación por parte de la comunidad internacional para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄, N₂O, H₂O, etc.) a la atmósfera.

Tabla 1.1 Vida media en la atmósfera y potencial de calentamiento global (GWP) de distintos gases de efecto invernadero. Fuente: IPCC (2007).

Gases de efecto invernadero		Índice GWP*	Tiempo de permanencia	Contribución al calentamiento global
Vapor de agua	H ₂ O		14 días	66%
Dióxido de carbono	CO ₂	1	10000 años	20 %
Metano	CH ₄	21	15 años	4 %
Óxido nitroso	N ₂ O	310	120 años	1 %
CFC's		140-11700	10-50000 años	1.5 %
Hexafluoruro de azufre	SF ₆	23900	10-50000 años	1.5%

*Índice GWP, *Global Warming Potential*, es una medida de la capacidad de una sustancia determinada para contribuir al calentamiento global.

Según el informe elaborado por el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC, 2011), más del 80% del consumo mundial de energía se basa en combustibles fósiles. De acuerdo con uno de los últimos informes publicado por la Agencia Internacional de la Energía (IEA, *International Energy Agency*) en 2013, el carbón es el segundo combustible más utilizado contribuyendo con un 29% (Figura 1.1) al aporte total de la demanda de energía primaria, (IEA, 2013a). Además, tal y como se muestra en la Figura 1.2, un 42% de las emisiones mundiales de CO₂ proceden de procesos de producción de electricidad y calor (IEA, 2013b).

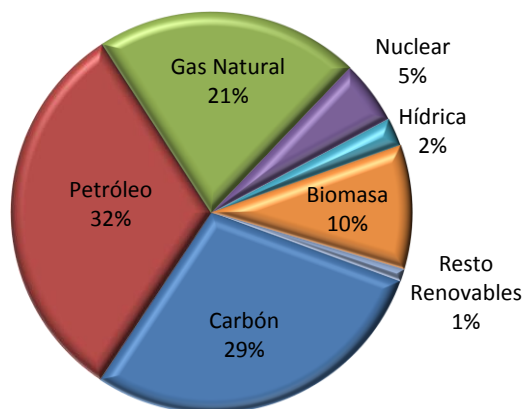


Figura 1.1. Reparto mundial de suministro total de energía primaria en 2011 (IEA, 2013a).

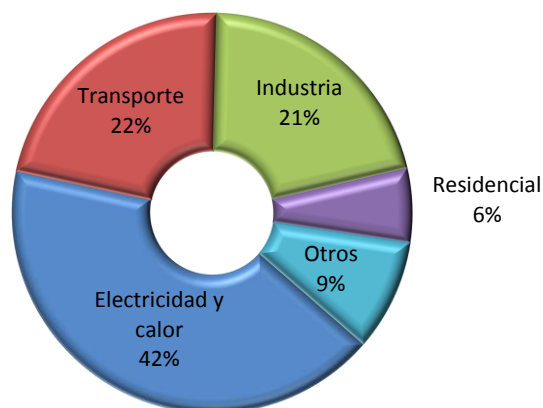


Figura 1.2. Contribución de diferentes sectores a las emisiones de CO₂ (IEA, 2013b).

El carbón ha cubierto cerca de la mitad del aumento de la demanda mundial de energía durante la última década, creciendo incluso más rápidamente que el total de las energías renovables (IEA, 2012). Países como Australia, China, India, Polonia y Sudáfrica producen más de dos tercios de su electricidad y calor a partir de la combustión de carbón. Además, se ha calculado que las emisiones de CO₂ procedentes de la combustión de carbón durante el año 2011 se incrementaron en un 4.9% con respecto al año 2010, llegando a valores de 13.7 Gt de CO₂ (IEA, 2013b), como consecuencia de que actualmente el carbón sufre gran parte de la creciente demanda de energía de países emergentes como China e India debido por una parte a la existencia de grandes reservas de carbón y por otra a las reservas limitadas del resto de fuentes de energía. El que la demanda de carbón siga aumentando o disminuya dependerá de la solidez de las políticas que favorezcan el desarrollo de fuentes de energías bajas en emisiones, del despliegue de tecnologías más eficientes de combustión de carbón y, algo especialmente importante a largo plazo, de la implantación de tecnologías de captura y almacenamiento de carbono (CAC).

Además de las emisiones de CO₂, también hay que tener en cuenta la generación de otros gases contaminantes durante el proceso de la combustión del carbón que, a pesar de ser emitidos en menor proporción, poseen una gran importancia medio ambiental. Entre ellos se encuentran los SO_x y NO_x, causantes de la lluvia ácida, y el Hg, elemento

considerado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) como uno de los diez productos o grupos químicos de mayor toxicidad.

El fenómeno de “**lluvia ácida**” se produce cuando en la atmósfera existen cantidades más altas de las normales de ácido nítrico y/o sulfúrico. Los precursores químicos de la formación de la lluvia ácida provienen de fuentes naturales, como los volcanes y la vegetación en descomposición, y de fuentes artificiales, principalmente de las emisiones de dióxido de azufre (SO₂) y óxidos de nitrógeno (NO_x) procedentes de la combustión de combustibles fósiles como el carbón. Cuando estos gases reaccionan en la atmósfera con el agua, el oxígeno y otras sustancias químicas para formar distintos compuestos ácidos el resultado es una disolución suave de ácido sulfúrico y ácido nítrico que en forma de lluvia causa la pérdida de fertilidad de la tierra, contamina el agua dañando la vida acuática y deteriora el patrimonio arquitectónico atacando a los materiales de construcción.

Asimismo, **el mercurio (Hg)** es un elemento químico peligroso capaz de asentarse sobre el agua y el suelo, de donde puede fluir al agua (EPA, 2014, *Environmental Protection Agency*). Una vez depositado, los microorganismos pueden transformarlo a mercurio metílico, una forma altamente tóxica que se acumula en los peces, los mariscos y animales que se alimentan de peces. Los peces y los mariscos son las principales fuentes de exposición de mercurio metílico en los seres humanos.

Otra exposición menos común al mercurio, que también es preocupante, ocurre al respirar el vapor del mercurio. Estas exposiciones pueden ocurrir cuando el mercurio elemental o productos que contienen mercurio se rompen y lo exponen al aire, particularmente en lugares calurosos o espacios internos con pobre ventilación. Los efectos del mercurio a la salud son graves, ya que niveles altos de exposición pueden perjudicar el cerebro, el corazón, los riñones, los pulmones y el sistema inmunológico de las personas.

De esta manera, la EPA emite regulaciones cada vez más exigentes que obligan a la industria a reducir las emisiones de mercurio al aire y al agua, así como a depositar apropiadamente los desechos de mercurio.

Las Figuras 1.3 y 1.4 muestran un esquema del proceso de formación de la lluvia ácida y del ciclo del mercurio respectivamente.

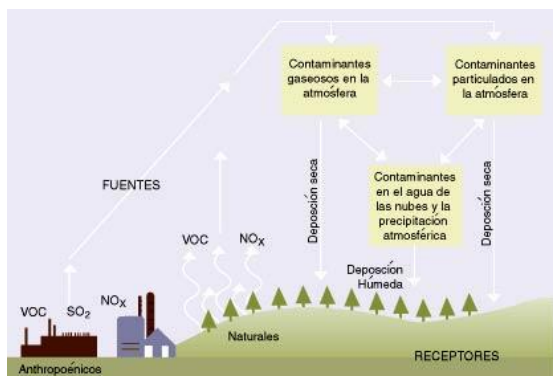


Figura 1.3. Proceso formación de la lluvia ácida.

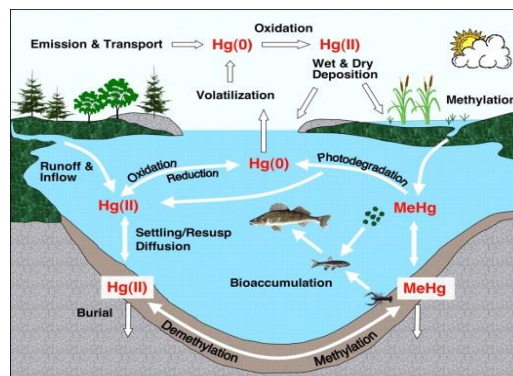


Figura 1.4. Ciclo del mercurio en la naturaleza.

Sin embargo, a pesar de los problemas que conlleva el uso del carbón, cabe esperar que el uso de este combustible fósil siga siendo considerado en el mix energético como una de las principales fuentes de energía primaria para satisfacer las demandas futuras gracias a su gran abundancia y fácil disposición. No obstante, el uso del carbón para la generación de energía eléctrica ha de modernizarse, adaptándose a las nuevas restricciones impuestas y teniendo en cuenta las amenazas del cambio climático, es decir, evitando emitir a la atmósfera el CO₂ generado de su combustión y disminuyendo en general todas las emisiones contaminantes (SO_x, NO_x, Hg, etc).

1.1 Actuación mundial contra el cambio climático.

El 11 de diciembre de 1997 los países industrializados se comprometieron, en la ciudad de Kyoto (Naciones Unidas, 1998), a ejecutar un conjunto de medidas para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Los gobiernos signatarios de dichos países pactaron reducir entre 2008 y 2012, en al menos un 5 % en promedio, las emisiones de GEI tomando como referencia los niveles de 1990. El acuerdo entró en vigor el 16 de febrero de 2005, después de la ratificación por parte de Rusia el 18 de noviembre de 2004.

La Unión Europea, UE-15, como agente especialmente activo en la concreción del Protocolo, se comprometió a reducir sus emisiones totales medias durante el periodo

2008-2012 en un 8 % respecto de las de 1990. No obstante, a cada país se le otorgó un margen distinto en función de diversas variables económicas y medioambientales según el principio de “reparto de la carga”, de manera que a España se le permitía incrementar sus emisiones de CO₂ en un 15 %. Recientemente, la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA, 2014, *European Environmental Agency*) ha publicado los datos finales en donde, tal y como se observa en la Figura 1.5, la Unión Europea (EU-15) ha cumplido con su objetivo de reducir las emisiones de GEI en un 8%, mientras que España debido al momento de desarrollo económico en el que se encontraba no ha podido cumplir con su compromiso de incrementar en un 15% las emisiones con respecto a 1990, llegando a alcanzar un valor del 23.7%. Este hecho de sobrepasar las emisiones límite de CO₂ marcadas por Kyoto, hizo que los sucesivos gobiernos de España, con el objetivo de cumplir con su parte del Protocolo, destinaran más de 800 millones de euros a la compra de derechos de emisión de CO₂ provenientes de otros países que sí cumplían con su compromiso.

► Emisiones de co2

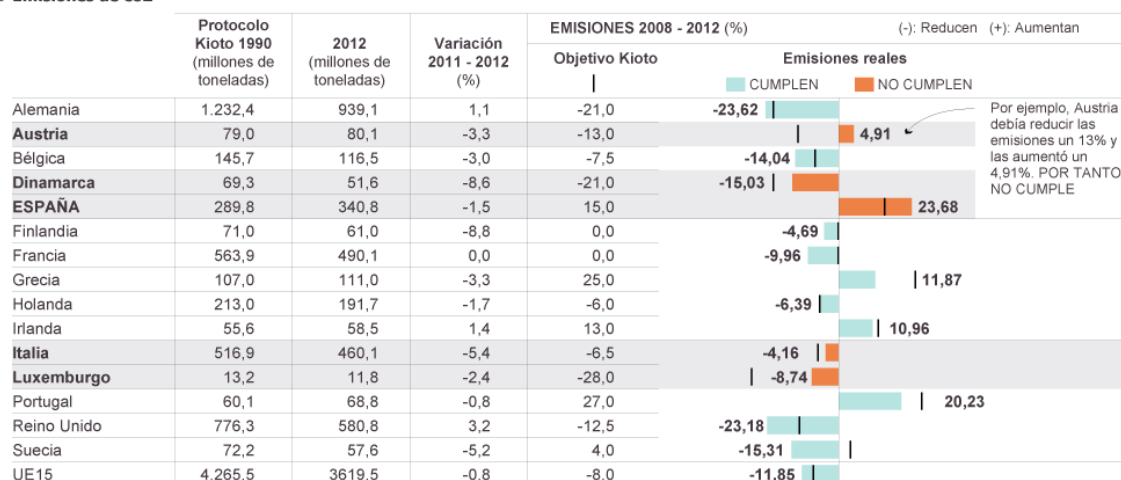


Figura 1.5. Grado de cumplimiento del primer periodo del Protocolo de Kyoto por parte de los países que formaban la UE-15. Fuente: EEA (2014).

Finalizado el primer periodo del Protocolo de Kyoto, la decimoctava Conferencia de las Partes (COP 18, 2014) sobre cambio climático ratificó el segundo periodo de vigencia del Protocolo de Kyoto, desde el 1 de enero de 2013 hasta el 31 de diciembre de 2020. La duración de este segundo periodo del Protocolo será de ocho años, con metas concretas para el año 2020. Sin embargo, este proceso denotó un débil compromiso de

los países industrializados, tales como Estados Unidos, Rusia, Japón y Canadá, los cuales decidieron no respaldar la prórroga.

Según los últimos datos publicados por el Observatorio de Mauna Loa (Figura 1.6) en Hawaii, ya se han encontrado concentraciones de CO₂ en la atmósfera en el año 2013 próximas a 400 ppm (Figura 1.7), por lo que numerosos estudios han contemplado la posibilidad de que se produzca un aumento de la periodicidad de los fenómenos climáticos extremos, tales como olas de calor, inundaciones...etc. Esto, junto con el aumento de la temperatura media del planeta, conllevaría serios problemas tanto para la salud como para la calidad del agua, los ecosistemas y la agricultura.



Figura 1.6. Observatorio de Mauna Loa, Hawaii.

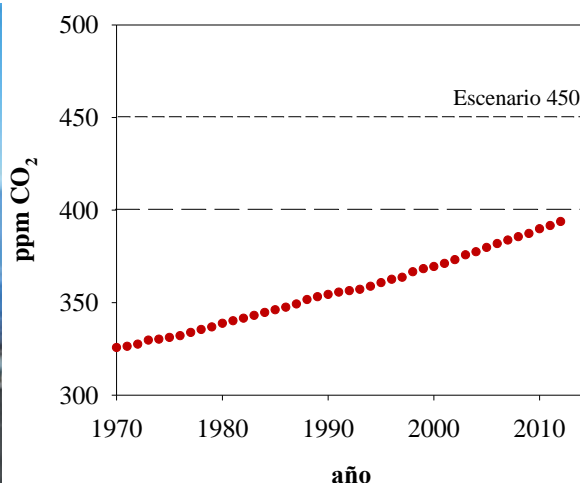


Figura 1.7. Tendencia de las emisiones de CO₂ en las últimas décadas. Fuente: Observatorio Mauna Loa.

Con el fin de intentar paliar esta situación, se han definido diferentes escenarios plausibles para predecir la evolución de la concentración de CO₂ en la atmósfera a lo largo del tiempo teniendo en cuenta diferentes factores, como el crecimiento demográfico, el desarrollo socio-económico o el cambio tecnológico. Entre todos, destacan los tres escenarios propuestos por la IEA: el **Escenario de Políticas Actuales** (escenario de referencia), en donde sin nuevas políticas se conseguiría una elevación de la temperatura media de 6 °C o incluso mayor, el **Escenario de Nuevas Políticas** basado en que, gracias a los nuevos desarrollos y políticas, el mundo sigue una trayectoria que genera un nivel de emisiones de CO₂ que induce una elevación de la

temperatura media a largo plazo de más de 3.5 °C y el **Escenario 450** en el que se toman las medidas oportunas para limitar la elevación de la temperatura media mundial a 2 °C. La Figura 1.8 muestra la evolución con el tiempo de las emisiones mundiales de CO₂ según los tres escenarios y las contribuciones correspondientes de las principales medidas de reducción de dichas emisiones partiendo del escenario de nuevas políticas.

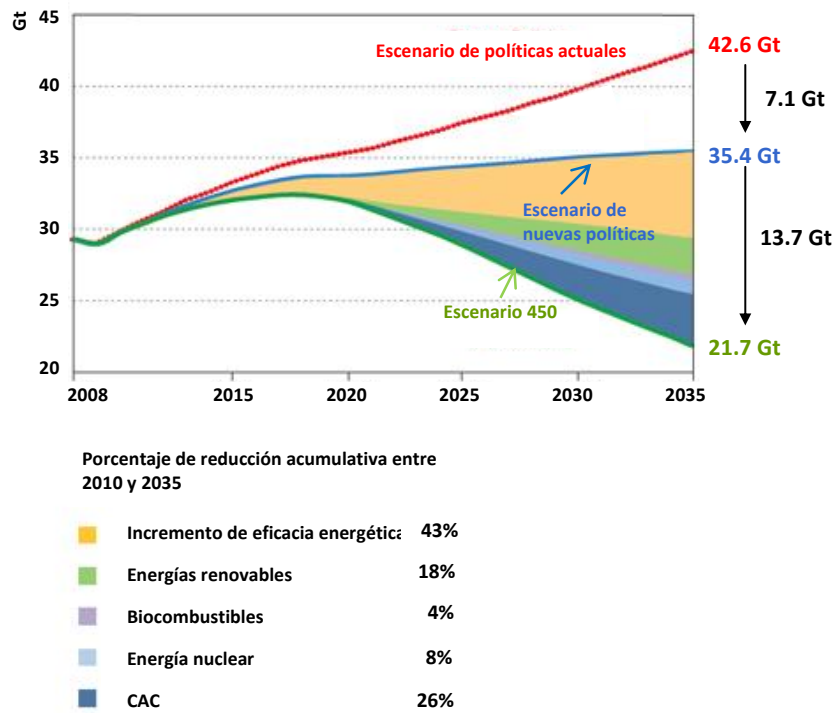


Figura 1.8. Emisiones mundiales de CO₂ según las políticas actuales y contribuciones correspondientes de las principales medidas de reducción de las emisiones (IEA 2010). Agencia Internacional de la Energía - IEA, *World energy outlook, 2010*.

Así, según el escenario de referencia planteado por la IEA para analizar las perspectivas mundiales de la energía (IEA, 2009), si los gobiernos no realizan acciones para cambiar las tendencias de oferta y demanda de energía, es un hecho que entre el 2007 y el 2030 los combustibles fósiles seguirán representando casi un 80 % de las fuentes primarias de energía a nivel mundial y por tanto las emisiones de CO₂ seguirán aumentando, llegando a valores de 42.6 GtCO₂/año en 2035, produciendo un aumento en la concentración de GEI superiores a 1000 ppm de CO₂ equivalente, lo que conllevaría a un incremento de la temperatura media de la Tierra de 6 °C para el año 2100. Esto se encontraría lejos de alcanzar los últimos objetivos acordados por los gobiernos de limitar el aumento de la temperatura media del planeta a sólo 2 °C. Si se considera un

escenario de desarrollo económico intermedio, como el B2 propuesto por el IPCC (IPCC, 2000), para alcanzar el 50% de posibilidades de no superar este aumento de 2 °C se requiere de una estabilización de los gases de efecto invernadero en concentraciones cercanas a las 450 ppm de CO₂ equivalente, correspondiéndose con el escenario 450 que plantea la IEA (IEA, 2013a). Alcanzar este escenario requiere la adopción de nuevas medidas entre las que destacan el aumento de la eficiencia energética de los procesos, el uso de energías renovables, el uso de combustibles de bajo contenido en carbono, de la energía nuclear y de las tecnologías CAC.

1.2 Estrategia Europea contra el cambio climático.

Inicialmente, en el año 2007 la UE anunció un programa de lucha contra el cambio climático, conocido como el 20/20/20, que pretendía alcanzar los siguientes objetivos con referencia al año 1990 (*European Commission*, 2014):

- *Reducir sus emisiones internas de CO₂ al menos un 20%*. Además reclamaba un acuerdo internacional para que los países desarrollados se comprometieran a reducir un 30% sus emisiones de GEI. En 2012, la UE ya había reducido sus emisiones en un 18%.
- *Mejorar la eficiencia energética*. Para ello, se pretende (en una propuesta no vinculante) reducir en un 20% el consumo de energía.
- *Aumento de la energía procedente de renovables*. La utilización de energías renovables (eólica, solar y fotovoltaica, biomasa y biocarburantes, calor geotérmico y bombas de calor) debería aumentar a un 20% en su contribución al mix energético hasta 2020. En 2012, el porcentaje de energía proveniente de renovables llegaba hasta el 14.4%.

A principios del año 2014, la Comisión Europea presentó un informe denominado “2030 Framework for climate and energy policies” (2030 Marco de políticas climáticas y energéticas) (*European Commission*, 2014). Este informe es una propuesta del camino que debería seguir la UE en materia de política energética y cambio climático a partir del 2020, para llegar a los nuevos **objetivos** propuestos **para el 2030**:

- La **reducción de las emisiones internas de los gases de efecto invernadero en un 40%** con respecto a los niveles de 1990, con el fin de mantener el liderazgo de la UE en la lucha contra el cambio climático.
- El incremento de la **eficiencia energética a un 30%** tras la revisión de la Directiva de Eficiencia Energética realizada en Junio de 2014.
- La eliminación de los objetivos vinculantes para cada país en relación a las energías renovables con respecto a establecer su contribución en el mix energético en un 20%, pero manteniendo una cuota obligatoria de **renovables global de hasta el 27% para la UE**.

Para reducir las emisiones de GEI a la atmósfera, principalmente CO₂, se plantean principalmente tres propuestas (Figura 1.8):

- **Mejorar la eficacia energética**, tanto en su generación como en su uso, lo cual produce menos emisiones por unidad de energía generada.
- **Reducir o anular el contenido de carbono en las fuentes de energía**, mediante el cambio de combustibles (carbón a gas, gasolina a biocombustibles, etc.) o empleando energías sin generación de CO₂, como las energías renovables (biomasa, eólica, solar) o la nuclear.
- **Secuestrar el CO₂ generado**, mediante sumideros naturales o mediante su captura y posterior almacenamiento, lo cual se conoce comúnmente por sus siglas en español como CAC (Captura y almacenamiento del CO₂).

1.3 Captura y almacenamiento de CO₂.

La captura y almacenamiento de CO₂ constituye un proceso que consiste en la separación del CO₂ del resto de los gases generados por fuentes asociadas a la industria o a la generación de energía, su transporte hacia un almacenamiento seguro y su aislamiento de la atmósfera durante un largo período de tiempo.

La captura, el transporte y el almacenamiento 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, se incrementan las emisiones de CO₂ respecto a una central eléctrica sin CAC. Para

determinar las reducciones de CO₂ que pueden atribuirse a la CAC es necesario comparar las emisiones de CO₂ por kWh de la planta con captura con las de una planta de referencia sin captura. 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 en la planta con un sistema de captura, tal y como se muestra en la Figura 1.9.

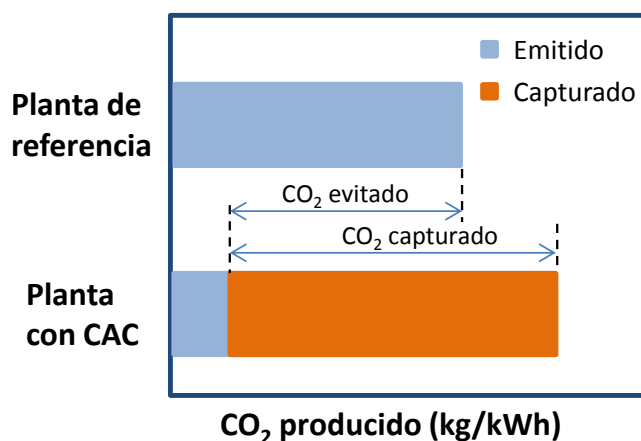


Figura 1.9. CO₂ evitado y CO₂ capturado (IPCC, 2005).

1.3.1 Métodos de almacenamiento de CO₂.

El CO₂ capturado se puede emplear como materia prima para la obtención de productos que contengan carbono o emplearse como líquido o gas en la industria. Aunque estos usos industriales son un mercado maduro, no se espera que contribuyan en gran medida a la disminución de las emisiones de CO₂ porque no logran reducciones netas en el ciclo de vida de los productos. Es por ello que se ha planteado el almacenamiento de CO₂ como una de las soluciones para no emitir las enormes cantidades de CO₂ producido en grandes centrales térmicas o industriales.

Para optimizar el almacenamiento de CO₂ es conveniente que éste se encuentre en condiciones supercríticas con el fin de que ocupe el menor volumen posible. El punto crítico del CO₂ se alcanza a 73.2 bares y 31.1 °C.

A continuación se muestran los principales métodos de almacenamiento de CO₂:

- **El almacenamiento geológico de CO₂** se lleva a cabo en distintas formaciones geológicas, tales como *yacimientos de gas y petróleo, acuíferos salinos, capas de carbón profundas* y otros almacenes que todavía están en una fase poco avanzada de investigación, como masas salinas, minas abandonadas y formaciones basálticas.

La opción de almacenar el CO₂ en *yacimientos de gas o petróleo*, tanto agotados como en fase de agotamiento, es la primera opción que se plantea. Países como EE.UU. y Canadá llevan desde los años 70 inyectando alrededor de 32Mt/año en proyectos de recuperación mejorada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery, EOR*) llegando a incrementar la recuperación de crudo entre un 4 y un 12%. El almacenamiento en yacimientos de gas mediante procesos de recuperación de gas (*Enhanced Gas Recovery, EGR*) se encuentra mucho menos desarrollado. Se estima que su capacidad de almacenamiento de CO₂ está comprendida entre 675 y 900 Gt de CO₂, convirtiéndose en una opción muy prometedora.

Tabla 1.2. Proyectos en activo de almacenamiento geológico EOR. Fuente: Global Institute CCS.

Nombre del proyecto	País	Tipo Captura	Fecha inicio
Air Products Steam Methane Reformer EOR Project	EE.UU.	Separación Industrial	2013
Coffeyville Gasification Plant	EE.UU.	Separación industrial	2013
Enid Fertilizer CO2-EOR Project	EE.UU.	Separación industrial	1982
Val Verde Natural Gas Plants	EE.UU.	Pre-combustion	1972
Great Plains Synfuel Plant and Weyburn-Midale Project	Canadá	Pre-combustion	2000
Shute Creek Gas Processing Facility	EE.UU.	Pre-combustion	2004
Century Plant	EE.UU.	Pre-combustion	2010
Lost Cabin Gas Plant	EE.UU.	Pre-combustion	2013
Petrobras Lula Oil Field CCS Project	Sudamérica	Pre-combustion	2013
Boundary Dam Integrated Carbon Capture and Sequestration Demostration Project	EE.UU.	Post-combustión	2014

En la actualidad, están planteados 32 proyectos de almacenamiento en yacimientos de gas o petróleo a nivel mundial (EEUU, Canadá, China, Oriente Medio, Europa, Sudamérica, Australia, Nueva Zelanda). En la Tabla 1.2. se muestran los diez que se encuentran actualmente en estado activo, siendo el yacimiento de Weyburn (iniciado en el año 2000) el mayor proyecto piloto de EOR con captura y almacenamiento de CO₂, capaz de albergar unas 20 Mt de CO₂.

Otra opción muy extendida para llevar a cabo el almacenamiento geológico de CO₂ es en *acuíferos salinos*. Esta técnica pretende reproducir las condiciones en las que se encuentran almacenados los hidrocarburos en la naturaleza. Las formaciones profundas de agua salada están constituidas por rocas porosas y permeables que se encuentran aisladas y a profundidades mayores que las formaciones de agua dulce por lo que no se aprovechan como recurso hídrico

El almacenamiento en acuífero salino es el que presenta mayor capacidad, abarcando entre 1000 y 10000 Gt de CO₂. El proyecto Sleipner, en el mar del Norte, fue el primer proyecto dedicado al almacenamiento geológico de CO₂ en una formación salina (Chadwick y cols., 2006). En la actualidad existen ocho proyectos dedicados a este método, tres de los cuales se encuentran a escala comercial, dos en Europa (Sleipner y Snohvit) y uno en Australia (Gorgon). En la Tabla 1.3 se encuentran resumidas sus principales características.

Tabla 1.3. Proyectos de almacenamiento en acuíferos salinos. Fuente: PTECO2 almacenamiento de CO₂, tecnologías, oportunidades y expectativas.

Nombre del Proyecto	País	Escala	Estatus	Fecha inicio	Capacidad total
Frío	EE.UU.	Piloto	Finalizado	2004-6	3000 t
Otway	Australia	Piloto	Existente	2007	0.1 Mt
Ketzin	Alemania	Demostración	Existente	2007	0.06 Mt
Mínami-Nagaoka	Japón	Demostración	Finalizado	2002	0.01 Mt
Teapot Dome	EE.UU.	Demostración	Existente	2006	0.01 Mt
Sleipner	Noruega	Comercial	Existente	1996	20 Mt planeado
Snohvit	Noruega	Comercial	Existente	2007-8	-
Gorgon	Australia	Comercial	Existente	2009-11	-

Otro emplazamiento geológico posible para almacenar el CO₂ es en *capas de carbón profundas*. Durante el proceso de carbonización se liberan distintos gases como metano, CO₂, nitrógeno, etc, que pueden quedar retenidos en el carbón, haciendo que éste se comporte como un almacén de gas, principalmente de metano. Por tanto, de manera análoga al método EOR, en muchos países se intenta aprovechar el metano que contiene el carbón utilizando CO₂ para mejorar su extracción. Esta técnica, denominada *Enhanced Coal Bed Methane* (ECBM), consiste principalmente en inyectar el CO₂ en una capa de carbón con el objetivo de que el metano contenido en su sistema poroso sea expulsado y reemplazado por el CO₂ quedando de esta manera el CO₂ retenido en él.

Actualmente, a nivel europeo existen dos proyectos financiados por *Research Fund for Coal and Steel* (RFCS): el proyecto COALSWAD, enfocado en el estudio de las capacidades de almacenamiento de CO₂ en carbones de diferente rango procedentes de Alemania, Republica Checa y España, y el proyecto CARBOLAB, en el que se pretende realizar un ensayo a escala reducida de la tecnología ECBM en una capa de carbón del Pozo Montscaro, Asturias (propiedad de HUNOSA). Sin embargo, no existen proyectos a escala comercial.

- **El almacenamiento oceánico** puede realizarse de dos maneras; bien sea por la liberación directa y disolución del CO₂ en las columnas de agua del océano a más de 1000 m de profundidad, mediante gasoductos fijos o por buques en desplazamiento; o bien mediante el depósito de CO₂ por medio de un gasoducto fijo o una plataforma marina sobre el piso marino a más de 3000 m de profundidad, donde la densidad del CO₂ es mayor que la del agua y formaría un lago, retrasando de esta forma su disolución (IPCC, 2007). Este almacenamiento presenta una gran capacidad para albergar CO₂ (2000- 12000 Gt de CO₂); sin embargo, se encuentra **descartado** debido al gran impacto ambiental que generaría. Se ha detectado que este tipo de almacenamiento puede producir un aumento de la acidez, afectando a los ciclos vitales de los organismos marinos (IPCC, 2007).

- Otro método de almacenamiento menos desarrollado es la **fijación del CO₂ en carbonatos inorgánicos**. Este proceso se lleva a cabo mediante la reacción con silicatos naturales básicos o materiales de desecho para formar carbonatos más estables. La

reacción R1.1 presenta la reacción generalizada de la carbonatación mineral y las reacciones R1.2 y R1.3 presentan las reacciones para la serpentina y la olivina respectivamente (Goldberg, 2001).



Los costos de este método son más altos que los anteriores y la reacción natural es sumamente lenta y ha de ser mejorada mediante el tratamiento previo de los minerales, lo 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 viable para el almacenamiento de CO_2 (IPCC, 2007).

1.3.2 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 llamados 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 en gasoductos, el CO_2 gaseoso se comprime a 8 MPa a temperatura ambiente para licuarlo y 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°C) y transportar utilizando los mismos buques, ya que las propiedades físico-químicas del CO_2 licuado son similares a las del GLP.

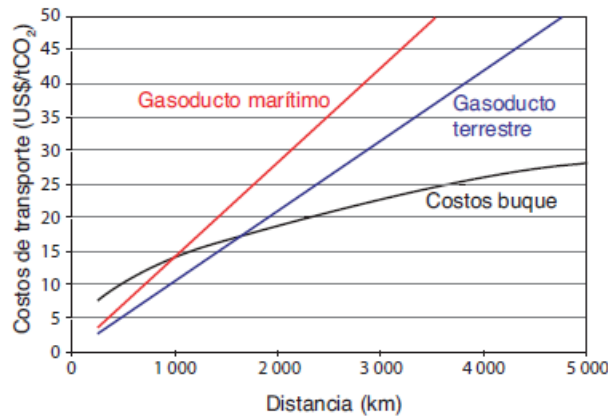


Figura 1.10. Costes por tonelada de CO₂ transportado en relación con la distancia para diferentes medios (IPCC, 2005).

Tabla 1.4. Principales instalaciones referentes al transporte de CO₂. Fuente: PTECO2: Transporte de CO₂ 2013).

Nombre Ceoducto	Operador	Longitud (km)	Diámetro (pulgadas)	Capacidad (Mt/año)	País
NEJD	Denbury Resources	295	20		EE.UU.
Cortez	Kinder Morgan	808	30	19.3	EE.UU.
Bravo	BP	350	20	7.3	EE.UU.
Transpetco Bravo	Transpetco	193	123/4	3.3	EE.UU.
Sheep Mountain 1	BP	296	20	6.3	EE.UU.
Sheep Mountain 2	BP	360	24	9.2	EE.UU.
Central Basin	Kinder Morgan	-	26 y 16	11.5	EE.UU.
Este	Exxon Mobil	191	12 y 14	4.8	EE.UU.
West Texas	Trinity	204	8 a 10	1.9	EE.UU.
SACROC		354	16	4.2	EE.UU.
Weyburn	Dakota Gasification Company	330	12 a 14	4.6	EE.UU.
Canyou Reef Carriers	Kinder Morgan	225	16	4.6	EE.UU.
Bati Raman	Turkish Petroleum	90		1.1	Turquía
Snovit	StatoilHydro	153	8	0.7	Noruega

En la Figura 1.10. se muestran los costes estimados del transporte de CO₂ 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.

La mayor parte de los estudios relacionados con el transporte de CO₂ por gasoducto se están realizando en EE UU y éstos se centran principalmente en el transporte del CO₂ para usarlo en mejorar los procesos EOR. En la Tabla 1.4 se muestran las instalaciones y características más importantes que existen en relación al transporte de CO₂.

Tabla 1.5. Composiciones de gases propuestas por el estudio Dynamis para el transporte de CO₂ por gasoducto.

	H ₂ O (ppm)	H ₂ S (ppm)	CO (ppm)	O ₂ (%)*	CH ₄ (%)**	N ₂ (%)	Ar (%)	H ₂ (%)	SO _x (ppm)	NO _x (ppm)	CO ₂ (%)
DYNAMIS	500	200	2000	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	100	100	> 95.5

* EOR: 100-1000 ppm

** EOR < 2%

Otro aspecto importante a tener en cuenta para el transporte del CO₂ es su pureza. Actualmente no existe ninguna legislación respecto a la pureza necesaria para el transporte pero, a medida que se van obteniendo resultados de los estudios, cada vez va adquiriendo más consistencia el que la composición más probable a utilizar en el transporte de CO₂ sea la propuesta por el estudio Dynamis que se recoge en la Tabla 1.5 (PTECO2: Transporte de CO₂. Estado del arte, alternativas y retos. 2013).

1.3.3 Tecnologías de Captura de CO₂.

En la combustión convencional se utiliza aire como comburente, el cual contiene aproximadamente un 21% de oxígeno y 79% de nitrógeno, y por tanto se produce una corriente de gases de combustión con un contenido muy bajo de CO₂ (3 - 15 % en volumen). Si bien esta corriente se puede transportar y almacenar, los costos de la energía necesaria para su compresión, la capacidad de almacenamiento necesaria y otros gastos relacionados hacen que este método sea poco práctico, muy costoso. Las tecnologías de captura de CO₂ tienen como objetivo obtener corrientes concentradas de CO₂ que permitan su compresión, transporte y almacenamiento de forma más económica y segura. En lo referente al sector de generación de electricidad y calor existen diferentes tecnologías de captura de CO₂ de acuerdo al momento en que se

realiza la captura (IPCC 2005): **post-combustión, pre-combustión y oxicomcombustión**, siendo esta última tecnología donde se enmarca este trabajo.

La Figura 1.11. muestra de manera esquemática los distintos métodos de captura de CO₂.

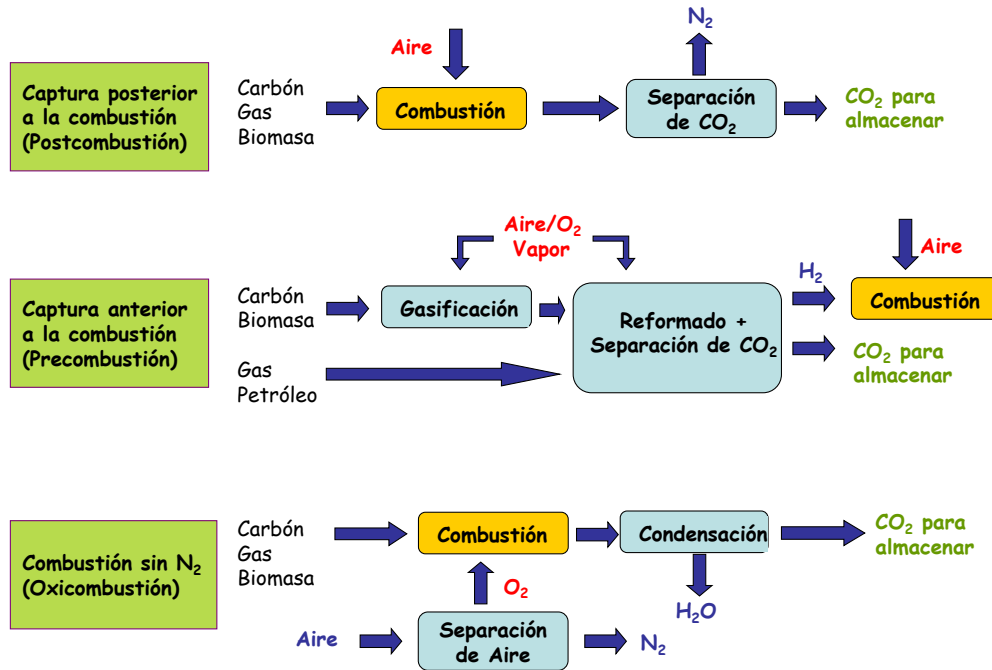


Figura 1.11. Tecnologías de captura de CO₂ en procesos de producción de electricidad o calor.

La tecnología **de captura de CO₂ en post-combustión (IPCC, 2005)** consiste en separar el CO₂ que se encuentra diluido en una corriente de gases de combustión (principalmente N₂) mediante el uso de diferentes métodos. El proceso de absorción de CO₂ en columnas de absorción química es hasta ahora el método más desarrollado dentro de la captura post combustión. Consiste en utilizar un solvente orgánico, normalmente aminas como la Metil-Etanol Amina (MEA) (Davison, 2007), que se rocía en contracorriente a los gases de combustión para capturar el CO₂. Este proceso de absorción depende del gradiente de concentración de CO₂ entre el gas a tratar y la amina, por lo que para obtener en algunos casos altos rendimientos es necesario aumentar la altura de la columna, lo que encarece los costes de inversión.

Un factor limitante del proceso con aminas es que éstas se degradan en presencia de SO₂ (Uyanga e Idem, 2007), por lo que es muy importante realizar un tratamiento

previo de purificación de la corriente de gases, especialmente si el gas a tratar procede de la combustión de carbón. Otra debilidad que presenta esta técnica es la alta demanda energética necesaria para regenerar el sorbente. No obstante, existe un consenso en que la captura de CO₂ post-combustión por vía húmeda podría ser una alternativa viable y escalable a centrales térmicas.

La Figura 1.12. muestra un esquema general del proceso.

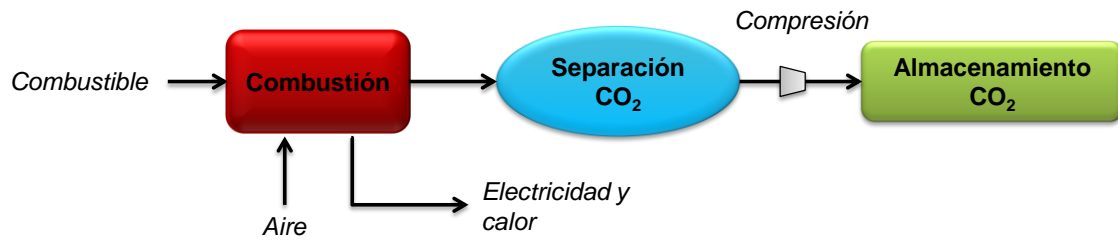
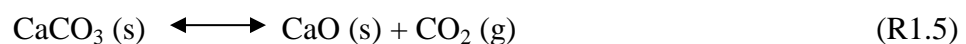
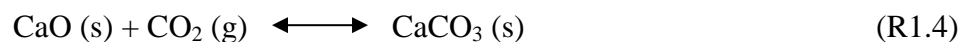


Figura 1.12. Esquema general del proceso de captura de post-combustión.

Además de la absorción química, existen otros procesos menos desarrollados, que están actualmente en fase de estudio o demostración, como los procesos avanzados de absorción (estudio de nuevos absorbentes, nuevos diseños de columnas de absorción...), los ciclos carbonatación/calcinación, las membranas y la adsorción.

En España, desde el 2009, ENDESA opera una planta piloto, construida y diseñada dentro del proyecto nacional CENIT CO₂, en la central térmica de Compostilla, capaz de tratar 800 m³N/h de gas. En ella se han realizado pruebas experimentales, 2500 h de operación, utilizando *tanto MEA como otros absorbentes más avanzados*.

También se han planteado las reacciones de *carbonatación del óxido de calcio y su inversa*, R1.4 y R1.5, como una opción para separar el CO₂ de humos de combustión a alta temperatura.



La reacción de calcinación (R1.5), reacción inversa a la carbonatación y que es la regeneración del absorbente, se lleva a cabo en el calcinador a temperaturas próximas a

900 °C, donde se obtiene una corriente prácticamente pura de CO₂. Para que el sistema funcione en continuo, debe suministrarse constantemente una cantidad de absorbente fresco para contrarrestar la pérdida de capacidad de absorción del absorbente debido a su desactivación. Además, debe quemarse en el calcinador una parte del combustible en condiciones de oxidación para producir la energía necesaria para la calcinación, ya que es una reacción endotérmica. En la actualidad, para validar esta tecnología, existe una planta piloto de 1.7 MW_t ubicada en la planta de 50 MW_e de Lecho Fluidizado Circulante (LFC) de La Pereda (Oviedo) (Arias y cols., 2013; Sánchez-Biezma y cols., 2013).

La captura de CO₂ postcombustión con *membranas* (Merkel y cols., 2010; Yave y cols., 2010) se encuentra todavía en fase preliminar. Se pretende utilizar membranas poliméricas para llevar a cabo una permeación selectiva del CO₂. En este proceso es necesario que el gas se encuentre a presión para poder realizar la separación de manera eficaz, por lo que es menos atractiva para los procesos en los que se trabaja a presión atmosférica.

Finalmente, los *procesos de adsorción* (basados en ciclos de saturación y regeneración del adsorbente) se centran en el uso de materiales como zeolitas, carbones activos, etc. para separar el CO₂. En EEUU se han llevado a cabo ensayos en una planta piloto de 1kW_e de Lecho Fluidizado (LF) utilizando carbón activo impregnado con aminas y a corto plazo está previsto realizar pruebas en otra planta piloto de mayor tamaño 1 MW_e ubicada en Alabama.

Como se ha comentado, los gases de salida de los procesos de combustión tienen bajas concentraciones de CO₂, lo que implica tratar grandes volúmenes de gas, equipos de gran tamaño y mayores costes para la captura de CO₂. Estos costes pueden reducirse realizando **la captura del CO₂ antes de la combustión** (pre-combustión). En estos procesos se realiza una etapa inicial de producción de gas de síntesis (CO+H₂), bien por gasificación del combustible sólido o bien por reformado del combustible gaseoso. Posteriormente se modifica la composición del gas de síntesis por medio de la reacción “water gas shift” con adición de vapor y finalmente se separa el CO₂ de la mezcla CO₂/H₂. Estos procesos permiten producir H₂ o generar energía a través de su

combustión sin emisiones de CO₂. La Figura 1.13. muestra el esquema general del proceso de captura de pre-combustión.

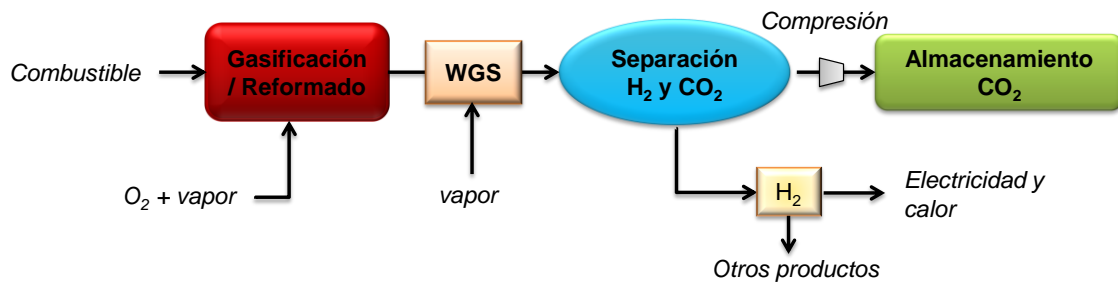


Figura 1.13. Esquema general del proceso de captura de pre-combustión.

Existen varios métodos para separar el CO₂ del H₂ entre los que destacan (IPCC, 2005):

- *Absorción química* por medio de aminas como MDEA (Metil DiEtanol Amina). Esta técnica no realiza una separación selectiva del CO₂ por lo que el resto de gases ácidos como el H₂S también se separan junto con el CO₂. El proceso es muy similar al usado en post-combustión.
- *Absorción física* mediante disolventes con alta afinidad hacia gases ácidos como CO₂, H₂S, etc. El proceso se lleva a cabo a presión y para regenerar el disolvente es necesario disminuir la presión ocasionando un elevado coste energético. Los dos principales procesos físicos disponibles a nivel comercial son el Selexol™ y el Rectisol®.
- *Adsorción*. Es una técnica que, a pesar de ser la más desarrollada para la separación de H₂, no es selectiva para la captura de CO₂ por lo que se hace necesario realizar una etapa de separación de CO₂ antes de la separación de H₂. En los procesos industriales el método de adsorción más extendido es el Pressure Swing Adsorption (PSA) basado en cambios de presión de los procesos de adsorción-regeneración.
- *Membranas*. El tipo de membrana a escoger es una elección compleja que depende de la aplicación. Las propiedades más importantes a tener en cuenta para realizar la separación del CO₂ son la selectividad y la velocidad de permeación.

En España, ELCOGAS cuenta con una planta piloto de captura de CO₂ y producción de H₂ (García y Coca, 2011) a partir de la gasificación de carbón y residuo de petróleo diseñada dentro del proyecto nacional PSE-CO₂. El proceso consiste en una unidad shift para transformar el CO en CO₂, una unidad de separación de CO₂ mediante absorción con aminas y una unidad de purificación de H₂ (PSA) obteniendo una pureza de H₂ en torno al 99.9%.

No obstante, están emergiendo nuevas tecnologías en pre-combustión como la reacción mejorada con adsorción (SER), reactores de membrana (WGSMR), conversión a hidrógeno y carbono (craqueo térmico del metano) y tecnologías basadas en óxidos de calcio que se prevén muy prometedoras.

Los sistemas de oxicombustión o combustión sin N₂ utilizan oxígeno en lugar de aire para la combustión del combustible primario con el objetivo final de producir un gas de salida tras la combustión compuesto principalmente por vapor de agua y CO₂ (Wall y cols., 2009; Scheffknecht y cols., 2011, Toftegaard y cols., 2010). El vapor de agua se separa del CO₂ simplemente por condensación, obteniéndose un gas de combustión con altas concentraciones de CO₂ (superior al 90 % en volumen). En la Figura 1.14 se ha representado el esquema general del proceso de oxicombustión.

En la oxicombustión se utiliza para oxidar el combustible la combinación de una corriente de alimentación de oxígeno de alta pureza (>95%) y de otra de gas de salida recirculado con el objetivo de controlar la temperatura de la caldera (Markewitz, 2012; Bolea y cols., 2012). Así, al realizar la combustión con una mezcla O₂/CO₂ la temperatura de la caldera se sitúa a niveles adecuados para los materiales normalmente utilizados en la construcción de las calderas. A medida que se desarrollen materiales que soporten mayores temperaturas, la mezcla O₂/CO₂ podrá ser más rica en oxígeno.

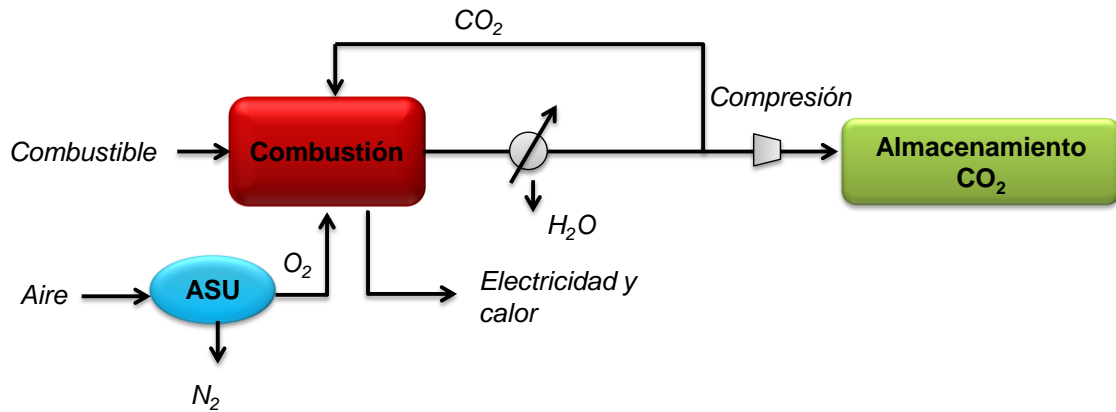


Figura 1.14. Esquema general del proceso de oxidación.

Dentro de la tecnología de combustión sin N₂ se encuentra la tecnología con transportadores sólidos de oxígeno, *Chemical Looping Combustion* (CLC) (Hossain y de Lasa, 2008; Fang y cols., 2009; Lyngfelt, 2011; Adánez y cols., 2012). A diferencia de los procesos típicos de oxidación, en los procesos CLC no se necesita realizar una separación previa del O₂ procedente del aire, ya que el oxígeno del aire se transfiere directamente al combustible por medio de un transportador sólido de oxígeno (TO) en forma de óxido metálico, sin poner en contacto el combustible con el nitrógeno del aire. En el proceso se utilizan dos reactores interconectados, tal como se muestra en la Figura 1.15. En el reactor de reducción el óxido metálico (Me_xO_y) se reduce a metal o a una de sus formas reducidas (Me_xO_{y-1}) por reacción con el combustible (C_nH_{2m}). Al oxidarse el combustible se produce CO₂ y vapor de agua fácilmente separable por condensación, quedando así una corriente de CO₂ lista para su transporte y almacenamiento. En el reactor de oxidación el TO reducido se regenera oxidándose con aire, obteniéndose a la salida una corriente de aire concentrada en N₂ en la que no existe CO₂. La cantidad total de calor generada en los dos reactores del proceso CLC es la misma que en un proceso de combustión convencional. Al no haber pérdida de energía en la separación del CO₂ ni ser necesaria la producción de oxígeno, la tecnología CLC no presenta penalización energética sobre los costes por estos conceptos y su eficiencia energética es una de las mayores en comparación con otros métodos de captura de CO₂.

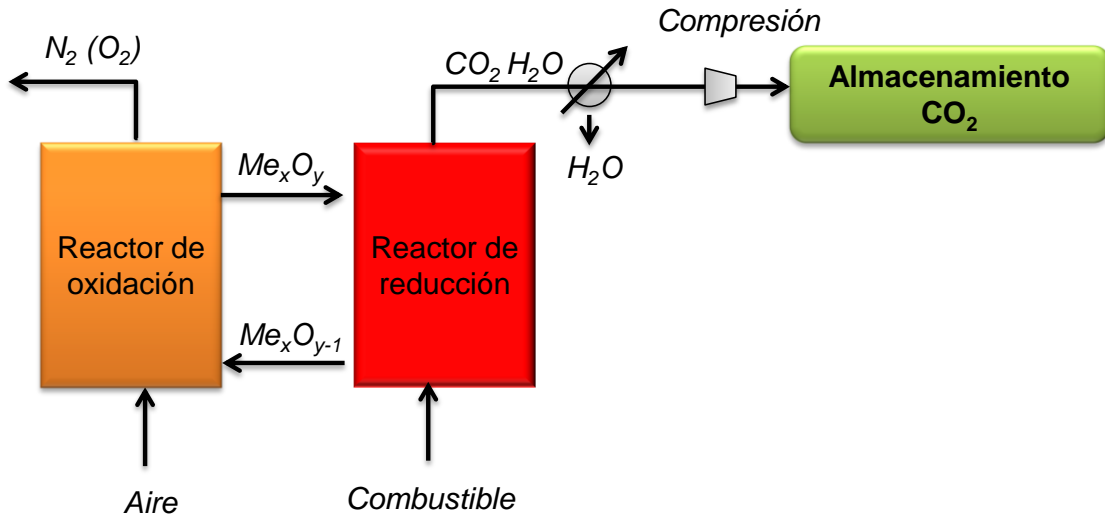


Figura 1.15. Esquema del proceso de Chemical Looping Combustion.

1.4 Características del proceso de Oxidación.

El proceso de oxidación se considera una tecnología de captura de CO_2 de relativamente fácil implantación y competitiva, puesto que ya se dispone de un método para la obtención de oxígeno a gran escala y conceptualmente el proceso es similar al de las grandes centrales térmicas de combustión de carbón con aire, ya que tienen el mismo ciclo de vapor y similares equipos de potencia. Además, la oxidación posee ciertas ventajas frente a la combustión convencional con aire:

- Existe una reducción muy importante del volumen del gas a tratar en procesos de separación y purificación y por tanto una disminución de los costos.
- Reducción de emisiones de SO_x y NO_x .
- Mejora de la transferencia de calor, debido principalmente al aumento de la temperatura de operación.
- Posibilidad de aumentar las eficacias energéticas con materiales que soporten altas temperaturas

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

- Alto coste energético (6-12 puntos del rendimiento energético) y económico de la unidad de separación de aire.

- Dudas sobre su aplicación a plantas actuales, debido a la intrusión de aire dentro del sistema de combustión y a los cambios en las zonas de transferencia de calor.
- Aumento de inquemados.
- Degradación de zonas de radiación por corrosión.
- Necesidad de recircular parte de los gases de salida del reactor para controlar la temperatura de la caldera.

El proceso de oxidación con captura de CO₂ tal y como muestra la Figura 1.16, se divide en tres grandes bloques: la unidad de separación de aire (*Air Separation Unit*, ASU), la caldera en donde se lleva a cabo la combustión del combustible y la unidad de purificación criogénica de la corriente de gases (*Cryogenic Purification Unit*, CPU).

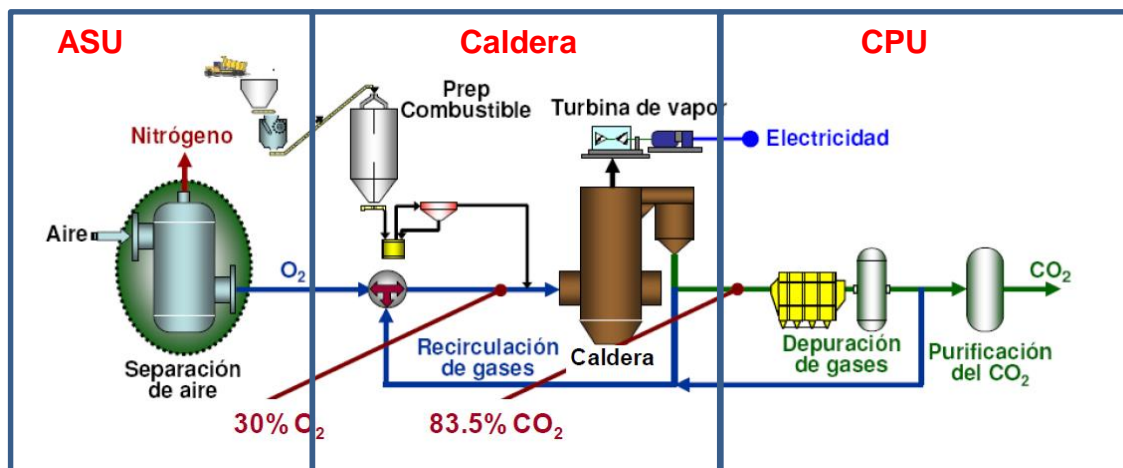


Figura 1.16. Esquema general del proceso de oxidación con captura de CO₂.

En primer lugar, para llevar a cabo el proceso de oxidación es importante obtener una corriente lo más pura posible de O₂. Este proceso de obtención de O₂ está siendo objeto de estudio debido a su alto coste energético (Kather y Klostermann, 2011). En la actualidad existen tres tipos de *técnicas* (White, 2013): destilación criogénica, absorción y membranas de transporte iónico.

La técnica que hasta el momento se plantea para la producción de O₂ en grandes plantas de generación de energía es **la destilación criogénica**. Esta alternativa es considerada como la más flexible, pudiéndose obtener hasta 5000 toneladas diarias de oxígeno líquido de alta pureza.

Además de la destilación criogénica, existen otras dos técnicas de producción a menor escala: **absorción**, con una producción de hasta 200 toneladas diarias de oxígeno con una pureza limitada ($\approx 93\%$), bien a presión (PSA) o bien a vacío (VSA), y las **membranas de transporte iónico**, capaces de producir alrededor de 100 toneladas diarias de oxígeno.

Una vez producido el oxígeno, éste se introduce en la caldera junto con una corriente de gas recirculado para llevar a cabo el proceso de oxicomustión del combustible. Para ello, existen dos tipos de calderas: *las calderas de carbón pulverizado* (CP) y *las calderas de lecho fluidizado circulante* (LFC). Las principales diferencias entre ambas tecnologías son:

- La tecnología de las calderas de CP está más extendida a nivel comercial.
- La potencia máxima de los grupos comerciales es mayor en las instalaciones con calderas de CP.
- La caldera de LFC permite una mayor flexibilidad de combustibles.
- Las calderas de LFC operan a menor temperatura por lo que se reduce la formación de NO_x . Además es posible la reducción de los mismos en la propia caldera.
- Las calderas de LFC permiten una reducción de SO_2 en la propia caldera gracias a la incorporación de caliza en el lecho.
- Los costes de mantenimiento son mayores en una caldera de LFC.

Finalmente, tras la oxicomustión llevada a cabo en la caldera, los gases de salida pasan a través de una unidad de purificación para eliminar gases contaminantes, como NO_x , SO_x , Hg, etc, obteniéndose una corriente de CO_2 muy concentrada para su posterior transporte y almacenamiento.

1.4.1 Tecnologías de Oxidación en LFC.

Como se ha comentado, los sistemas de oxidación pueden ser interesantes debido a que no hay obstáculos evidentes para llevar a cabo su implantación a nivel industrial. Este tipo de oxidación se ha estado investigando principalmente en calderas de carbón pulverizado (Stanger y cols., 2011, Wall y cols., 2013, Tan y cols., 2006), las cuales son ampliamente utilizadas para la obtención de energía por oxidación convencional con aire. Sin embargo, se piensa que trabajar con un LFC utilizando O_2 en lugar de aire puede ser una gran alternativa para las plantas energéticas basadas en la oxidación del carbón (Anthony y cols., 2013a), debido a que la **recirculación de sólidos**, mediante el enfriamiento de los sólidos antes de regresar al lecho, puede ser utilizada **para controlar la temperatura** de la oxidación de una manera más eficaz. Esto podría llevar a utilizar mayores concentraciones de O_2 en la alimentación y por tanto una reducción importante del gas de recirculación, reduciéndose inversiones y costes de operación.

La oxidación en LFC se caracteriza por ser una tecnología simple y de fácil operación, siendo útil para una **gran variedad de combustibles**. Las condiciones de operación son similares a los procesos convencionales de oxidación, respecto a temperatura y transferencia de calor. El flujo de calor a través de las paredes de agua de la caldera está bien distribuido, eliminando los riesgos para los puntos en donde existe una alta intensidad de radiación en el área de quemado, como en el caso de caldera de carbón pulverizado. Gracias a su menor temperatura de oxidación se consiguen **reducir considerablemente la cantidad de NO_x** emitido a la atmósfera, se puede realizar el proceso de **desulfuración in-situ** introduciendo sorbentes cálcicos, calizas o dolomitas, directamente en la caldera y, además, debido a que el tiempo de residencia de las partículas de carbón en el sistema es elevado, se pueden llegar a obtener **altas eficacias de oxidación**. En definitiva, por la simplicidad del diseño y su versatilidad en combustibles hacen que esta tecnología sea muy competitiva desde el punto de vista económico.

La oxidación en LFC quemando con aire ya ha sido demostrada a nivel industrial. La Figura 1.17 muestra la evolución de la tecnología de los LFC durante los últimos 30 años operando en condiciones de oxidación convencional con aire. Recientemente

países como Italia, China y Polonia han apostado por esta tecnología como fuente de producción de energía. Las plantas de LFC de Sulcis (Italia) de 340 MW_e y Baima (China) de 300 MW_e son dos de las instalaciones más grandes del mundo cuya puesta en marcha se llevó a cabo en los años 2005 y 2006 respectivamente. Ambas instalaciones fueron equipadas con tecnología Alstom, alcanzando importantes objetivos como la flexibilidad en la alimentación de combustible y la integración y eficacia de los sistemas de limpieza de gases de combustión (de-NO_x, de-SO_x, etc)

La planta de LFC más reciente es la planta de Lagisza, ubicada en Polonia, cuya puesta en marcha fue en el año 2008. Además de ser la más grande, con una potencia de 460 MW_e, se ha convertido en un gran avance para la producción de energía eléctrica, debido a que su generador de vapor pertenece a las tecnologías más avanzadas del mundo, representando la culminación de más de 30 años de desarrollo de la tecnología por Foster Wheeler. Es la primera planta de LFC en el mundo que cuenta con la tecnología de vapor supercrítico de alta eficiencia. A su vez, la planta está equipada con otras características de diseño avanzado, como los calentadores INTREX™ y la recuperación de calor de los gases de combustión a baja temperatura, mejorando su fiabilidad, flexibilidad operativa y su eficiencia.

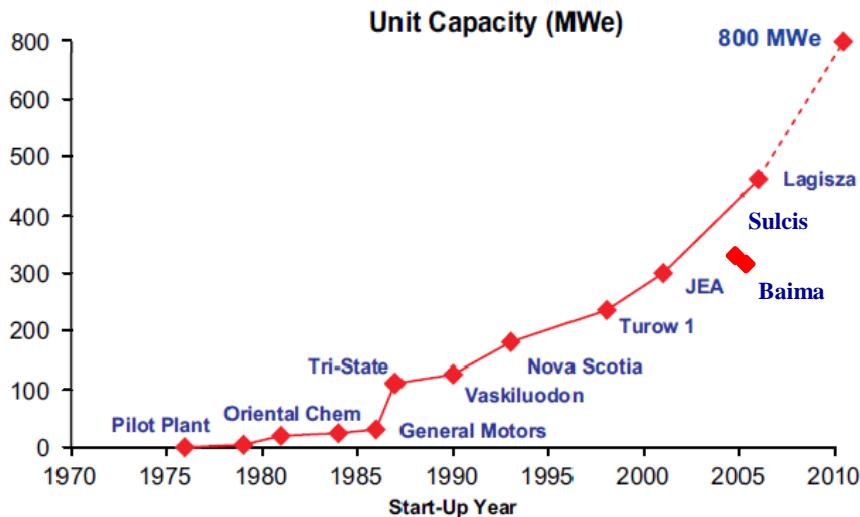


Figura 1.17. Evolución de la tecnología en LFC. Fuente: 3rd Oxyfuel Combustion Conference. (Anthony, 2013b)

No obstante, para operar en condiciones de oxidación en LFC, y con el fin de conseguir buenos resultados, todavía es necesario seguir trabajando para obtener un buen diseño de la caldera. Una reducción de la energía necesaria para la producción de oxígeno y la separación del CO₂ producido son también muy importantes para mejorar la eficiencia de la planta.

La Figura 1.18 muestra el esquema del proceso de oxidación en lecho fluidizado circulante.

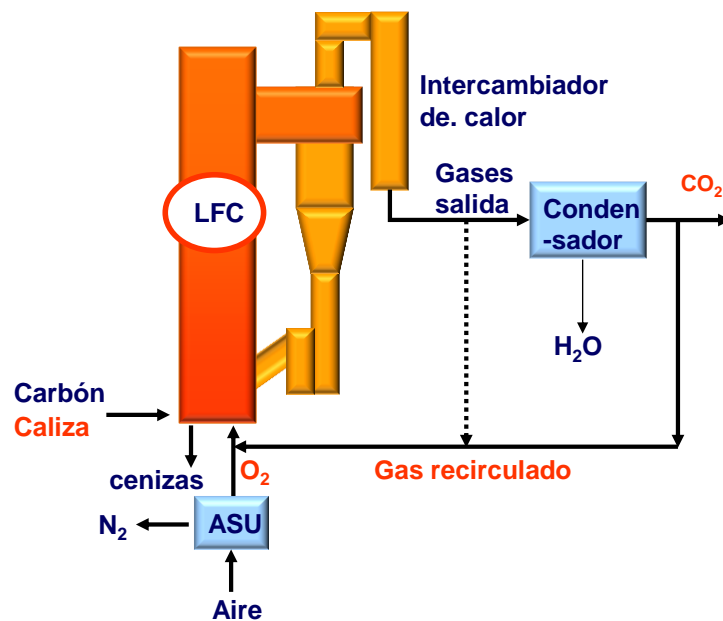


Figura 1.18. Esquema del proceso de oxidación en LFC.

1.5 Estado del arte de la Tecnología de Oxidación.

Como se ha comentado anteriormente la tecnología de oxidación se plantea como una tecnología de captura de CO₂ muy prometedora. Con el objetivo de llegar a producir energía eléctrica de manera comercial es necesario realizar un estudio detallado del proceso pasando por los diferentes niveles de escalado, desde la escala a nivel de laboratorio hasta niveles de planta piloto o semi-industriales. Con el fin de aclarar el estado del arte en el que se encuentra actualmente esta tecnología, a continuación se muestra un breve resumen de las diferentes labores de investigación y proyectos planteados hasta el momento.

1.5.1 Plantas piloto menores de 10 MW_t.

El primer paso para validar la tecnología de oxidación utilizando lechos fluidizados circulantes es realizar experimentos en reactores a escala de laboratorio. Varios centros de investigación de reconocido prestigio han analizado la influencia de las diferentes variables de operación sobre el proceso de oxidación. Entre ellos, destacan los grupos mostrados en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6. Plantas piloto menores de 10 MW_t.

Centro de investigación	País	Tipo Caldera	Potencia	Combustible
CIRCE	España	LFB	95 kW _t	Carbón
Universidad Sureste de Nanjing	China	LFC	50 kW _t	Carbón
Universidad Politécnica de Czestochowa	Polonia	LFC	0.1 MW _t	Carbón
Canmet Energy	Canadá	LFC	0.1 MW _t	Carbón
Canmet Energy	Canadá	LFC	0.8 MW _t	Carbón
Universidad de Lappeeranta, VTT y Foster Wheeler.	Finlandia	LFC	0.1 MW _t	Carbón
Alstom	--	LFC	3 MW _t	Carbón
Metso Power	Suecia	LFC	4 MW _t	Carbón

CIRCE, España.

El grupo de investigación del Centro de Investigación de Recursos y Consumos Energéticos, CIRCE, perteneciente a la Universidad de Zaragoza, España, ha diseñado, construido y operado un combustor de LF burbujeante de 95 kW_t con la posibilidad de realizar la recirculación de gases de salida hacia la entrada de la caldera (Romeo y cols., 2011; Bolea y cols., 2012; Guedea y cols., 2013a, 2013b; Lupiañez y cols., 2013a, 2013b). Han analizado la influencia de diferentes variables de operación, como la concentración de O₂ alimentada al combustor, el tipo de carbón, etc., sobre el proceso de oxidación. Asimismo, han desarrollado un modelo global de simulación del combustor en el que se han incorporado otros submodelos, tales como de fluidodinámica, desvolatilización del carbón, fragmentación primaria, combustión de char y volátiles, fragmentación secundaria, transferencia de calor, elutriación de sólidos, captura de SO₂ mediante sorbentes cálcicos y emisiones de NO_x, capaz de validar

satisfactoriamente los resultados obtenidos durante la experimentación en la planta de LFB de 95 kW_t.

Universidad Sureste de Nanjing, China.

El grupo de investigación del Instituto de investigación de ingeniería térmica de la Universidad Sureste de Nanjing, China, (Duan y cols., 2011a, 2011b) ha llevado a cabo experimentos de oxidación utilizando dos tipos de carbones (carbón bituminoso y antracita) en una planta piloto de LFC de 50 kW_t con la posibilidad de recircular los gases de combustión a la entrada de la caldera. La investigación se basó en estudiar cómo afectaban el uso de diferentes atmósferas de reacción (incluyendo aire) y la etapa de inyección de oxígeno secundario en el proceso de la oxidación. Para ello compararon perfiles de temperatura en el lecho, eficacia de combustión, emisiones de gases contaminantes como NO y capacidad de desulfuración mediante la adición de sorbentes cálcicos.

Universidad Politécnica de Czestochowa, Polonia.

El grupo de investigación de la Universidad Politécnica de Czestochowa (Krzywanski y col. 2010a, 2010b, 2011; Czakiert y cols., 2006, 2010), junto con otras entidades como Foster Wheeler, han realizado un estudio exhaustivo sobre la tecnología de la oxidación. Para ello, han realizado experimentos en un LFC de 0.1 MW_t analizando las emisiones de los diferentes gases contaminantes, como NO_x, SO₂ y CO, para diferentes porcentajes de exceso de oxígeno en la alimentación y atmósferas de reacción (aire y O₂/CO₂) y han desarrollado un modelo capaz de predecir los resultados experimentales obtenidos en el proceso.

Canmet Energy, Canadá.

El grupo de investigación perteneciente al Centro de Recursos de Canadá, CANMET Energy, (Jia y col, 2007, 2010, 2012; Tan y cols., 2012) ha llevado a cabo el estudio del proceso de oxidación en dos plantas de LFC, una de 0.1 MW_t y otra de mayor tamaño de 0.8 MW_t. Fue de los primeros grupos de investigación en llevar a cabo la recirculación de gases propiamente dicha desde la salida del combustor hasta la entrada

de la caldera. Sus resultados apoyan fuertemente el desarrollo de esta tecnología, ya que han demostrado que presenta ventajas similares a la combustión convencional con aire. Los estudios se basaron en el análisis de las emisiones de los principales gases contaminantes, como SO₂, NO_x, etc., durante la combustión de diferentes carbones y coque de petróleo. En ambas instalaciones se observó una suave transición al pasar de condiciones de combustión convencional con aire a condiciones de oxicomcombustión.

Universidad de Lappeeranta, VTT y Foster Wheeler, Finlandia.

Estas tres entidades han colaborado conjuntamente en la validación de la tecnología de oxicomcombustión en la planta de Lagizsa, Polonia. Han desarrollado modelos de simulación 1D y 3D y han realizado experimentos en una planta piloto de LFC de 0.1 MW_t (Myöhänen y cols., 2009). A partir de la información obtenida experimentalmente y en las simulaciones, han llegado a la conclusión de que no sería necesario realizar grandes cambios ni en las estructuras de las calderas ya existentes ni en los materiales utilizados para su construcción, siempre y cuando la mezcla de oxígeno y de gas de salida recirculado haga que la temperatura en la caldera sea similar a la obtenida bajo condiciones de combustión con aire.

Alstom

Alstom ha validado el concepto de oxicomcombustión en una planta piloto de 3 MW_t (Silvestre y cols., 2008). Han concluido que esta tecnología se puede desarrollar fácilmente a partir del conocimiento existente en calderas de LFC convencionales, de modo que una planta de demostración de LFC a mayor escala podría desarrollarse a corto o medio plazo con un riesgo relativamente bajo. Destacan que la tecnología de oxicomcombustión también se puede implementar fácilmente adaptando plantas de energía existentes, siempre y cuando haya suficiente espacio disponible en el lugar para instalar el equipo adicional para la producción de oxígeno y para la posterior purificación y compresión de CO₂.

Metso Power, Suecia.

El grupo de investigación del departamento de energía y medio ambiente de la Universidad de Chalmers, Suecia, ha estudiado el efecto de las variables de operación, tanto en condiciones de combustión convencional con aire como en el proceso de oxidación, gracias a la elaboración de un modelo matemático y a los datos experimentales obtenidos durante la operación en un LFC de 4 MW_t de potencia (Varonen, 2011). La instalación utilizada ha sido una planta piloto ya existente modificada para operar en condiciones de oxidación. Los principales objetivos fueron la demostración del fácil manejo de la instalación en condiciones de oxidación, demostrar la viabilidad para avanzar hacia un mayor escalado y evaluar y analizar el efecto de las diferentes variables de operación sobre las emisiones de SO_x, NO_x y formación de inquemados.

1.5.2 Plantas piloto mayores de 10 MW_t.

La tecnología de oxidación se encuentra en un estado avanzado de investigación para las calderas de CP. Sin embargo, en oxidación, las calderas de LFC todavía continúan siendo objeto de estudio debido a que presentan un menor grado de madurez. A continuación se muestra una breve descripción de las cuatro instalaciones más importantes, recopiladas en la Tabla 1.7., que existen actualmente a nivel mundial en el sector de la oxidación, cuatro de ellas de CP y sólo una de LFC.

Tabla 1.7. Plantas piloto mayores de 10MW_t.

Instalación	Ubicación	Tipo Caldera	Potencia (MW)	Combustible
Vattenfall	Alemania	CP	30	Carbón
Callide	Australia	CP	30	Carbón
Lacq	Francia	CP	30	Gas Natural
CIUDEN	España	CP	20	Carbón
CIUDEN	España	LFC	30	Carbón

Vattenfall, Alemania.

Una planta piloto de CP de 30 MW_t se encuentra integrada en la central térmica de Schwarze Pumpe en Alemania (ver Figura 1.19). Comenzó su funcionamiento a

mediados del 2008 y estaba previsto que estuviera en funcionamiento durante al menos 10 años. Con un consumo de combustible máximo de 6 t/h, esta construcción se convirtió en un hito importante para el proyecto de Vattenfall cuyo fin es la validación de la tecnología de oxidación para su posterior escalado a una planta de demostración de 600 MW_t (Stromberg y cols., 2009, 2013; Burchhardt y Griebe, 2013; Vattenfall, 2008)

Además de la caldera con el reciclo de gases, la instalación también está equipada con otros componentes importantes del proceso, como la unidad de separación de aire y sistemas de limpieza de gases con precipitadores electrostáticos, desulfuración mediante vía húmeda y condensación de gases de salida. Su objetivo se centró en investigar y optimizar el proceso de oxidación con dos tipos de carbón, lignito y carbón bituminoso. Por lo tanto, para llevar a cabo la combustión de ambos tipos de carbón esta instalación en su conjunto presenta una gran flexibilidad en el sistema de alimentación de combustible, quemadores, horno, caldera y sistema de eliminación de materia particulada.

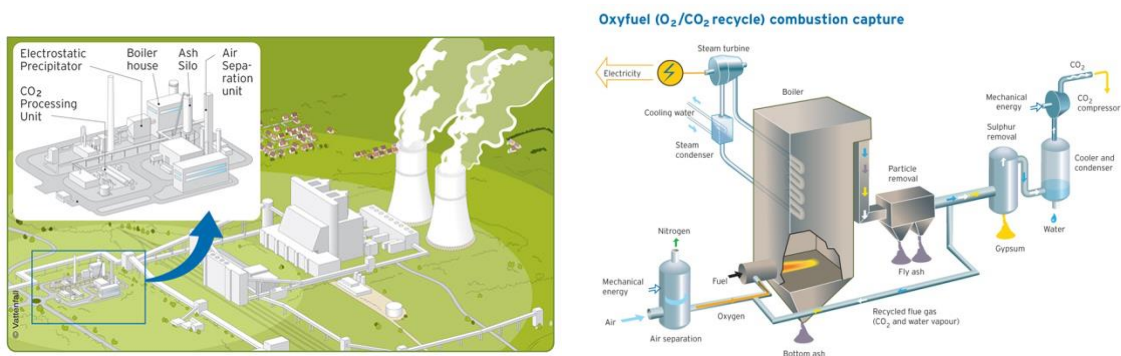


Figura 1.19. Esquema del proceso de oxidación en caldera de carbón pulverizado llevado a cabo en Vattenfall.

Tras el éxito de los resultados alcanzados durante la operación de esta planta piloto, el escalado a nivel de demostración de 600 MW_t junto con el transporte y el almacenamiento de CO₂ no han podido llevarse a cabo debido al revuelo mediático generado en Altmark, como consecuencia de la falta de información pública sobre la seguridad del confinamiento de CO₂, en este caso en pozos agotados de gas (Stromberg, 2013).

Callide, Australia.

La central eléctrica de Callide (Figura 1.20) (Spero y cols., 2013; Uchida y cols., 2013) se encuentra localizada en el estado de Queensland, Australia. En esta planta se integró una caldera de CP de 30 MW_e para el desarrollo del proceso de oxidcombustión. El estudio del proyecto comenzó en 2004 financiado por entidades privadas y organismos públicos de Japón y Australia, siendo en Marzo del 2012 la puesta en marcha de la instalación en modo de oxidcombustión. Callide Oxyfuel Project consta de tres etapas. La primera de ellas consistió en readaptar una caldera de carbón pulverizado ya existente para trabajar en condiciones de oxidcombustión y se instaló una unidad de separación de aire junto con una unidad de purificación de CO₂. Actualmente el proyecto se encuentra en esta primera fase en la que la planta se encuentra operando conectada a una red eléctrica comercial, siendo la primera en el mundo en comercializar con la energía generada durante el proceso de oxidcombustión.



Figura 1.20. Fotografía de la planta de oxidcombustión perteneciente al Callide Oxy-Fuel Project.

Durante la segunda etapa se espera que el CO₂ capturado en el proceso de oxidcombustión sea transportado por carretera y posteriormente confinado en un almacenamiento subterráneo. Finalmente la tercera etapa consistirá en resumir los resultados obtenidos como una visión del conjunto.

Lacq-Rousse, Francia.

El proyecto Lacq-Rousse está dirigido principalmente por la multinacional francesa TOTAL. A diferencia de las otras plantas piloto, la planta de Lacq Rousse es la primera planta piloto en demostrar mediante la combustión de gas natural la viabilidad y fiabilidad técnica de la integración de la captura de CO₂, transporte y almacenamiento (ver Figura 1.21) (Copin, 2013).

La potencia de la planta es de 30 MW_e. En ella, se ha adaptado una caldera de vapor ya existente a la unidad de oxicomustión, obteniendo una composición de gases de salida con alto contenido de CO₂. Este CO₂ es posteriormente tratado, deshidratado, comprimido a 27 bares y transportado mediante ductos hasta un pozo agotado en Rouse, en donde es almacenado a 4500 metros de profundidad. A fecha de 15 de Marzo de 2013 más de 50 kt de CO₂ ya habían sido capturadas e inyectadas.

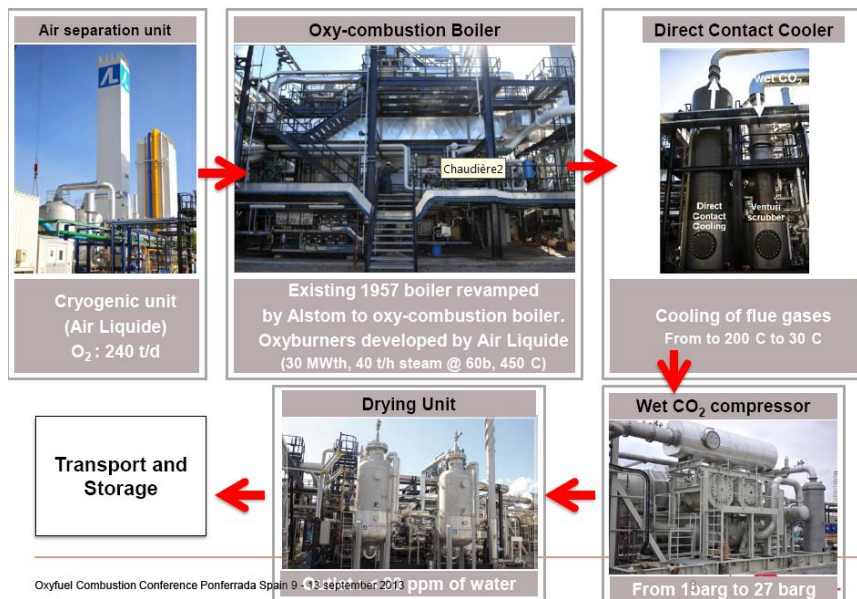


Figura 1.21. Descripción técnica de la planta de oxicomustión con gas ubicada en Lacq-Rousse. Fuente: 3rd Oxy Fuel Combustion Conference (Copin, 2013).

CIUDEN, España.

En Ponferrada (Léon), la Fundación Ciudad de la Energía (CIUDEN) ha puesto en marcha dos plantas de oxicomustión, que incluyen una planta de CP de 20 MW_t y otra

de LFC de 30 MW_t (Kuivalainen y cols., 2013). La Figura 1.22 muestra una fotografía aérea de las instalaciones de CIUDEN (Lupi3n y cols., 2013a, 2013b).

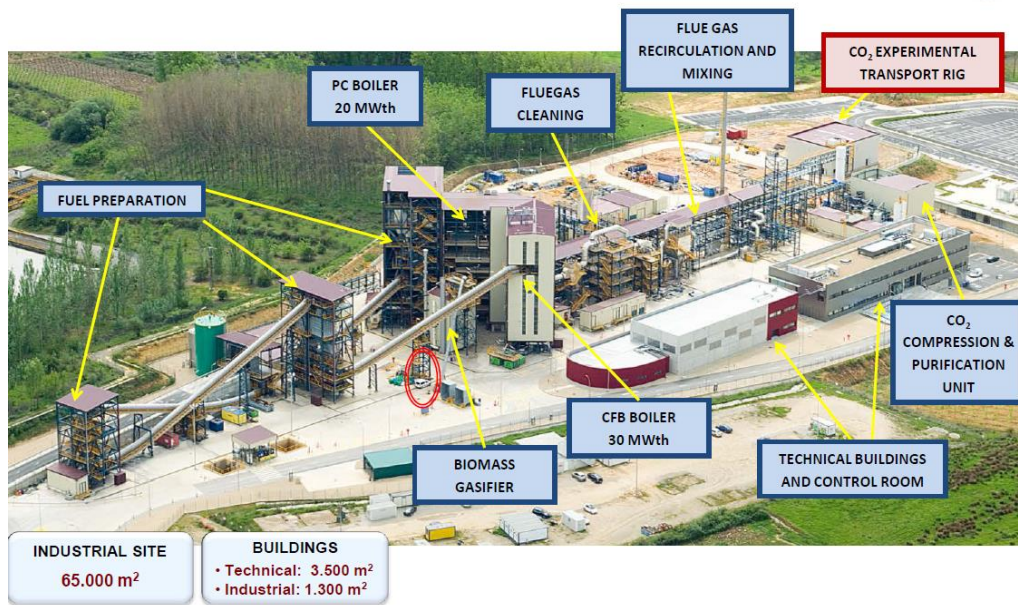


Figura 1.22. Vista a3rea de las plantas de LFC y CP de CIUDEN.

En ambas plantas ya se ha operado tanto en modo de combusti3n convencional con aire como en modo de oxid combusti3n. Se ha demostrado que la transici3n de un modo de combusti3n a otro no plantea problemas operacionales, pudiendo realizarse el cambio en apenas dos horas (3lvarez y cols., 2013).

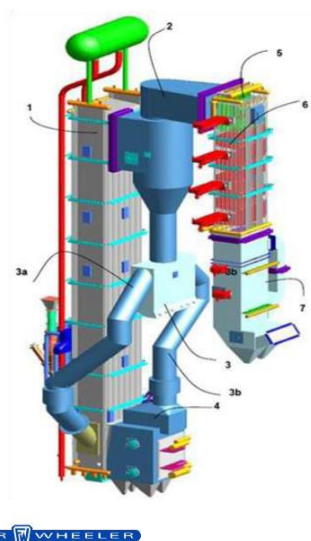


Figura 1.23. Esquema de la planta de LFC con la doble posibilidad de recirculaci3n de los s3lidos hacia la caldera.

Una de las principales características de la instalación de LFC, tal y como se muestra en la Figura 1.23., es la disposición de dos vías para realizar la recirculación de los sólidos hacia la caldera, bien directamente o bien a través de un enfriador (INTREX). En esta instalación ya se ha operado con cuatro tipos de combustibles y diferentes mezclas (antracita, coque de petróleo, carbón sub-bituminoso y biomasa) durante un total de 1300 h, de las cuales 920 fueron en condiciones de oxidación, obteniéndose hasta un 80% de CO₂ en la corriente de salida de gases de combustión. Durante la experimentación se ha corroborado que la reducción de las emisiones de SO₂ (Ramos y cols., 2013) mediante la adición de sorbentes cálcicos a la caldera es fuertemente dependiente de la temperatura, encontrando un óptimo de temperatura en torno a los 900 °C. Además, los estudios también han concluido que trabajando con esta tecnología se obtienen valores de emisión/generación de NO_x menores que operando en condiciones de combustión convencional con aire.

La finalidad última de esta instalación es la de probar la tecnología de oxidación y crear las bases para la implantación de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ a nivel industrial mediante el diseño de una planta de LFC de 330 MW_e, Proyecto OXY-CFB300 (Lupi3n y cols., 2013b).

1.5.3 Proyectos a escala industrial de oxidación.

El último paso tras la validación de la tecnología en planta piloto es la construcción de plantas a gran escala. En la actualidad existen 65 proyectos a nivel mundial relacionados con las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂. Como se observa en la Figura 1.24, cinco de ellos hacen referencia a la tecnología de oxidación (dos en Europa, España y Reino Unido, uno en Estados Unidos, Illinois, y dos en Asia, China) cuyas características principales se muestran a continuación.



Figura 1.24. Representación de los futuros proyectos de oxidación a nivel mundial.

Proyecto CAC White Rose.

<http://www.globalccsinstitute.com/project/white-rose-ccs-project-formerly-uk-oxy-ccs-demonstration>

Localización: North Yorkshire, U.K.

Comienzo: Año 2016

Se trata de una colaboración entre Alstom UK Limited, Drax Power Limited y National Grid plc para construir una planta de 426 MW_e de carbón pulverizado en condiciones supercríticas. Con esta planta se capturarán unos 2 millones de toneladas anuales de CO₂, las cuales serán transportadas por ductos y almacenadas en formaciones salinas en el mar del Norte.

Proyecto CAC Future Gen 2.0

<http://www.globalccsinstitute.com/project/futuregen-20-project>

Localización: Meredosía, Illinois, USA.

Comienzo: Puesta en marcha en el año 2017.

Se trata de una colaboración entre FutureGen Alliance, US Department of Energy, State of Illinois, Ameren Energy Resources, Babcock&Wilcox y American Air Liquide para llevar a cabo la readaptación de una planta de CP de 200 MW_e (Unidad 4 de la central eléctrica de Ameren en Meredosía, Illinois), con la avanzada tecnología de oxidación. Está previsto que alrededor de 1.1 millones de toneladas anuales de CO₂

sean capturadas y transportadas por ductos a Morgan County, Illinois para su almacenamiento en una formación salina terrestre.

Se prevé que la nueva caldera de la planta junto con la unidad de separación de aire, la unidad de purificación de CO₂ y la unidad de compresión proporcionará un 90% de captura de CO₂ y eliminará la mayoría de SO_x, NO_x, Hg y las emisiones de partículas.

Proyecto CAC Datang Daqing

<http://www.globalccsinstitute.com/project/datang-daqing-ccs-project>

Localización: Daqing, Heilongjiang Province, China.

Comienzo: Principios del año 2015.

Se trata de una colaboración entre Datang Heilongjiang Power Generation Co. y Alstom China para construir una planta de caldera de CP de 350 MW_e utilizando carbón bituminoso como combustible. Se espera capturar alrededor de 1 millón de toneladas anuales de CO₂, el cual será transportado por medio de ductos terrestres para su almacenamiento en formaciones salinas y para usarlo en procesos EOR en pozos cercanos.

Shanxi International Energy Group CCUS Project

<http://www.globalccsinstitute.com/project/shanxi-international-energy-group-ccus-project>

Localización: Taiyuan, Shanxi Province, China

Comienzo: Decisión Final de Inversión para el proyecto CAC se espera en 2014.

Se trata de una colaboración entre Shanxi International Energy Group y Air Products Inc. para construir una planta de CP de oxidación de 350 MW_e con instalaciones de captura, utilización y almacenamiento de CO₂. Los planes del proyecto incluyen la captura de 2 a 3 millones de toneladas de CO₂ al año utilizando la tecnología de Air Products para la purificación de CO₂. La captura total estimada de CO₂ durante la vida útil del proyecto es de 51 a 60 millones de toneladas. Diversas opciones de transporte están bajo investigación.

Proyecto OXYCFB 300 Compostilla.

<http://www.ciuden.es/index.php/es/tecnologias>

Localización: Ponferrada, España.

Comienzo: Año 2018 (a falta de financiación)

Se trata de una colaboración entre Endesa, CIUDEN y Foster Wheeler para la construcción de una central eléctrica de LFC de 300 MW_e en la que se estima capturar aproximadamente 1.3 millones de toneladas métricas de CO₂ por año. Este CO₂ se comprimirá y transportará, aproximadamente 140 km, por medio de ductos para posteriormente ser almacenado en formaciones salinas profundas en tierra.

El interés principal del proyecto es validar la tecnología CAC a nivel industrial para hacerla flexible y competitiva y que permita que las centrales térmicas existentes que utilicen combustibles fósiles puedan ser renovadas a partir de 2020, utilizando una amplia gama de carbones tanto nacionales como de importación. El proyecto es parte de la demostración del Proyecto Europeo Network CCS.

1.6 Desulfuración con sorbentes cálcicos.

Como ya se ha comentado, una opción habitual en calderas de lecho fluidizado (LF) es introducir un sorbente cálcico, caliza o dolomía, para llevar a cabo la desulfuración de los gases de combustión en la propia caldera. Por lo tanto, desde el punto de vista de la operación de estos combustores, un parámetro básico es la relación molar Ca/S necesaria para conseguir una retención elevada de SO₂ en el lecho. Dicha relación indica la cantidad de sorbente que hay que alimentar al lecho cuando se utiliza carbón con un determinado contenido de azufre. Se necesitan relaciones molares mayores de 1 debido a la incompleta utilización del sorbente, ya que el bloqueo de los poros impide la sulfatación de las partes más internas del sorbente. No obstante, durante la utilización de sorbentes cálcicos en un sistema de combustión en LFC se logran conversiones de sulfatación relativamente altas debido a que el tiempo de residencia de las partículas de sorbente en el reactor suelen ser elevadas, del orden de varias horas.

Los sorbentes cálcicos más utilizados para realizar el proceso de desulfuración son las calizas, cuyo contenido en carbonato de calcio (CaCO₃) es elevado, y las dolomías, que

se caracterizan por poseer una composición mixta de carbonato de calcio y de magnesio ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

La calcinación de estos sorbentes es fuertemente dependiente de la temperatura y la presión parcial de CO_2 . Por tanto, cuando se introduce una caliza o una dolomía en un LF, la temperatura y la presión parcial de CO_2 son dos parámetros importantes a tener en cuenta. Esto se debe principalmente a las características del equilibrio termodinámico de calcinación del CaCO_3 :



La reacción de calcinación se caracteriza por ser una reacción endotérmica ($\Delta H^0 = 178 \text{ kJ mol}^{-1}$) cuya constante de equilibrio obtenida a partir de datos termodinámicos (Barin, 1989), viene definida por la siguiente expresión:

$$K_{\text{eqC}} = P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} = 4.137 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{20474}{T(\text{K})}\right) \quad (1.1)$$

En la Figura 1.25 se muestran los equilibrios termodinámicos de los sistemas CaCO_3 - CaO y MgCO_3 - MgO que permiten conocer en qué condiciones de temperatura y presión parcial de CO_2 puede tener lugar la calcinación de los sorbentes.

En las condiciones típicas de operación de los LF y 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 , ya que el sulfato de magnesio (MgSO_4) es inestable a altas temperaturas (Anthony y Granatstein, 2001). Estos hechos tienen gran importancia en el caso de usar la dolomía como sorbente de SO_2 , ya que en condiciones no calcinantes para el CaCO_3 el sólido reactivo será la forma semicalcinada de la dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$). En cuanto al CaCO_3 , dependiendo de la temperatura y presión parcial de CO_2 presente en la caldera, éste se puede descomponer a CaO y CO_2 , cuando la presión parcial de CO_2 en el sistema es más baja que la presión de equilibrio del CaCO_3 a la misma temperatura, o permanecer como CaCO_3 para reaccionar con el SO_2 .

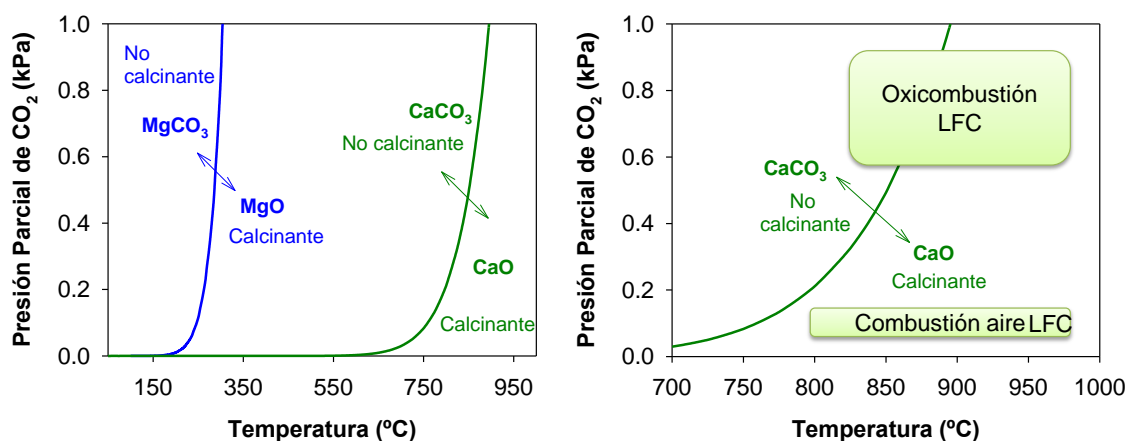
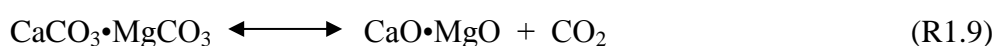


Figura 1.25. Equilibrio termodinámico CaCO₃-CaO y MgCO₃-MgO.

En las calderas convencionales de combustión con aire de LF las condiciones de operación son siempre calcinantes, por lo que siempre tienen lugar las reacciones R1.7 o R1.9 y la posterior sulfatación de calcinados, también llamada sulfatación indirecta, R1.10 y R1.12.

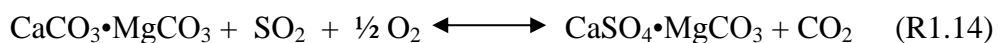
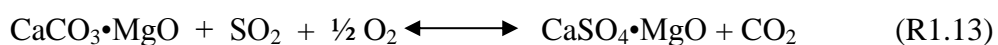
Sin embargo, en condiciones de oxicomustión, debido a la recirculación del CO₂, la presión parcial de CO₂ en la caldera es mucho mayor que en la combustión con aire, pudiendo existir condiciones calcinantes o no calcinantes para el CaCO₃ dependiendo de la temperatura de operación. En condiciones calcinantes tendrá lugar la reacción del SO₂ con el CaO (R1.10-1.12) de forma similar al caso de la combustión convencional, pero en condiciones no calcinantes tendrá lugar la sulfatación directa del sorbente (R1.11-1.13).

Calcinación



Sulfatación:





Además, también puede suceder que aunque el sorbente se encuentre en condiciones calcinantes para el CaCO_3 , la presión parcial de CO_2 sea muy próxima a la del equilibrio y que la velocidad de calcinación sea tan lenta (García-Labiano y cols., 2002) que prevalezca la sulfatación directa del carbonato de calcio antes de que se calcine. Este hecho se ha observado anteriormente en la reacción de calizas con H_2S (de Diego y cols., 2004).

En este trabajo se denominará como condiciones calcinantes a las condiciones en las cuales el CaCO_3 se descompone para formar el CaO y condiciones no calcinantes a las condiciones a las que el CaCO_3 no se descompone ya que, como se ha comentado, el MgCO_3 en las condiciones de operación de los LF siempre se encuentra calcinado como MgO .

1.7 Contexto y Objetivo.

De entre las diferentes tecnologías de CAC, la oxicomcombustión en lecho fluidizado atmosférico, tanto burbujeante como circulante, se presenta como uno de los procesos 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 dolomías en el combustor para la retención “in situ” del SO_2 generado durante la combustión del carbón.

Los trabajos que se presentan en esta memoria han sido realizados en el marco del proyecto del Plan Nacional de I+D+I (Ref. CTQ2008-05399/PPQ) titulado “Retención de SO_2 con sorbentes cálcicos durante la oxicomcombustión en lecho fluidizado (OXYRES)”. Este proyecto tenía como objetivo general el estudio de las vías de retención de SO_2 con sorbentes cálcicos en los procesos de oxicomcombustión, con el fin de optimizar las condiciones de trabajo de los reactores de carbón de lecho fluidizado

operando en condiciones de oxidación. Asimismo, algunas partes de este trabajo también se engloban dentro del Contrato de Investigación con la Fundación Ciudad de la Energía (CIUDEN) (Ref. OTT20090487) “Optimización del proceso de retención de SO_2 en la planta de oxidación de lecho fluidizado circulante de El Bierzo” y del Proyecto financiado por la DGA (Ref. PI023/08) “Formación y reducción de NO_x en procesos de oxidación (OXYNOX)”.

Durante el desarrollo de los proyectos se han llevado a cabo de manera simultánea la realización de dos tesis doctorales. La primera de ellas (Rufas, 2013) tuvo como objetivo principal el determinar la temperatura óptima de operación de los combustores de LF, operando en condiciones de oxidación, para optimizar la retención del SO_2 . La segunda es la que se muestra en esta memoria.

El objetivo principal de esta tesis es, una vez definida la temperatura óptima del combustor (condiciones calcinantes), analizar el efecto de las principales variables de operación (relación O_2/CO_2 alimentada, tipo de carbón, tipo de sorbente y su tamaño de partícula, etc.) de los reactores de LF operando en condiciones de oxidación, para maximizar la retención del SO_2 generado en la combustión de diferentes carbones mediante la adición de sorbentes cálcicos. Además, se analizó en detalle el efecto de la recirculación de los gases de combustión, típica de estos procesos, sobre las emisiones de gases contaminantes (SO_2 , NO_x , Hg) a la salida del combustor.

Para ello, se han analizado las propiedades y características de los materiales utilizados (tanto los carbones como los sorbentes), se ha estudiado la reactividad de los sorbentes cálcicos, se ha analizado el efecto de las condiciones de operación sobre la retención de SO_2 trabajando en una instalación de LF burbujeante en continuo y se ha realizado el modelado y simulación de una caldera de LFC operando en condiciones de oxidación.

Los carbones utilizados en la combustión fueron un lignito, con alto contenido en azufre de la zona de Teruel, un carbón bituminoso colombiano y una antracita, de la zona del Bierzo, con menor contenido en azufre. Los sorbentes cálcicos utilizados para la retención del SO_2 fueron tres calizas y una dolomía, de la zona de Teruel y de León.

En el **Capítulo 2** de esta tesis se describe la caracterización realizada a los sorbentes cálcicos, desde el punto de vista de la retención de SO_2 , mediante la utilización de dos instalaciones experimentales diferentes, una termobalanza y un LF discontinuo. La termobalanza permitió conocer aspectos relevantes de las reacciones sólido-gas de calcinación. El LF discontinuo permitió conocer con más detalle los primeros instantes de la reacción de sulfatación y obtener las curvas de conversión de sulfatación en función del tiempo de reacción. Se estudió cómo afectan a la reacción de sulfatación las siguientes variables: temperatura, concentraciones de CO_2 y SO_2 y tamaño de partícula del sorbente. Además, los sorbentes fueron caracterizados antes y después de la calcinación y de la sulfatación, tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes, con el fin de conocer sus propiedades fisico-químicas con diversas 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 N_2 para la determinación de la superficie específica o área BET. También se determinó la densidad y la resistencia mecánica de los sorbentes.

En el **Capítulo 3** se muestran los experimentos realizados en condiciones diferenciales de operación tanto en ATG, para estudiar la capacidad de sulfatación de los sorbentes a tiempos largos de reacción (>20 h), como en LF discontinuo, para estudiar la capacidad de sulfatación de los sorbentes a tiempos cortos de reacción (≈ 30 min). A partir de los resultados observados en la caracterización de los sorbentes y los resultados obtenidos en la experimentación en termobalanza y LF discontinuo, se desarrolló un modelo de reacción a nivel de partícula para predecir el comportamiento de la reacción de sulfatación de las partículas de sorbente cálcico, operando en condiciones calcinantes. Con este modelo se obtuvieron los parámetros cinéticos de la reacción de sulfatación de los sorbentes cálcicos calcinados.

En el **Capítulo 4** se detallan los experimentos realizados en una planta piloto consistente en un reactor de LF burbujeante de 3 kW_t con alimentación en continuo de carbón y sorbente para la retención del SO_2 generado. La instalación consta de diferentes sistemas para alimentar los gases de reacción y los materiales sólidos, recoger los sólidos arrastrados fuera del lecho, así como sistemas de análisis de gases en línea y

recogida de datos en continuo (presiones, temperaturas, etc.). En esta instalación se trabajó durante ≈ 600 horas en operación en continuo y se llevó a cabo el estudio completo del proceso de retención de SO_2 durante la oxidación de los tres carbones citados, con tres de los sorbentes anteriormente caracterizados. Las variables de operación analizadas fueron la proporción de O_2/CO_2 alimentado como comburente, el tipo de carbón utilizado como combustible y el tipo y el tamaño de partícula de sorbente. También se analizó el efecto de la recirculación de SO_2 , NO , vapor de agua, y distintas combinaciones de SO_2 , NO , y vapor de agua sobre la capacidad de sulfatación de los sorbentes cálcicos y emisiones de gases contaminantes de la corriente de salida.

En el **Capítulo 5** se describe el modelado de un combustor de LFC, 20 MW_t, de cara a simular su comportamiento en diferentes condiciones de oxidación. Para ello, se modificó un modelo de combustión convencional con aire de un reactor de LFC, desarrollado previamente por el grupo de investigación, y se adaptó a las condiciones de operación típicas de los procesos de oxidación. Además, se incorporó el modelo cinético de sulfatación de los sorbentes cálcicos desarrollado en el Capítulo 3, con el objetivo de analizar los resultados según el modelo de sulfatación propuesto. Se ha analizado el efecto que tienen sobre la retención de SO_2 factores tales como la temperatura de operación, concentración de O_2 en la alimentación, relación molar Ca/S, tiempo de residencia y tamaño de partícula del sorbente cálcico, tipo de carbón (diferente rango) y la importancia de instalar una unidad de desulfuración antes o después de la corriente de recirculación.

Finalmente en el **Capítulo 6** se muestran las principales conclusiones obtenidas en este trabajo.

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. F. García-Labiano, A. Rufas, L.F. de Diego, M. de las Obras-LoCERTALES, P. Gayán, A. Abad, J. Adánez. Fuel 90 (2011) 3100-3108.

- Characterization of a limestone in a batch fluidized bed reactor for sulfur retention under oxy-fuel operating conditions. L.F. de Diego, M. de las Obras-Loscertales, F. García-Labiano, A. Rufas, A. Abad, P. Gayán, J. 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. M. de las Obras-Loscertales, L.F. de Diego, F. García-Labiano, A. Rufas, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. *Energy & fuels* 27 (4) (2013) 2266-2274.
- Sulfur retention in an oxy-fuel bubbling fluidized bed combustor: Effect of coal rank, type of sorbent and O₂/CO₂ ratio. M. de las Obras-Loscertales, L.F. de Diego, F. García-Labiano, A. Rufas, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. *Fuel* 137 (2014) 384-392.
- NO and N₂O emissions in oxy-fuel combustion of coal in a bubbling fluidized bed. M. de las Obras-Loscertales, A. Rufas, T. Mendiara, L.F. de Diego, F. García-Labiano, P. Gayán, A. Abad, J. Adánez. *Fuel* (enviada).

Participaciones en congresos:

- F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, P. Gayán, M. de las Obras-Loscertales, A. Rufas, J. Adánez. Sulphation of calcium-based sorbents in circulating fluidised beds under oxy-fuel combustion conditions. 4th Congress on Clean Coal Technologies (CCT). Dresden, Alemania. 18-21 de Mayo de 2009.

- 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-Loacertales, 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-Loacertales, 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.
- M. de las Obras-Loacertales, A. Rufas, L.F. de Diego, F. García-Labiano, A. Abad, P. Gayán, J. Adánez. SO₂ and NO_x emissions in a BFB combustor (3kW_{th}) 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-Loacertales, 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-Loacertales, 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 sorbentes cálcicos



2. CARACTERIZACIÓN DE SORBENTES CÁLCICOS.

Una de las principales ventajas de los LF es que permiten llevar a cabo la desulfuración in-situ mediante la alimentación en la caldera de un sorbente cálcico como la caliza (CaCO_3) o la dolomía ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). El objetivo de este capítulo es el estudio de la reactividad de diferentes sorbentes cálcicos para la retención de SO_2 en calderas de LF en condiciones de oxidación. Como se ha mencionado anteriormente, dependiendo de las condiciones de operación del reactor (temperatura y presión parcial de CO_2), los sorbentes cálcicos pueden reaccionar mediante diferentes vías: sulfatación de calcinados, sulfatación directa y calcinación-sulfatación simultáneas. En este capítulo se ha analizado cada una de estas vías o situaciones en una instalación de LF discontinuo mediante la variación de concentración que experimenta el SO_2 durante su reacción con el sorbente (de Diego y cols., 2011). Asimismo, también se ha realizado un estudio de la etapa de calcinación a través de análisis termogravimétrico.

2.1 Caracterización físico-química y estructural de los sorbentes cálcicos.

Los sorbentes cálcicos presentan diferencias tanto en su composición química como en su estructura física y es conocido que la reactividad de los sorbentes cálcicos depende en gran medida de la variabilidad de la distribución de tamaño de los poros y la tendencia a la sinterización, decrepitación y atrición. Dichos factores dependen en cierto grado de la estructura física del sorbente fresco y de las impurezas presentes en este, aunque resulta imposible establecer una relación directa entre ellos.

En este trabajo se han utilizado tres sorbentes cálcicos, dos calizas y una dolomía, con estrechos cortes de tamaños de partícula comprendidos entre 0.2 y 0.63 mm. Debido a que los sorbentes cálcicos pueden utilizarse para la retención de SO_2 en condiciones calcinantes o no calcinantes, es necesario conocer las propiedades físicas de los sorbentes frescos sin calcinar (en forma de CaCO_3 para las calizas y $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ para la dolomía), de los sorbentes calcinados (en forma de CaO para las calizas y $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ para la dolomía) y, para el caso de la dolomía, del sorbente “semicalcinado” ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$). Por ello, los sorbentes cálcicos se han caracterizado mediante diferentes técnicas, como 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 física de las partículas, la distribución del azufre en su interior y su evolución durante las diferentes reacciones de calcinación y sulfatación.

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

Tabla 2.1 Análisis químico y principales propiedades físicas de los sorbentes cálcicos.

	Calizas			Dolomía
	Granicarb	Brecal	Horcallana	Sierra de Arcos
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) / (CaCO ₃ •MgCO ₃)	2573	2625	2601	2512
Semicalcinado** (CaCO ₃ •MgO)	-	-	-	1912
Calcinado* (CaO) / (CaO•MgO)	1578	1681	1549	1454
Superficie específica BET (m²/g)				
Fresco (CaCO ₃) / (CaCO ₃ •MgCO ₃)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Calcinado* (CaO) / (CaO•MgO)	15.4	-	11.7	-
Porosidad (%)				
Fresco (CaCO ₃) / (CaCO ₃ •MgCO ₃)	3.7	2.1	2.8	9.5
Semicalcinado** (CaCO ₃ •MgO)	-	-	-	30.6
Calcinado* (CaO) / (CaO•MgO)	49	47	49.8	51.7

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

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

Como puede observarse, la densidad aparente, superficie específica y porosidad varían según se trate del sorbente sin calcinar o calcinado, debido principalmente a la diferencia entre los volúmenes molares de los diferentes compuestos (MgCO₃ o MgO y

CaCO₃ 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 un elevado grado de cristalización, provocando que posea bajos valores tanto de porosidad como de superficie específica. Durante la calcinación se produce un aumento significativo en la superficie específica de los sorbentes y se genera una estructura altamente porosa debido a que los volúmenes molares del CaO (16.9 cm³ mol⁻¹) y del MgO (11.3 cm³ mol⁻¹) son menores que los del CaCO₃ (36.9 cm³ mol⁻¹) y del MgCO₃ (28.5 cm³ mol⁻¹) (Rubiera y cols., 1991).

Como se ha comentado en el capítulo 1, cuando se trabaja con la dolomía en condiciones no calcinantes, el sólido reactivo es la dolomita semicalcinada (CaCO₃•MgO). Por tanto, al tratarse de una especie en la que se ha producido la calcinación del MgCO₃, su porosidad y superficie específica son mayores a las del sorbente natural. En condiciones calcinantes, el sólido reactivo será la forma calcinada de la dolomita (CaO•MgO). En este caso puesto que se ha producido tanto la calcinación del CaCO₃ como la del MgCO₃ la porosidad es mayor a las del sorbente semicalcinado.

En la Figura 2.1 se muestra la distribución de tamaños de poro de los sorbentes calcinados medida por porosimetría de Hg.

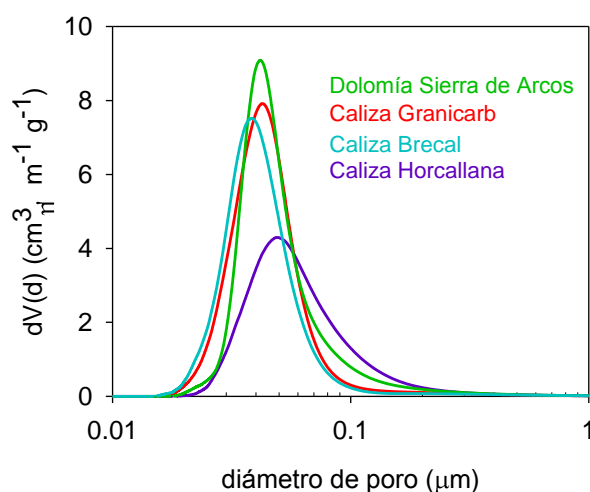


Figura 2.1. Distribución de los diámetros de poro obtenida por porosimetría de Hg para los cuatro tipos de sorbentes cálcicos calcinados.

Todos los sorbentes presentan una estructura constituida principalmente por mesoporos con una distribución de tamaños unimodal. Las calizas “Granicarb” y “Brecal” muestran una distribución de tamaños de poros muy similar, mientras que la caliza “Horcallana” tiene una distribución de tamaño de poros más amplia, es decir, con poros de mayor tamaño en su estructura. La distribución de tamaños de poro de la dolomía calcinada es similar a la de las calizas “Granicarb” y “Brecal”. Estas diferencias existentes en la distribución de tamaños de poro de los sorbentes pueden tener importantes consecuencias en su reactividad o capacidad de sulfatación.

2.2 Análisis termogravimétrico (ATG).

La termogravimetría es una técnica que permite estudiar el comportamiento de las reacciones sólido/gas mediante el análisis de las variaciones de masa que experimenta el sólido en el transcurso de su reacción con los gases, a unas condiciones de concentración y temperatura determinadas. Esta técnica se ha utilizado en este apartado para llevar a cabo la caracterización de los sorbentes cálcicos en su etapa de calcinación en condiciones similares a las que tendría durante el proceso de oxidación del carbón y así definir las diferentes zonas de operación con mayor precisión.

2.2.1 Equipo experimental: termobalanza.

Los resultados experimentales se han obtenido a presión atmosférica mediante la utilización de una termobalanza Setaram TGC-85, cuyo esquema e imagen pueden verse en las Figuras 2.2 y 2.3, respectivamente.

El sistema experimental utilizado consta de un sistema de preparación del gas reactivo, una termobalanza SETARAM TG-85 y un sistema de recogida de datos.

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

El horno puede operar a temperaturas de hasta 1000 °C y se calienta por medio de resistencias eléctricas. En su interior se aloja el tubo reactor de cuarzo, cuyo diámetro interno es de 15 mm. Posee un termopar que está conectado a un módulo de control de

temperatura, que permite medir y controlar la velocidad de calentamiento del mismo y, por tanto, de la muestra. Este termopar se sitúa entre la pared interna del horno y la exterior del tubo reactor.

La muestra sólida se coloca en una cestilla suspendida de un brazo de la microbalanza y se sitúa en mitad del tubo de reacción. La cestilla utilizada está construida con malla de platino para prevenir su corrosión y para reducir la resistencia a la transferencia de materia en torno al sorbente. El gas reaccionante se prepara con la composición deseada por mezcla de CO_2 , N_2 y O_2 . Todos los gases provienen de botellas. El caudal de cada gas viene regulado por un medidor-controlador de flujo másico. Para prevenir la corrosión de los componentes electrónicos de la termobalanza se pasa una corriente de purga de N_2 por la cabeza del sistema, la cual se mezcla con los demás gases después de que éstos han reaccionado con la muestra sólida en la cestilla, por lo que no se suma a la mezcla de gases reaccionantes.

La termobalanza está conectada a un ordenador, que registra continuamente la temperatura y el peso de la muestra con el tiempo. Desde el mismo ordenador también se controla la mezcla de gases reaccionante que entra en cada momento a la termobalanza, así como el caudal de cada uno de ellos.

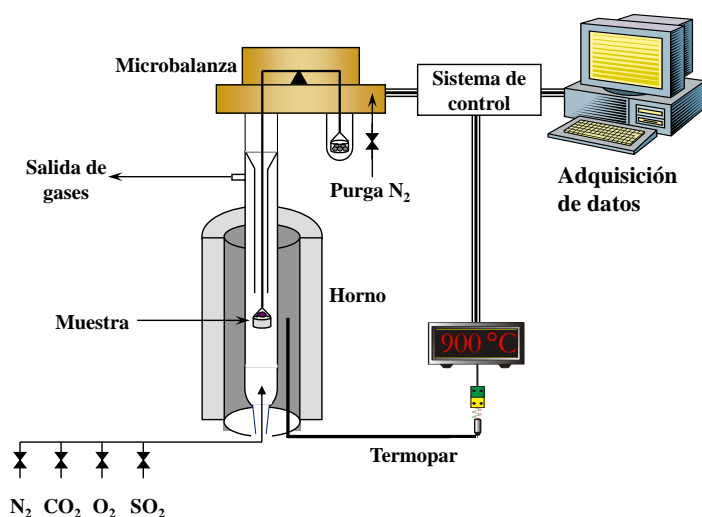


Figura 2.2. Esquema de la termobalanza. Setaram TGC-85.



Figura 2.3. Fotografía del sistema de análisis termogravimétrico.

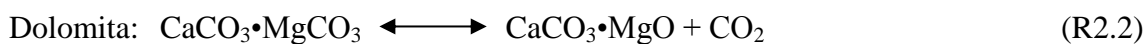
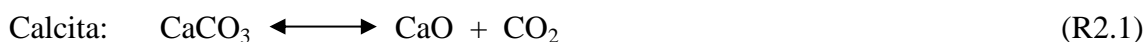
2.2.2 Procedimiento experimental.

En el proceso de la sulfatación de las partículas de sorbente cálcico, especialmente en condiciones de oxidación, influyen muchos factores siendo uno de ellos la etapa de calcinación. Por lo tanto, para llevar a cabo el estudio de esta etapa con todos los sorbentes –calizas "Granicarb", "Brecal" y "Horcallana" y dolomía "Sierra de Arcos" – se realizaron experimentos de calcinación en rampa ascendente de calentamiento con diferentes concentraciones de CO₂ a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y un caudal de gas constante de 5 l_N/h. En todos los casos se partió de temperatura ambiente hasta alcanzar 950 °C y el tamaño de partícula empleado fue de +0.3-0.5 mm. En la Tabla 2.2 se muestra un listado de los experimentos realizados con los cuatro sorbentes cálcicos.

Tabla 2.2. Experimentos realizados en rampa de temperatura para los cuatro sorbentes cálcicos. Q₀ = 5 l_N/h, ΔT/ Δt = 5 °C/min.

Composición de gas (%)						
N ₂	100	85	60	40	20	10
CO ₂	0	15	40	60	80	90

El estudio de la reacción de calcinación de los sorbentes cálcicos se realizó a partir del análisis de las curvas peso vs tiempo y su derivada (dw/dt). En la Figura 2.4 se muestra un termograma típico en rampa de temperatura hasta 950 °C en donde se aprecia que la pérdida de peso de la caliza durante la calcinación es aproximadamente el 44% de su peso, lo que se corresponde con la etapa de descomposición del CaCO₃ y su correspondiente liberación de CO₂ (R2.1). En el caso de la dolomía se observan dos pérdidas de peso, una a menor temperatura debido a la descomposición del MgCO₃ (R2.2) y otra a mayor temperatura debido a la descomposición del CaCO₃ (R2.3).



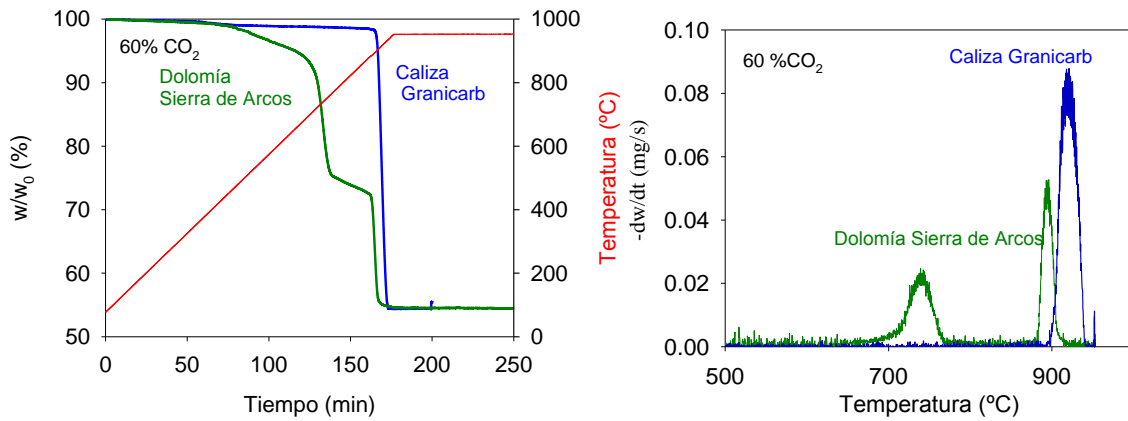


Figura 2.4. Termograma típico de descomposición de los sorbentes cálcicos en rampa ascendente de calentamiento y su derivada, dw/dt , en función de la temperatura.

Durante la calcinación del CaCO_3 , el peso de la muestra ($w(t)$) viene dado por la suma de los pesos del CaCO_3 y del CaO a cada instante de tiempo:

$$w(t) = w_{\text{CaCO}_3} + w_{\text{CaO}} \quad (2.1)$$

$$w(t) = w_{\text{CaCO}_3}^0 (1 - X_c) + w_{\text{CaCO}_3}^0 X_c \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} \quad (2.2)$$

donde $w_{\text{CaCO}_3}^0$ es el peso inicial de CaCO_3 , M_{CaCO_3} y M_{CaO} las masas moleculares del CaCO_3 y CaO , respectivamente, y X_c la conversión de calcinación del CaCO_3 . Por tanto, la conversión de calcinación definida en función de los moles de CaO generados viene dada en función del peso en cada instante por medio de la siguiente expresión:

$$X_c = \frac{w_{\text{CaCO}_3}^0 - w_{\text{CaCO}_3}}{w_{\text{CaCO}_3}^0} = \frac{1}{1 - \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaCO}_3}}} \left(1 - \frac{w(t)}{w_{\text{CaCO}_3}^0} \right) \quad (2.3)$$

2.3 Resultados del análisis termogravimétrico.

La Figura 2.5 muestra las pérdidas de peso que han sufrido los sorbentes durante los experimentos de calcinación realizados en termobalanza bajo condiciones de rampa de temperatura (de calentamiento) con diferentes concentraciones de CO_2 (0–90%). En general puede verse como la temperatura a la que comienza la descomposición del

CaCO_3 del sorbente depende de la presión parcial de CO_2 utilizada en el experimento, aumentando dicha temperatura al aumentar la presión parcial de CO_2 .

Asimismo, en la Figura 2.5 se ha representado también la velocidad de calcinación (dw/dt) obtenida para los distintos sorbentes en función de la temperatura. Se observa como las curvas muestran una zona de muy rápido aumento (excepto para las condiciones en N_2) hasta alcanzar un máximo. En estas curvas se puede identificar la temperatura a la que la etapa de calcinación comienza a tener una velocidad de reacción alta como el punto de corte entre la recta tangente a la curva y el eje de las abscisas. Estos punto de corte (temperatura) obtenidos con los diferentes sorbentes cálcicos en función de la presión parcial de CO_2 utilizada se han representado en la Figura 2.6. Asimismo, en esta figura se ha incluido la curva de equilibrio termodinámico CaCO_3 - CaO . Comparando cada una de las curvas obtenidas con la curva del equilibrio termodinámico CaCO_3 - CaO se aprecia una zona –la zona sombreada en la Figura 2.6.- en donde la velocidad de calcinación es muy lenta. En esta zona aunque existen condiciones calcinantes desde el punto de vista termodinámico, debido a que la velocidad de calcinación de los sorbentes es muy baja es de esperar que predomine la velocidad de sulfatación sobre la de calcinación y por tanto el sorbente se comporte como si estuviese en condiciones no calcinantes, produciéndose la sulfatación directa del mismo (de Diego y cols., 2011).

Finalmente, también puede observarse en la Figura 2.6 como el área de desplazamiento de la curva de calcinación con respecto al equilibrio termodinámico es mayor para las calizas que para la dolomía. Así, tomando como referencia una concentración de CO_2 del 80%, la temperatura de calcinación para las calizas se encuentra desplazada en torno a unos 40 °C por encima de la temperatura de equilibrio mientras que para el caso de la dolomía esa diferencia de temperatura se reduce a unos 20 °C aproximadamente.

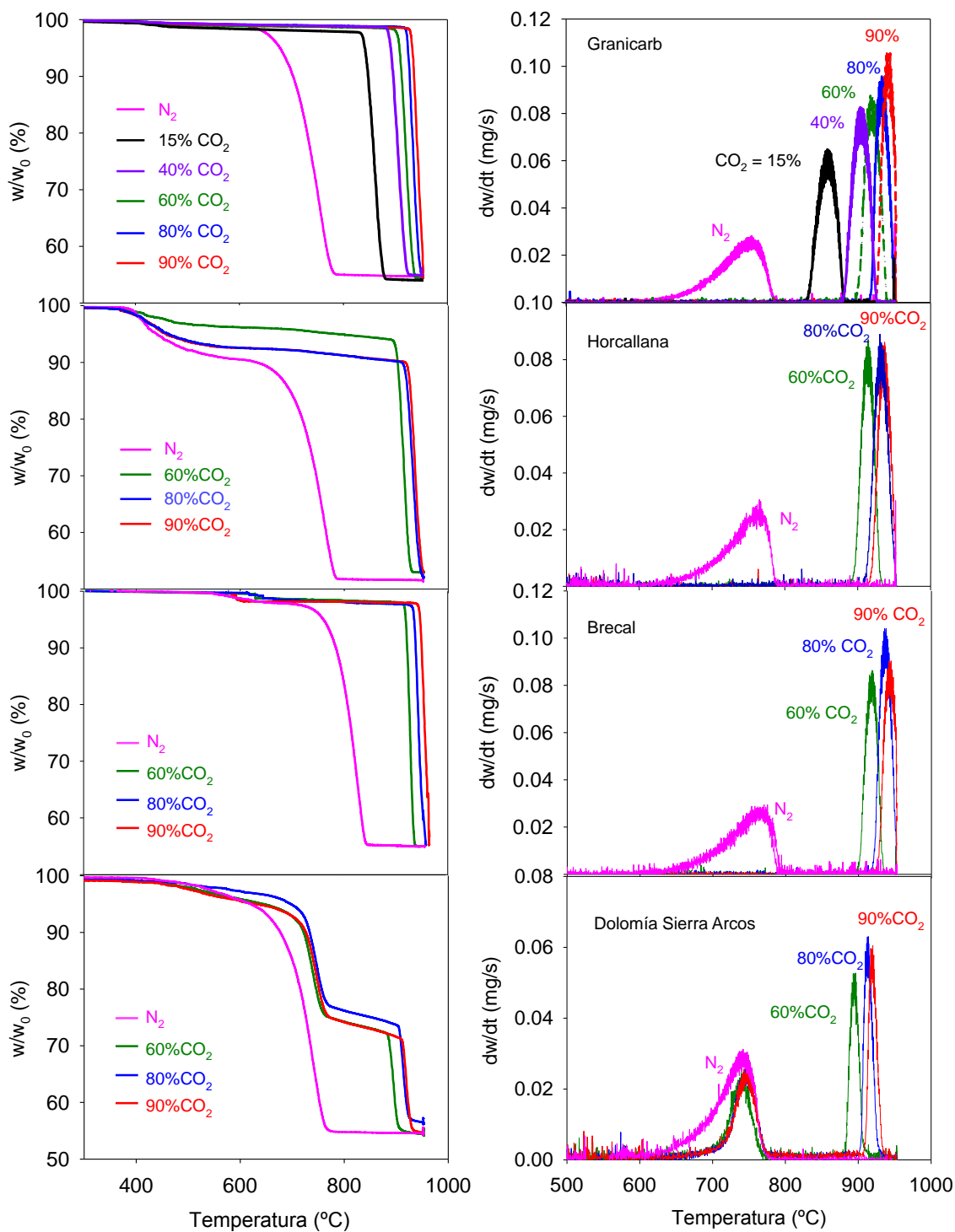


Figura 2.5. Variación de peso y su derivada, dw/dt , de los cuatro sorbentes cálcicos durante su calcinación en rampa de temperatura.

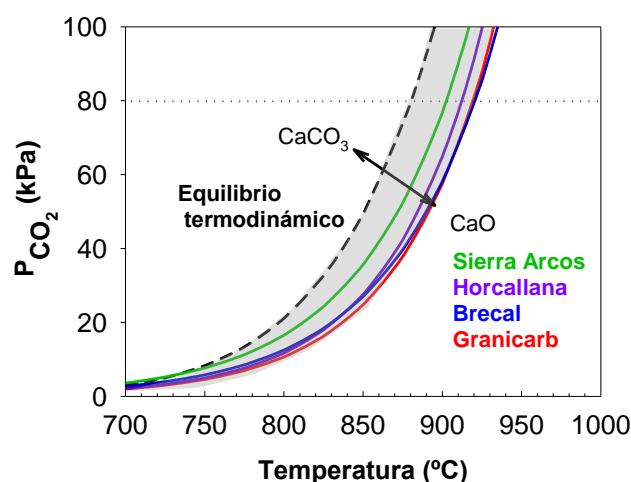


Figura 2.6. Curvas de calcinación obtenidas para los cuatro sorbentes cálcicos. Línea discontinua, equilibrio termodinámico de la reacción de descomposición del CaCO₃.

2.4 Análisis en lecho fluidizado discontinuo.

Un método muy utilizado para la caracterización de sorbentes con respecto a la retención de SO₂ es el LF discontinuo. Este método de caracterización permite trabajar en condiciones muy similares a las existentes en las calderas de LF, produciéndose fenómenos tales como el shock térmico, la decrepitación, la atrición, etc. que pueden afectar a las características físicas de los sorbentes y que en termobalanza no se producen. Además, con este método se asegura que la calcinación y sulfatación puedan ser simultáneas, lo cual no es posible hacer en termobalanza donde es necesario realizar el proceso en dos etapas consecutivas, primero la calcinación y después la sulfatación (Adánez y cols., 1994).

La medida de la reactividad de un sorbente en lecho fluidizado discontinuo se realiza a través de la medida de la variación de la concentración de SO₂ que tiene lugar en el gas cuando se introduce instantáneamente una carga de sorbente cálcico en el reactor.

2.4.1 Equipo experimental: lecho fluidizado discontinuo.

Las Figuras 2.7 y 2.8 muestran el esquema y una fotografía de la instalación utilizada para la caracterización de los sorbentes cálcicos en LF discontinuo. La instalación

consta de un sistema de preparación y alimentación de gases, un reactor de lecho fluidizado y un sistema de análisis de gases en continuo.

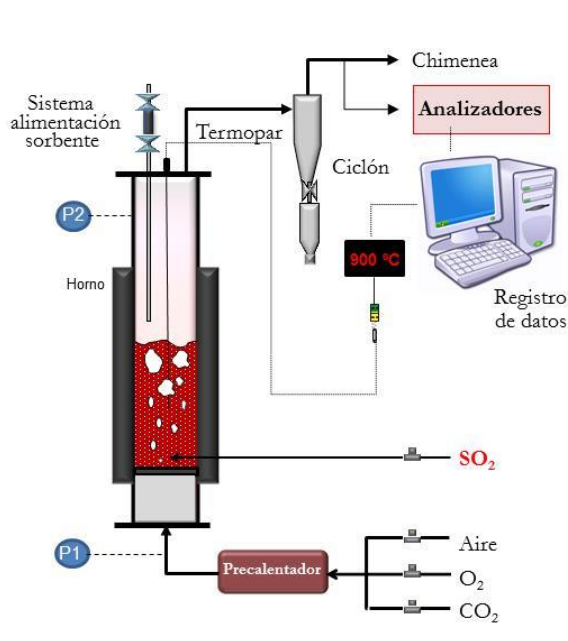


Figura 2.7. Instalación de lecho fluidizado discontinuo utilizada para la caracterización de los sorbentes cálcicos.

Figura 2.8. Fotografía de la instalación de lecho fluidizado discontinuo.

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

El reactor utilizado tiene 10 cm de diámetro interno y 90 cm de altura y se encuentra rodeado por un horno eléctrico que suministra el calor necesario para mantener el lecho fluidizado a la temperatura deseada. Este lecho está formado por 2.8 kg de arena con un tamaño de partícula comprendido entre 0.2 y 0.63 mm, siendo la velocidad de fluidización normalmente utilizada de 20 cm/s. La alimentación de los sorbentes se realiza por gravedad desde la parte superior del reactor mediante un depósito provisto con un sistema de doble válvula para evitar que el gas y el sólido entren en contacto

antes de lo deseado y que el gas fugue hacia el exterior en el momento de la inyección del sorbente.

La corriente de salida de gas pasa a través un ciclón, para retener los finos que pudieran arrastrarse fuera del lecho, y posteriormente es enviada a la chimenea. Una parte de esta corriente es derivada hacia los analizadores, midiéndose en continuo las concentraciones de CO₂, SO₂ y O₂.

2.4.2 Procedimiento experimental

Una vez ajustadas las condiciones de operación deseadas (concentración de CO₂, concentración de SO₂, temperatura y velocidad), los experimentos de caracterización de los sorbentes se realizaron inyectando instantáneamente una carga de sorbente cálcico al lecho de arena y analizando de manera continua las composiciones de SO₂ y CO₂ a la salida del reactor.

En las Figuras 2.9 y 2.10 se muestran ejemplos de la variación de la concentración de CO₂ y SO₂ con el tiempo que se obtienen en este tipo de experimentos, tanto para condiciones calcinantes como no calcinantes.

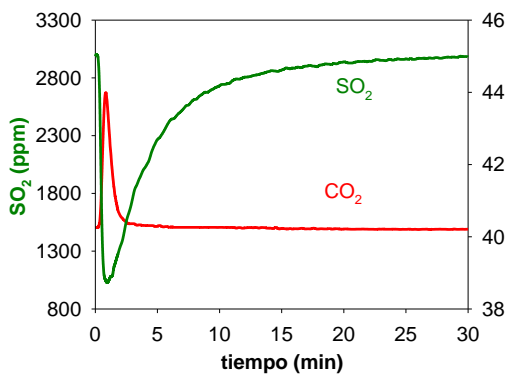


Figura 2.9. Perfiles de CO₂ y SO₂ en un experimento típico en el lecho fluidizado discontinuo en condiciones calcinantes. T = 900 °C, 40% CO₂.

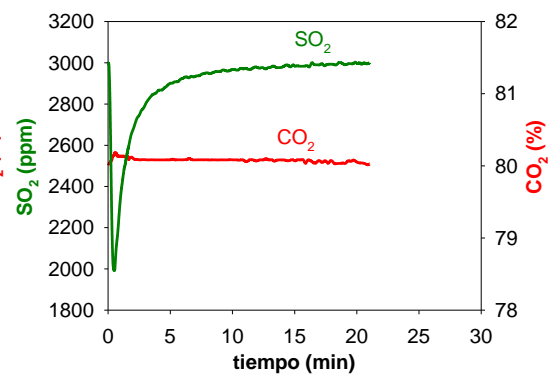


Figura 2.10. Perfiles de CO₂ y SO₂ en un experimento típico en el lecho fluidizado discontinuo en condiciones no calcinantes. T = 900 °C, 80% CO₂.

Como puede verse en las figuras, en el momento de inyección del sorbente se produce un descenso brusco en la concentración de SO₂ debido a la retención de éste por parte del sorbente cálcico, así como un aumento de la concentración de CO₂ procedente de la

calcinación del sorbente cuando se trabaja en condiciones calcinantes (R1.1) o debido a la reacción del CaCO_3 a CaSO_4 cuando se trabaja en condiciones no calcinantes (R1.4). Posteriormente, la concentración de SO_2 aumenta progresivamente, considerándose el final del experimento cuando la concentración de SO_2 alcanza aproximadamente el 99% de su valor inicial (antes de la inyección del sorbente).

A partir de la medida continua de la concentración de SO_2 , la conversión de sulfatación de los sorbentes en función del tiempo se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$X_s = \frac{Q_m RT}{mP} \int_0^t (C_{\text{SO}_2,e} - C_{\text{SO}_2,s}) dt \quad (2.3)$$

donde Q_m es el caudal molar del gas de fluidización utilizado, m los moles de carga de CaCO_3 inyectados en el experimento, R la constante universal de los gases ideales, T la temperatura, P la presión y $C_{\text{SO}_2,e}$ y $C_{\text{SO}_2,s}$ las concentraciones de SO_2 a la entrada y a la salida del reactor respectivamente.

2.4.2.1 Experimentos preliminares.

Los lechos fluidizados se caracterizan por estar formados por una fase emulsión y una fase burbuja, pudiendo existir una transferencia de materia entre ambas dependiendo de las condiciones de operación (Levenspiel, 1999). En la Figura 2.11 se muestra un esquema de dichas fases. En la fase emulsión se concentran los sólidos presentes en el lecho, los cuales se encuentran en condiciones de mínima fluidización. Por la fase burbuja, dependiendo de la velocidad de trabajo, puede estar pasando una gran parte del gas que se alimenta al reactor.

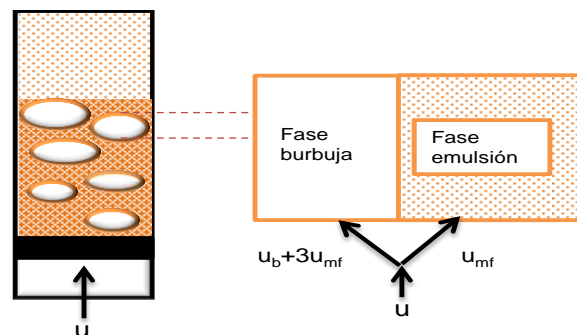


Figura 2.11. Esquema de la zona emulsión y burbuja en lecho fluidizado.

La velocidad del gas en un lecho fluidizado afecta a su comportamiento hidrodinámico y éste es un factor importante a tener en cuenta para elegir el mejor modelo que prediga los resultados experimentales. Por ello, se realizaron varios experimentos preliminares con la caliza “Granicarb” a varias velocidades del gas de reacción (16-20-26 cm/s) para analizar su efecto sobre la velocidad de sulfatación del sorbente en unas condiciones de operación de 900 °C y 40% CO₂. El peso de muestra de caliza introducida al lecho se varió entre 4 y 6.5 gramos con el fin de mantener constante la relación caudal de SO₂-peso de caliza alimentado en cada experimento (ver Tabla 2.3). Para asegurar una correcta fluidización de los sólidos durante los ensayos, la velocidad del gas fue como mínimo 2.5 veces la velocidad de mínima fluidización. Esta velocidad de mínima fluidización se calculó a partir de la ecuación de Wen y Yu y utilizando los parámetros $C_1=25.18$ y $C_2=0.037$ (Adánez y Abanades, 1991).

En la Figura 2.12 se muestran los resultados conversión-tiempo obtenidos con diferentes velocidades del gas de reacción. Como puede observarse, la velocidad de sulfatación permanece prácticamente constante independientemente de la velocidad de gas utilizada, lo que nos indica que la transferencia de materia entre ambas fases puede considerarse infinita en las condiciones de operación utilizadas. Tras estos ensayos se eligieron como condiciones base para los diferentes experimentos, 5.0 gramos de sorbente y una velocidad de gas de 20 cm/s.

Tabla 2.3. Experimentos preliminares para el estudio en LF discontinuo.

T (°C)	CO ₂ (%)	dp (mm)	SO ₂ (ppm)	w (g)	u (cm/s)	u/w	u/u _{mf}
Caliza Granicarb							
900	40	0.3-0.5	3000	4	16	4	2.6
				5	20	4	3.2
				6.5	26	4	4.2

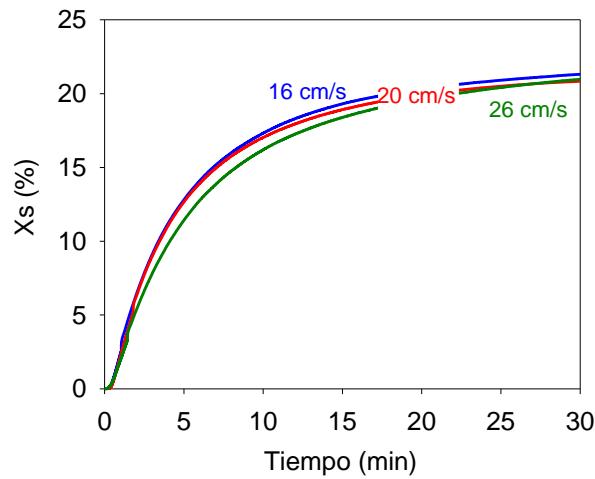


Figura 2.12 Efecto de la velocidad de fluidización sobre la conversión de sulfatación de la caliza “Granicarb” a 900 °C, 3000 ppm SO₂, 40% CO₂, dp= 0.3-0.5 mm.

En la Tabla 2.4 se muestra un listado de los experimentos realizados con los cuatro sorbentes cálcicos para analizar el efecto de las distintas variables de operación, como la concentración de CO₂, la temperatura, el diámetro partícula del sorbente y la concentración de SO₂, sobre la velocidad de sulfatación.

Tabla 2.4. Experimentos de sulfatación llevados a cabo en el LF discontinuo.

Sorbente	T (°C)	CO ₂ (%)	dp (mm)	SO ₂ (ppm)	w (g)	u (cm/s)
<i>Caliza Granicarb</i>						
	800	0/15/40/60/80/90	0.3-0.5	3000	5	20
	850					
	900					
	925					
	950					
	900	40/80	0.3-0.5	1500	5	20
				3000		
				4500		
	850/950	80	0.2-0.3	3000	5	20
			0.3-0.5			
			0.5-0.63			
	900	40/80	0.2-0.3	3000	5	20
			0.3-0.5			
			0.5-0.63			

<i>Caliza Brecal</i>						
800	0/15/40/60/80/90	0.3-0.5	3000	5	20	
850						
900						
925						
950						
900	40/80	0.3-0.5	1500	5	20	
			3000			
			4500			
900	40/80	0.2-0.3	3000	5	20	
		0.3-0.5				
		0.5-0.63				
<i>Caliza Horcallana</i>						
850	0/15/40/60/80/90	0.3-0.5	3000	5	20	
900						
925						
950						
900	40/80	0.3-0.5	1500	5	20	
			3000			
			4500			
<i>Dolomía Sierra de Arcos</i>						
850	0/15/40/60/80/90	0.3-0.5	3000	5	20	
900						
925						
950						
900	40	0.3-0.5	1500	5	20	
			3000			
			4500			
850	80	0.3-0.5	1500	5	20	
			3000			
			4500			
900	40	0.2-0.3	3000	5	20	
		0.3-0.5				
		0.5-0.63				
850	80	0.2-0.3	3000	5	20	
		0.3-0.5				
		0.5-0.63				

2.5 Resultados del lecho fluidizado discontinuo.

Como se ha comentado anteriormente, la sulfatación de los sorbentes cálcicos en oxidación puede tener lugar en condiciones en las que el CaCO_3 puede calcinar o permanecer como CaCO_3 . Las grandes diferencias (especialmente en la porosidad y superficie específica) entre el sorbente calcinado y sin calcinar tendrá importantes consecuencias sobre su reactividad y capacidad de sulfatación. Existe una amplia bibliografía analizando la velocidad de sulfatación de sorbentes cálcicos en condiciones de combustión con aire, tanto en condiciones calcinantes (Borgwardt, 1970; Adánez y cols., 1993a, 1996a; Abanades y cols., 2000) como no calcinantes (Tullin y Ljungstroem, 1989; Fuertes y cols., 1994a,95; Rahmani y Sohrabi, 2006). Sin embargo, es mucho menor el número de trabajos que analizan este proceso en condiciones de oxidación, donde las concentraciones de CO_2 y SO_2 son más elevadas que en la combustión convencional con aire (Tullin y cols., 1993; Fuertes y cols., 1994b; Liu y cols., 2000).

En esta sección se ha estudiado en el LF discontinuo el efecto de las distintas variables de operación (concentración de CO_2 , temperatura, tamaño de partícula de sorbente, concentración de SO_2) para cada una de estas condiciones (calcinantes y no calcinantes) utilizando los cuatro sorbentes cálcicos. En la Figura 2.13 se han representado en el diagrama de equilibrio los principales experimentos llevados a cabo, con el fin de identificar con mayor claridad las condiciones de operación calcinantes o no calcinantes para cada sorbente cálcico utilizado.

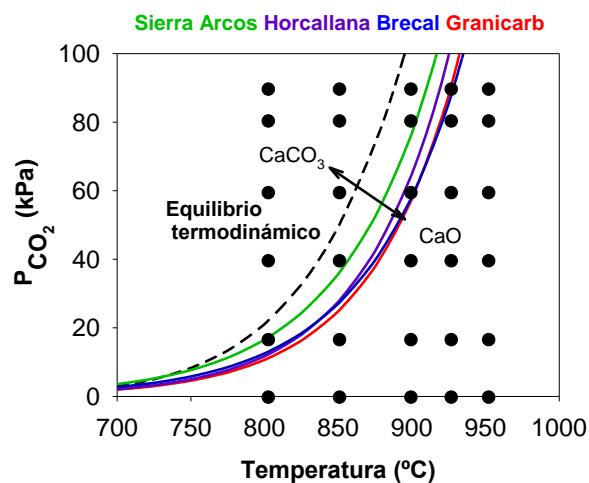


Figura 2.13. Experimentos realizados en el LF discontinuo.

2.5.1 Efecto de la concentración de CO₂.

El proceso de oxidación se basa en introducir al sistema una mezcla de O₂ y CO₂ como comburente. Por lo tanto, la concentración de CO₂ es un factor de gran importancia a tener en cuenta en el proceso porque dependiendo de ésta y de la temperatura de operación, los sorbentes cálcicos pueden encontrarse en condiciones calcinantes o no calcinantes.

Para analizar el efecto de la presión parcial de CO₂ sobre la reacción de sulfatación de los sorbentes, se realizaron experimentos con diferentes concentraciones de CO₂, entre 0 y 90% en volumen, manteniendo constante la concentración de SO₂ alimentada, 3000 ppm, y el tamaño de partícula del sorbente cálcico, 0.3-0.5 mm. Este tipo de experimentos son muy útiles a la hora de estudiar la reactividad de los sorbentes cálcicos durante los primeros minutos de reacción. Sin embargo, debido a que a medida que transcurre la reacción la velocidad de sulfatación se hace más lenta y la cantidad de sorbente introducida es pequeña, los experimentos realizados en el LF discontinuo no permiten analizar con precisión la velocidad de sulfatación a tiempos de reacción largos ya que las variaciones de concentración de SO₂ que se miden son muy pequeñas y entran dentro del error experimental.

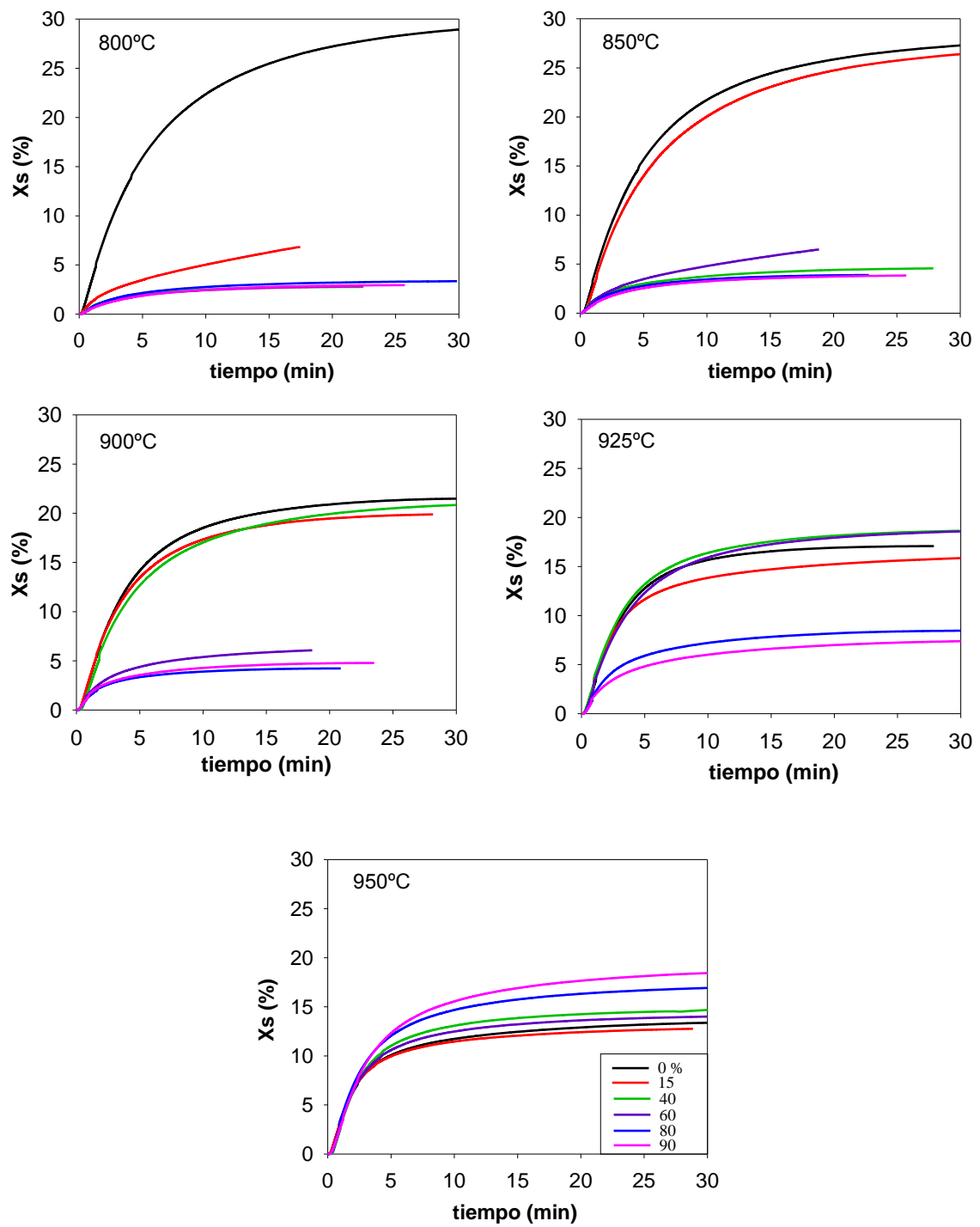


Figura 2.14. Influencia de la concentración de CO₂ en la conversión de sulfatación de la caliza “Granicarb” a diferentes temperaturas de operación. $d_p = 0.3-0.5$ mm, 3000 ppm de SO₂.

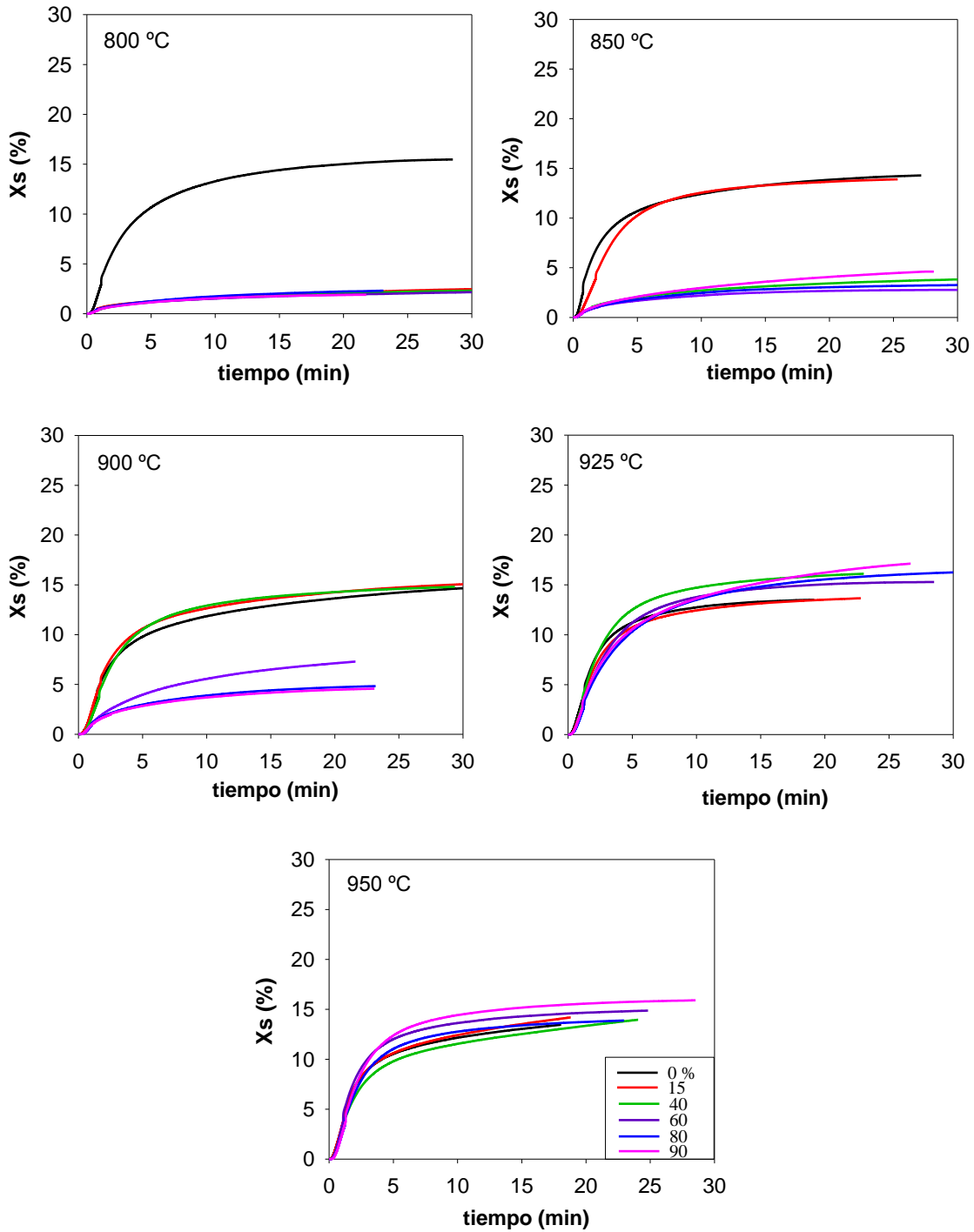


Figura 2.15. Influencia de la concentración de CO_2 en la conversión de sulfatación de la caliza "Brecal" a diferentes temperaturas de operación. $dp=0.3-0.5 \text{ mm}$, $3000 \text{ ppm de } \text{SO}_2$.

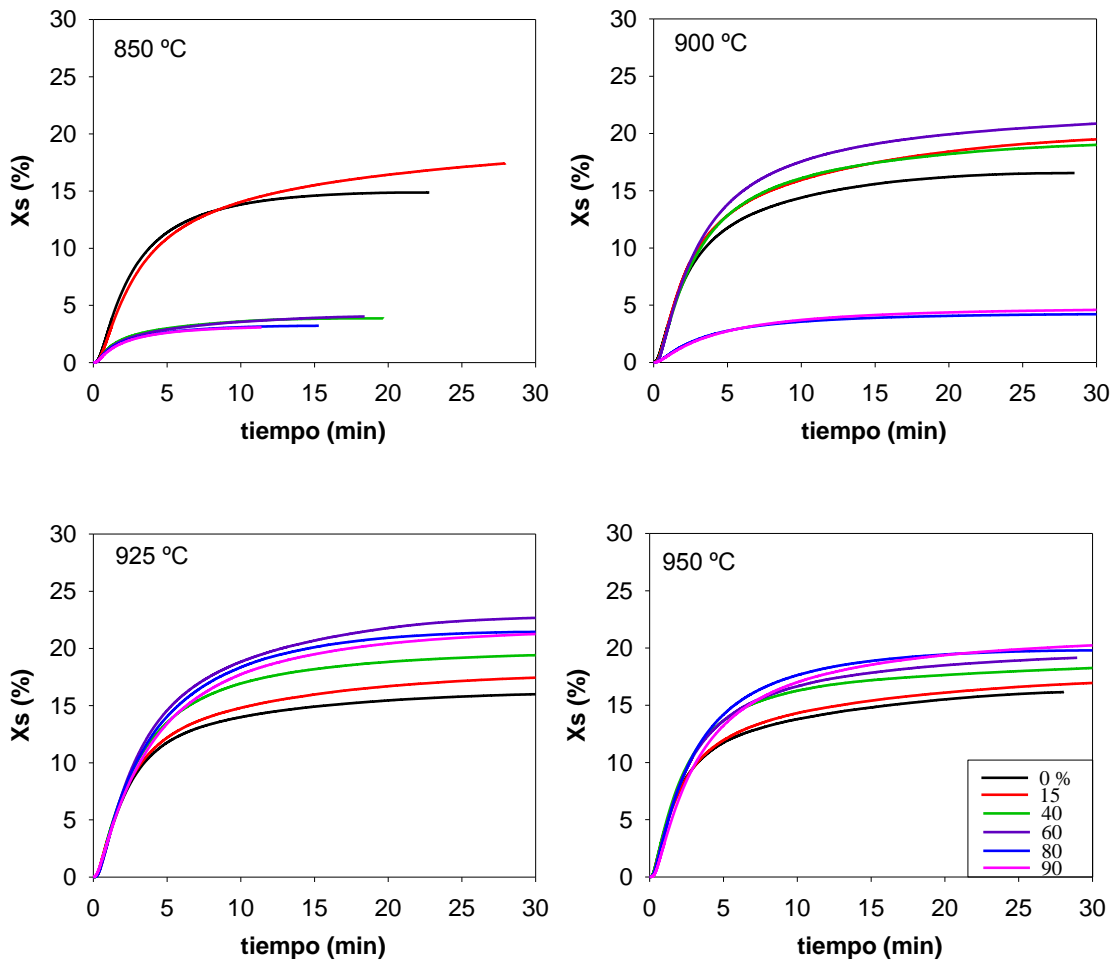


Figura 2.16. Influencia de la concentración de CO₂ en la conversión de sulfatación de la caliza “Horcallana” a diferentes temperaturas de operación. $dp=0.3-0.5$ mm, 3000 ppm de SO₂.

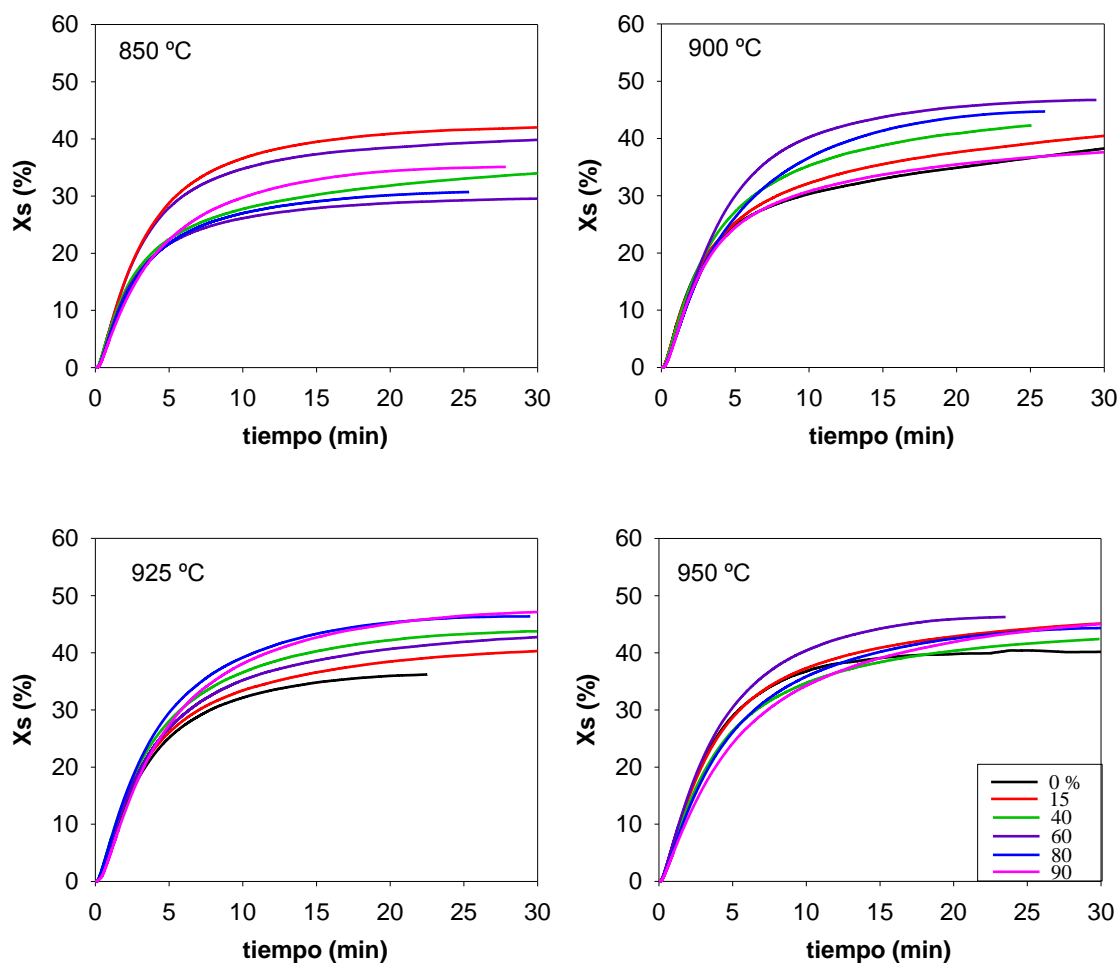


Figura 2.17. Influencia de la concentración de CO_2 en la conversión de sulfatación de la *dolomía* “Sierra de Arcos” a diferentes temperaturas de operación. $dp=0.3-0.5$ mm, 3000 ppm de SO_2

En las Figuras 2.14-2.17 se muestra el efecto de la concentración de CO_2 para los experimentos realizados a diferentes temperaturas con los cuatro sorbentes cálcicos. En todos los casos se observó el mismo esquema de reacción en donde el proceso de sulfatación se lleva a cabo en dos etapas: en los primeros minutos de la reacción se tiene una velocidad de sulfatación relativamente rápida, aparentemente controlada por la difusión de gas reactante a través del sistema poroso de la partícula y/o la reacción química, la cual viene seguida por una segunda etapa caracterizada por un descenso de la velocidad de reacción, la cual aparentemente está controlada por la difusión del gas a través de la capa producto formado, $CaSO_4$. Estos resultados también fueron observados por otros autores (Abanades y cols., 2000, 2003; Borgwardt, 1970; Dennis y Hayhurst, 1986; Fuertes y cols., 1994a; Suyadal y cols., 2005; Tullin y cols., 1993; Wang y cols.,

2010). Además, como se observa en dichas figuras, para las calizas existen dos tipos de comportamiento bien diferenciados dependiendo de si se encuentran operando en condiciones calcinantes o no calcinantes. Los mayores valores de sulfatación se alcanzaron en condiciones calcinantes debido a que la mayor porosidad del sorbente de partida (CaO en lugar de CaCO_3) facilitó el acceso del SO_2 hacia las partes más internas de las calizas antes de que se produjera el bloqueo de los poros más externos de la partícula. Por el contrario, en condiciones no calcinantes, en donde se produce la sulfatación directa del sorbente, la velocidad de reacción fue más lenta debido a su baja porosidad de partida.

Cabe resaltar que en algunas condiciones de operación correspondientes a condiciones calcinantes, pero cercanas a la curva de equilibrio termodinámico de calcinación CaCO_3 - CaO , se observó un comportamiento similar al que se produce cuando se opera en condiciones no calcinantes. Este hecho es debido a que, como se determinó en ATG, existe una zona de operación en donde la velocidad de sulfatación es mayor que la de calcinación y por tanto el comportamiento del sorbente se asemeja más a uno sin calcinar. Por lo tanto se puede concluir que existe una zona de condiciones calcinantes en donde el sorbente se comporta como en condiciones no calcinantes produciéndose la sulfatación directa del CaCO_3 .

Asimismo, se observó que una vez definidas las condiciones de operación, calcinantes o no calcinantes, la influencia de la concentración de CO_2 sobre la velocidad de sulfatación del sorbente era despreciable. Estos resultados fueron similares a los reportados por otros investigadores trabajando en ATG y utilizando tamaños de caliza menores (Snow y cols., 1988) que los usados en este trabajo.

Trabajando con la dolomía no se vio una diferencia tan clara como con las calizas entre operar en condiciones calcinantes y no calcinantes sobre la velocidad de sulfatación. Esto es debido a que, bajo las condiciones de operación correspondientes a no calcinantes para el CaCO_3 , el MgCO_3 presente en la dolomía se descompone a MgO confiriéndole una mayor porosidad por unidad de calcio para el proceso de sulfatación y por tanto el sorbente alcanza conversiones de sulfatación mayores y similares a las que se obtienen cuando se opera bajo condiciones calcinantes.

2.5.2 Influencia del proceso de sulfatación sobre la etapa de calcinación.

Debido a que la calcinación y la sulfatación son procesos que se producen de forma simultánea en el lecho fluidizado discontinuo (diferente de lo que ocurre en la ATG donde ambos procesos se realizan de forma independiente y consecutiva), existe la posibilidad de que la etapa de calcinación se vea afectada o impedida por la sulfatación si se produce el bloqueo de los poros externos de la partícula antes de que tenga lugar la calcinación completa del sorbente. De la misma forma, también puede ocurrir que el proceso de sulfatación se vea afectado por el proceso de calcinación. Por tanto, para analizar la influencia o interferencia entre ambos procesos, además de la conversión de sulfatación, también se calculó la conversión de calcinación de las calizas en los experimentos de sulfatación en el lecho fluidizado discontinuo. Además, para comparar y analizar con detalle la influencia del proceso de sulfatación sobre la etapa de calcinación, se realizaron también con la caliza “Granicarb” los mismos experimentos, exactamente en las mismas condiciones de operación, pero sin presencia de SO_2 en el gas de entrada al reactor, es decir, se llevaron a cabo varias inyecciones de caliza “Granicarb” en el lecho de arena y se midieron las concentraciones de CO_2 a la salida del reactor.

Como se muestra en la Figura 2.18, se observó que la temperatura y la concentración de CO_2 tenían influencia en la etapa de calcinación. Así, la velocidad de calcinación aumentó al aumentar la temperatura y al disminuir de la concentración de CO_2 en el reactor. Estos resultados coinciden con los resultados obtenidos previamente en ATG. Además, como se puede ver en la Figura 2.18, cuando se comparan los resultados de las curvas de conversión de calcinación frente al tiempo con y sin SO_2 en el gas alimentado al reactor se observa que la reacción de sulfatación apenas afecta a la velocidad de calcinación. Esto es debido a que en todos los experimentos realizados, la velocidad de calcinación es mucho más rápida que la velocidad de sulfatación, de tal forma que la influencia del proceso de sulfatación sobre el proceso de calcinación puede considerarse despreciable.

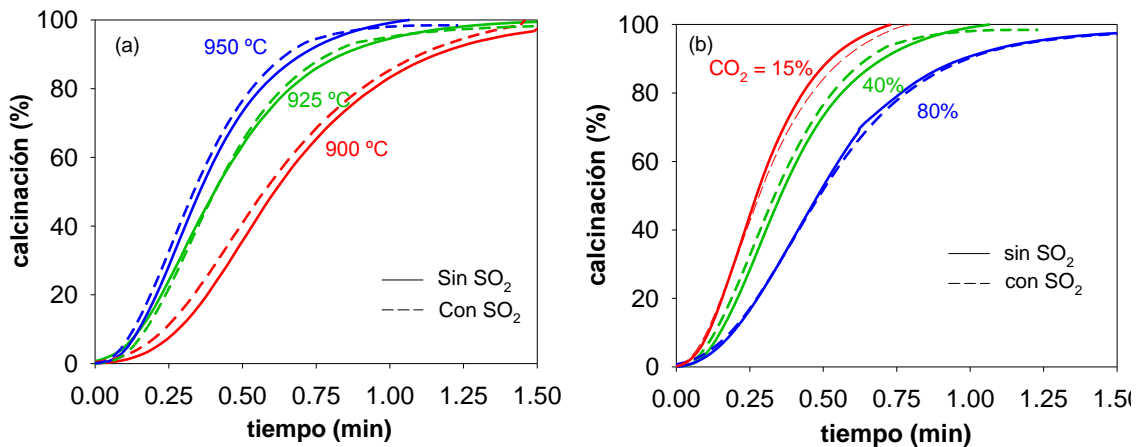


Figura 2.18. Efecto de la reacción de sulfatación sobre la etapa de calcinación a) a diferentes temperaturas, 40% CO₂, dp=0.3-0.5 mm y b) con diferentes concentraciones de CO₂, T= 900 °C, dp= 0.3-0.5 mm.

Del mismo modo, en la sección 2.5.1 al analizar la influencia de la concentración de CO₂ en la reacción de sulfatación, también se ha analizado el efecto de la etapa de calcinación sobre el proceso de sulfatación. Como se ha visto en la Figura 2.18, la velocidad de calcinación depende de la concentración de CO₂, sin embargo, en la sección 2.5.1 se vio que la conversión de sulfatación alcanzada por los sorbentes era independiente de la concentración de CO₂ utilizada, tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes. Por lo tanto, se puede concluir que en un lecho fluidizado la influencia o la interferencia de la calcinación sobre el proceso de sulfatación puede considerarse despreciable.

2.5.3 Efecto de la temperatura.

Para analizar el efecto de la temperatura de reacción sobre la velocidad de sulfatación de los sorbentes cálcicos, se llevaron a cabo experimentos a diferentes temperaturas con valores comprendidos entre los 800 y 950 °C, correspondientes a los valores típicos utilizados en calderas de lecho fluidizado, y con un tamaño de partícula comprendido en el intervalo 0.3-0.5 mm.

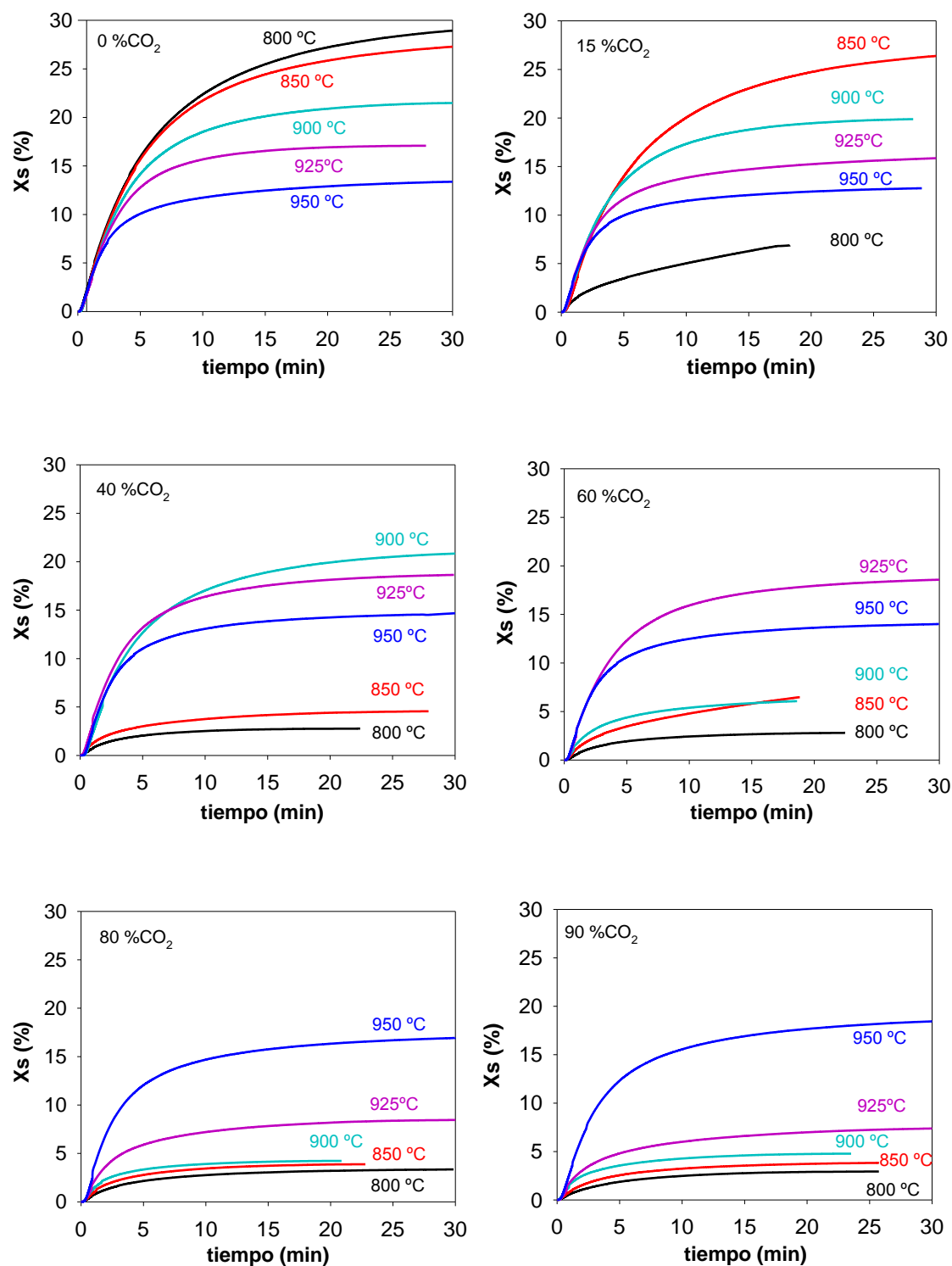


Figura 2.19. Efecto de la temperatura de operación sobre la velocidad de sulfatación de la caliza “Granicarb” para diferentes concentraciones de CO_2 . $dp = 0.3\text{-}0.5\text{ mm}$, 3000 ppm SO_2 .

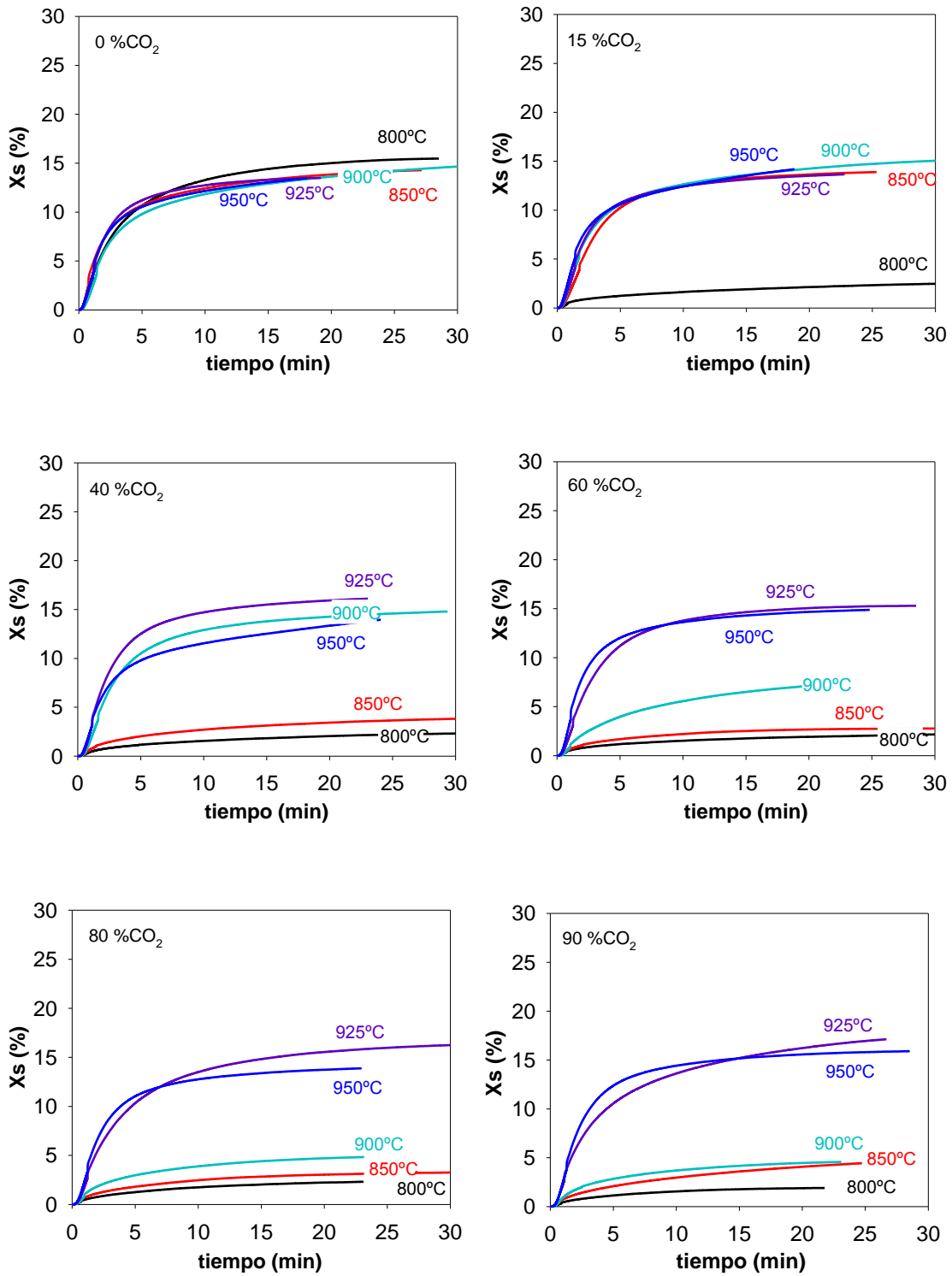


Figura 2.20. Efecto de la temperatura de operación sobre la velocidad de sulfatación de la caliza “Brecal” para diferentes concentraciones de CO₂. $d_p = 0.3-0.5$ mm, 3000 ppm SO₂.

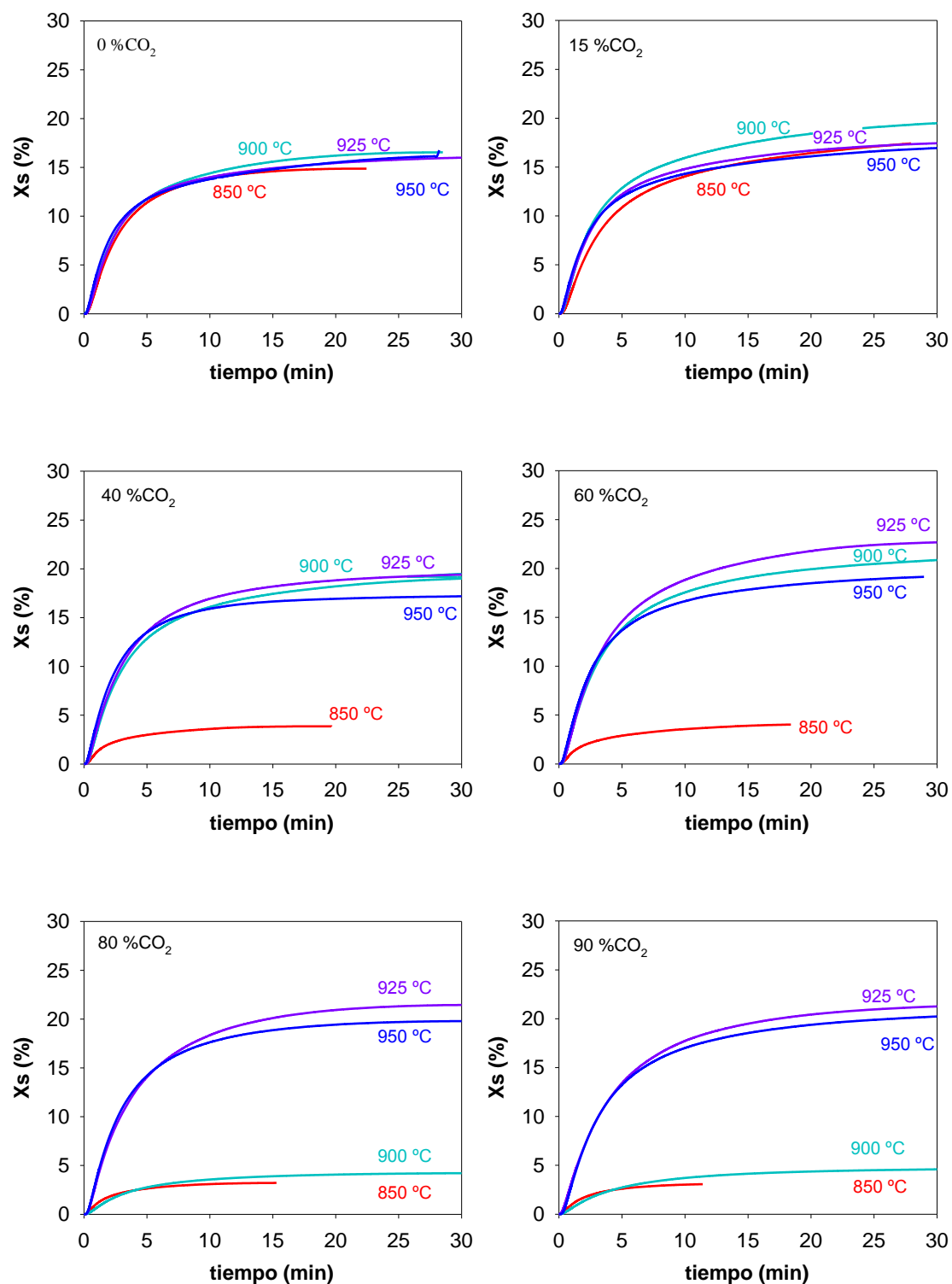


Figura 2.21. Efecto de la temperatura de operación sobre la velocidad de sulfatación de la caliza "Horcallana" para diferentes concentraciones de CO_2 , $d_p = 0.3-0.5 \text{ mm}$, 3000 ppm SO_2 .

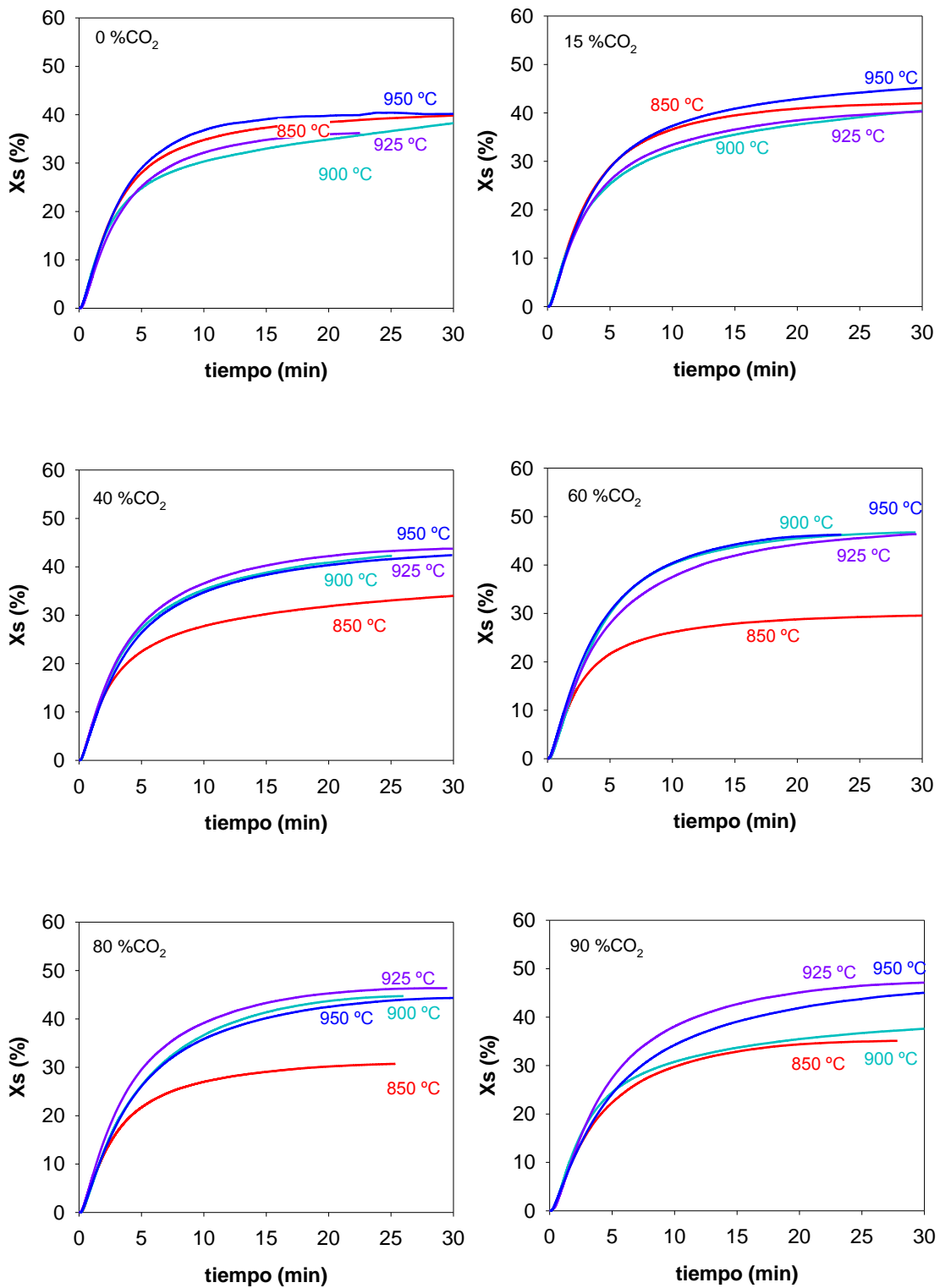


Figura 2.22. Efecto de la temperatura de operación sobre la velocidad de sulfatación de la *dolomía* “Sierra de Arcos” para diferentes concentraciones de CO_2 . $d_p = 0.3-0.5 \text{ mm}$, 3000 ppm SO_2 .

En las Figuras 2.19-2.22 se han representado los resultados de conversión-tiempo obtenidos con los cuatro sorbentes analizados para diferentes concentraciones de CO₂. Para la caliza “Granicarb” (Figura 2.19), se observó un efecto diferente de la temperatura dependiendo de si las condiciones eran calcinantes o no calcinantes. En el caso de operar en condiciones no calcinantes (sulfatación directa) la velocidad de sulfatación aumentó al aumentar la temperatura de reacción. Por el contrario, en condiciones calcinantes (sulfatación indirecta), para tiempos de reacción pequeños, la velocidad de reacción apenas estuvo influenciada por la temperatura; sin embargo, para tiempos de reacción mayores, la velocidad de reacción disminuyó con el aumento de temperatura y, por lo tanto, a mayores temperaturas se obtuvieron menores conversiones de sulfatación.

En las calizas “Brecal” y “Horcallana” (Figuras 2.20 y 2.21), a diferencia de la caliza “Granicarb”, no se observó una gran influencia de la temperatura de operación sobre la velocidad de sulfatación una vez definidas las condiciones de trabajo (calcinantes o no calcinantes). Esta diferencia de comportamiento puede atribuirse al hecho de que estas calizas presenten una menor tendencia a la sinterización y por tanto las conversiones de sulfatación alcanzadas a diferentes temperaturas una vez definidas las condiciones de operación, calcinantes o no calcinantes, sean muy similares.

En la dolomía “Sierra de Arcos” (Figura 2.22) se observó un efecto muy similar al de las calizas “Brecal” y “Horcallana”, pero existiendo una menor diferencia entre las conversiones de sulfatación alcanzadas cuando se trabaja en condiciones calcinantes o no calcinantes. Esta menor diferencia es debida a la descomposición del MgCO₃ a MgO en condiciones no calcinantes, lo cual confiere una mayor porosidad inicial a la dolomía semicalcinada.

En la Figura 2.23 se ha representado la conversión de sulfatación alcanzada por los cuatro sorbentes cálcicos a los 20 min de reacción en función de la temperatura y a distintas concentraciones de CO₂. Se puede observar que para las tres calizas, dependiendo de la concentración de CO₂, existe un valor de temperatura de operación mínimo a partir del cual se obtienen altas conversiones de sulfatación. Este valor de temperatura mínimo a cada concentración de CO₂ se corresponde con los valores de

temperatura determinados en ATG (Figura 2.6) donde se definió la temperatura mínima para tener una velocidad de calcinación alta. También se puede observar en la Figura 2.23 que este valor de temperatura aumenta con el aumento de la concentración de CO₂ debido a que cuanto mayor es la concentración de CO₂ en la caldera mayor es el valor de temperatura necesario para llevar a cabo el proceso de calcinación del CaCO₃.

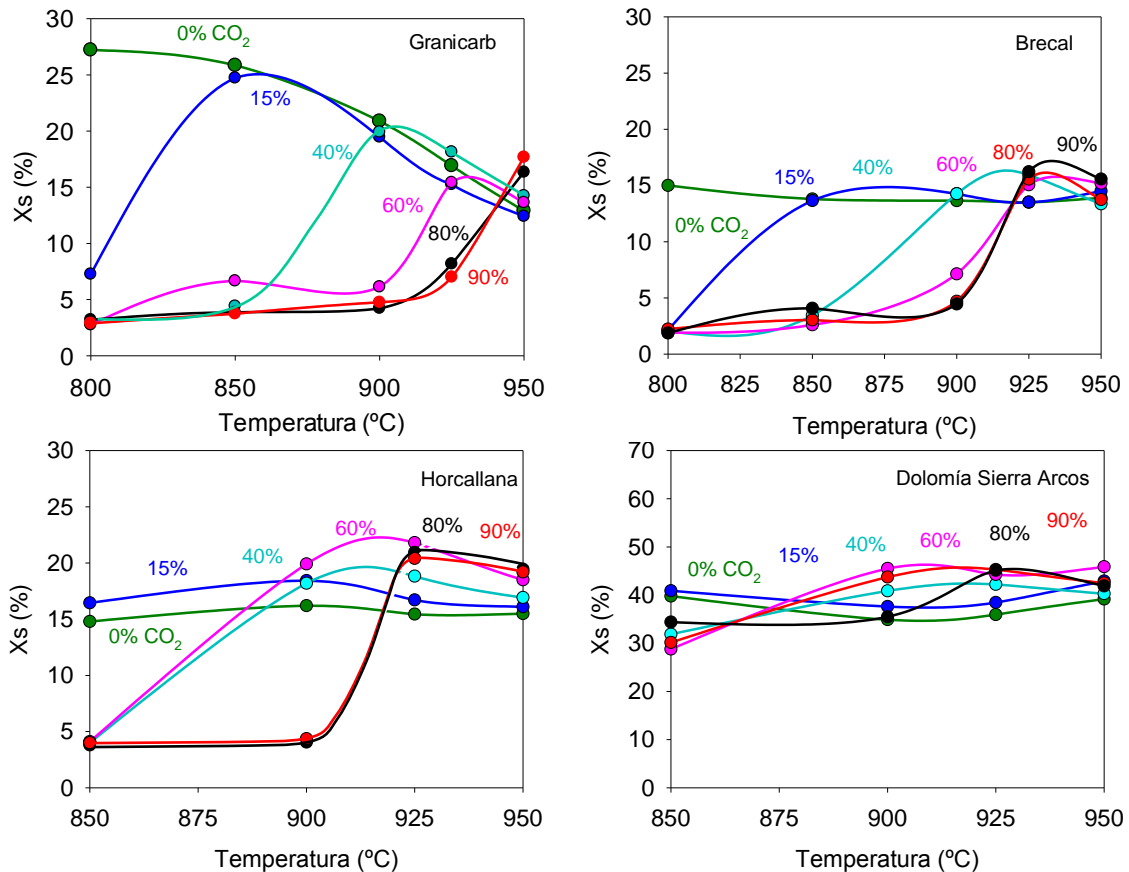


Figura 2.23. Conversión de sulfatación alcanzada por los cuatro sorbentes cálcicos a los 20 min de reacción a distintas temperaturas y concentraciones de CO₂.

Varios autores (Adánez y cols., 1994; Lyngfelt y Leckner, 1989; Ulerich y cols., 1980) han encontrado que la temperatura óptima de operación con respecto a la retención de SO₂ en calderas de LF operando en condiciones de combustión con aire (15% CO₂) estaba próxima a los 850 °C. Sin embargo, en los procesos de oxidación, en donde la concentración de CO₂ a lo largo del combustor es superior a la de los procesos de combustión con aire, variando entre un 65 y un 90% aproximadamente, la temperatura mínima de operación para obtener altos valores de retención de SO₂ tiene que ser

superior a la de combustión con aire, estando su valor entre 900 y 925 °C como se muestra en la Figura 2.23.

Para el caso de la dolomía “Sierra de Arcos” esta tendencia de la temperatura con la concentración de CO₂ no fue tan acusada (Figura 2.23) ya que, como se ha comentado anteriormente, en el intervalo de operación característico de la combustión de combustibles fósiles en LF, la dolomía se encuentra semi-calcinada (CaCO₃•MgO) o calcinada completamente (CaO•MgO) presentando una porosidad inicial por unidad de Ca mayor que la de las calizas (Tabla 2.1), lo que le permite alcanzar mayores conversiones de sulfatación incluso en condiciones no calcinantes.

2.5.4 Efecto del tamaño de partícula.

Un parámetro de estudio muy importante en los lechos fluidizados es el diámetro de partícula de sorbente. Es necesario elegir un tamaño de partícula de sorbente apropiado con el objetivo de evitar su elutriación durante el proceso de combustión cuando se opera en LF burbujeantes y de que permita una buena circulación de sólidos cuando se trabaja en LFC. Además, hay que tener en cuenta que debido al bloqueo de los poros en la parte más externa de la partícula por la formación de sulfato de calcio, se produce un descenso en la velocidad de sulfatación, pudiendo quedarse la parte interna de la partícula prácticamente sin reaccionar. Por lo tanto, se obtiene que la conversión de sulfatación disminuye al aumentar el tamaño de partícula.

En este trabajo, con el objetivo de analizar el efecto del tamaño de partícula del sorbente sobre la conversión de sulfatación, se realizaron pruebas experimentales con tres sorbentes, las calizas “Granicarb” y “Brecal” y dolomía “Sierra de Arcos”, tanto en condiciones calcinantes (900 °C y 40% CO₂) como no calcinantes (900 °C y 80% CO₂). Los cortes de tamaño de partícula utilizados fueron: 0.2-0.3, 0.3-0.5 y 0.5-0.63 mm. Hay que indicar que estudios previos realizados en ATG (García-Labiano y cols., 2011), mostraron que la caliza “Horcallana” manifestaba el mismo comportamiento que la caliza “Granicarb” con respecto al tamaño de partícula y por ello no se consideró relevante realizar el análisis con esta caliza.

En la Figura 2.24 se muestra a modo de ejemplo la influencia del tamaño de las partículas de la caliza “Granicarb” sobre la conversión de sulfatación con el tiempo. Se observa como la velocidad de la reacción de sulfatación aumenta al disminuir el tamaño de las partículas. Por consiguiente, la conversión máxima alcanzada es menor cuanto mayor es el tamaño de partícula tanto en condiciones calcinantes como en condiciones no calcinantes. Esto se debe a que el volumen de partícula reaccionado antes de que se produzca el taponamiento de los poros con respecto al volumen total de partícula es mayor cuanto menor es el tamaño de partícula.

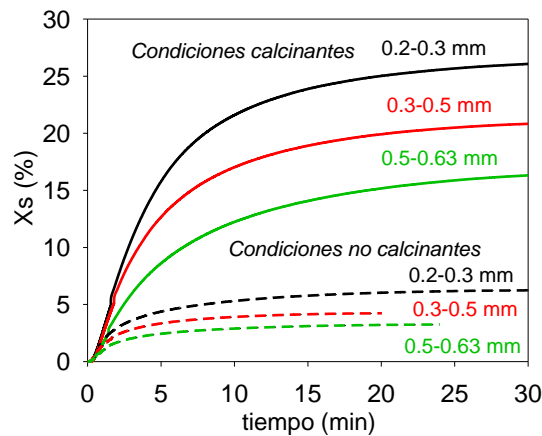


Figura 2.24. Influencia del tamaño de partícula sobre la conversión de sulfatación de la caliza “Granicarb” en condiciones calcinantes (40% CO₂) y no calcinantes (80% CO₂). T= 900°C, 3000 ppm SO₂.

Con el objetivo de analizar en más profundidad el comportamiento de los sorbentes, se analizaron varias partículas sulfatadas mediante la técnica SEM-EDX. En la Figura 2.25 se muestran las microfotografías realizadas mediante esta técnica a partículas de la caliza “Granicarb” tras experimentos de calcinación y posterior sulfatación de 24 horas llevados a cabo en termobalanza. Para tomar estas microfotografías, las partículas sulfatadas fueron previamente embebidas en resina, cortadas y pulidas. Se puede observar en estas microfotografías como en la parte interna de la partícula de menor tamaño existe una importante cantidad de azufre que ha reaccionado. Por el contrario, en la partícula de mayor tamaño, la conversión de sulfatación es muy baja estando la capa de sulfato de calcio únicamente en la superficie externa de la partícula y quedando todo el interior de la partícula sin reaccionar. Estos resultados están en concordancia con los resultados experimentales realizados en el lecho fluidizado discontinuo y muestran

que este tipo de calizas sigue un modelo de núcleo decreciente durante el proceso de sulfatación. También hay que destacar que para los tres tamaños de partícula analizados las conversiones alcanzadas por el sorbente fueron notablemente mayores en condiciones de operación calcinantes que en no calcinantes debido a la mayor porosidad desarrollada por las partículas durante el proceso de calcinación.

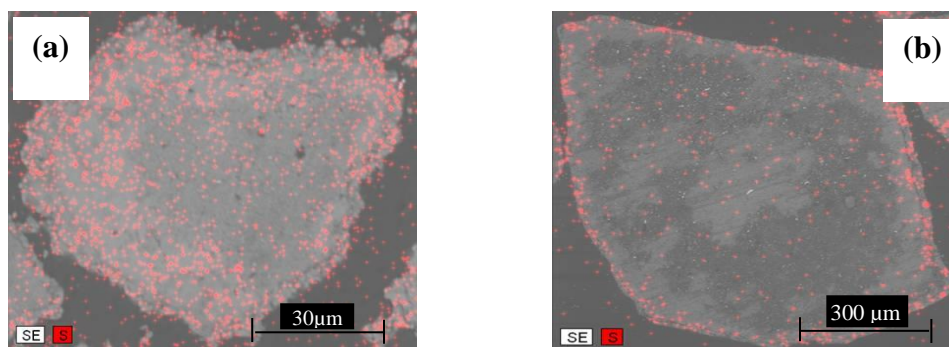


Figura 2.25. Micrografías SEM-EDX mostrando la concentración relativa de azufre en el interior de partículas de caliza “Granicarb” de diferente tamaño parcialmente sulfatadas. (a) $dp = 0.06-0.1$ mm; (b) $dp = 0.8-1.0$ mm.

En la Figura 2.26 se muestra la conversión de sulfatación de diferentes tamaños de partícula de la caliza “Brecal” en función del tiempo de reacción. Como puede verse, con esta caliza se observa un comportamiento totalmente diferente a la caliza “Granicarb” durante la primera etapa de reacción, ya que la velocidad de sulfatación y la capacidad de sulfatación del sorbente durante los primeros minutos de reacción es independiente del tamaño de partícula.

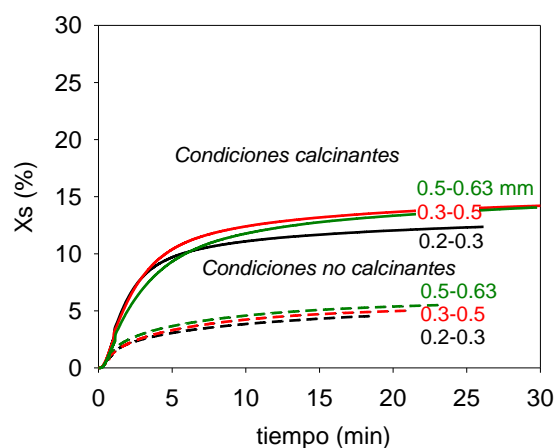


Figura 2.26. Influencia del diámetro de partícula sobre la velocidad de sulfatación de la caliza “Brecal” en condiciones calcinantes (40% CO_2) y no calcinantes (80% CO_2). $T = 900^\circ C$, 3000 ppm SO_2 .

Estos resultados también coinciden con lo observado por García-Labiano y col. (2011) mediante ATG. Este comportamiento es atribuido al hecho de que la caliza “Brecal” desarrolla durante la calcinación micro y macro fracturas formando un conglomerado de pequeñas partículas, las cuales cuando se sulfatan lo hacen tanto por la parte externa de la partícula como por las fracturas generadas, siguiendo un modelo de sulfatación en red (Laursen y cols., 2000) como se observa en la Figura 2.27.

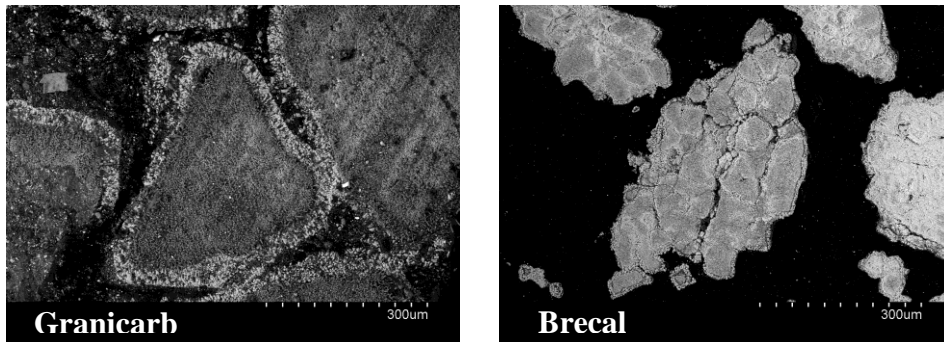


Figura 2.27. Fotos SEM de la sección interna de las partículas sulfatadas a 900 °C bajo condiciones de sulfatación indirecta. 60% CO₂, dp = 0.3–0.5 mm, 3000 ppm SO₂.

No obstante, cabe mencionar que en experimentos realizados en ATG con tiempos largos de reacción se observó que una vez sulfatada la capa externa de las partículas y saturadas las micro y macro fracturas, el comportamiento de esta caliza era similar al de la caliza “Granicarb”, aumentando la conversión de sulfatación para un mismo tiempo de reacción conforme disminuía el tamaño de partícula, tal y como se muestra en la Figura 2.28 (García-Labiano y cols., 2011; Rufas, 2013)

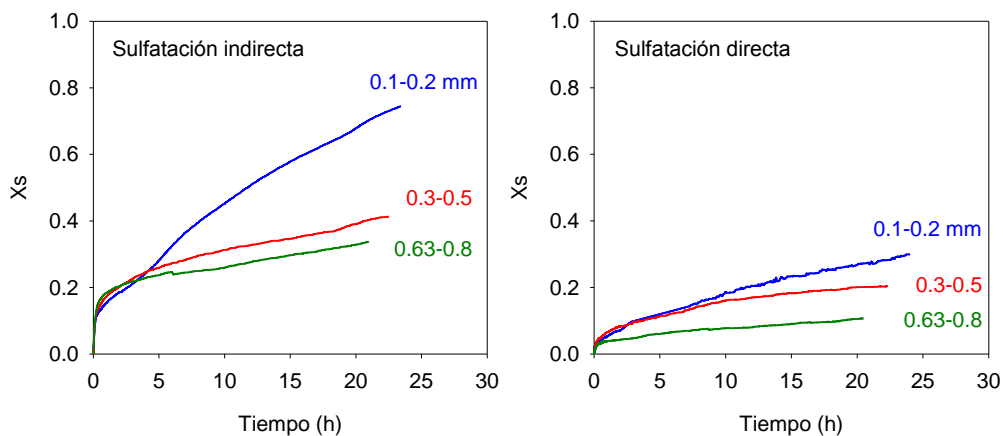


Figura 2.28. Influencia del tamaño de partícula en la conversión de sulfatación de la caliza “Brecal”. 3000 ppm SO₂, 60% CO₂. Sulfatación indirecta (900 °C) y sulfatación directa (800 °C).

Con la dolomía “Sierra de Arcos” unas condiciones de operación de 80% de CO₂ y 900 °C se corresponden con condiciones calcinantes (ver Figura 2.13). Por tanto, con el objetivo de analizar el efecto del tamaño de partícula en condiciones no calcinantes, fue necesario disminuir la temperatura de operación hasta los 850 °C manteniendo la concentración de CO₂ en un 80%. La Figura 2.29 muestra los resultados obtenidos tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes. Al igual que en el caso de las calizas se observa como la conversión de sulfatación aumentó al disminuir el diámetro de partícula en ambos casos.

Comparando los resultados obtenidos con respecto a los moles de calcio reaccionados entre la dolomía “Sierra de Arcos” y la caliza “Granicarb” (Figuras 2.24 y 2.29), se observa como los valores de conversión alcanzados por la dolomía fueron muy superiores debido al hecho de que bajo estas condiciones de operación el MgCO₃, característico de la dolomía (ver Tabla 2.1), se encuentra en forma de MgO actuando como inerte y por tanto aportando una mayor porosidad al sorbente. Este incremento de porosidad “útil” es lo que permite que el SO₂ difunda mejor hacia el interior de la partícula alcanzando mayores conversiones de sulfatación.

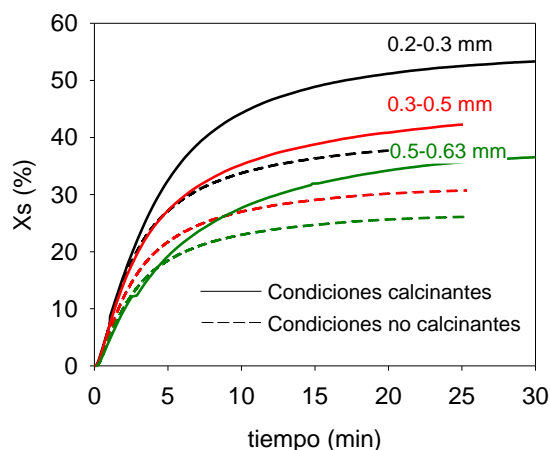


Figura 2.29. Influencia del tamaño de partícula sobre la conversión de sulfatación de la dolomía “Sierra de Arcos”. Condiciones calcinantes, 900 °C, 40% CO₂. Condiciones no calcinantes 850 °C, 80% CO₂.

2.5.5 Efecto de la concentración de SO₂.

La concentración de SO₂ existente en un reactor de LF depende del contenido en azufre del carbón utilizado. Sin embargo, para el mismo tipo de carbón, la concentración real

de SO_2 en el reactor será mayor en condiciones de oxidación que en condiciones de combustión convencional con aire debido a la recirculación al reactor de parte del gas de salida y al menor caudal de gas empleado para una misma unidad de potencia.

Para analizar el efecto de la concentración de SO_2 en la velocidad de sulfatación se realizaron experimentos con los cuatro sorbentes cálcicos, utilizando distintas concentraciones de SO_2 . En la Figura 2.30 se muestra a modo de ejemplo los resultados obtenidos con distintas concentraciones de SO_2 (1500, 3000 y 4500 ppm), tanto para condiciones calcinantes como no calcinantes, para la caliza “Granicarb”. Estos experimentos se realizaron a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y con un tamaño de partícula de 0.3-0.5 mm. Como se observa en dicha figura, a medida que aumenta la concentración de SO_2 aumenta la conversión de sulfatación alcanzada por las partículas, tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes, siendo más acusado el efecto en el caso de trabajar en condiciones calcinantes. Este incremento en la velocidad se debe a que, por definición, ésta es función exponencial de la concentración de SO_2 . Asimismo, también se observa como la conversión de sulfatación alcanzada es mayor para condiciones calcinantes que para no calcinantes ya que, como se ha comentado anteriormente trabajando en condiciones calcinantes la porosidad del sorbente es mayor permitiendo una mayor difusión del SO_2 hacia el interior de la partícula.

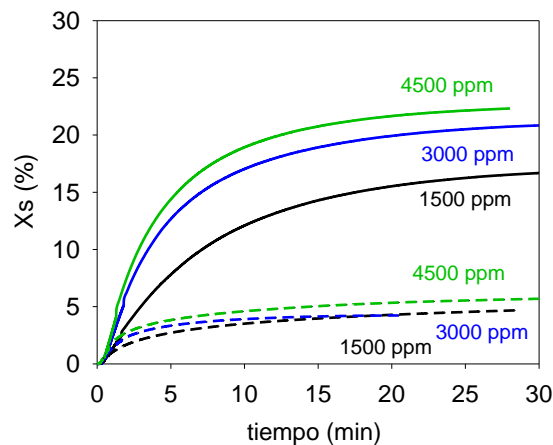
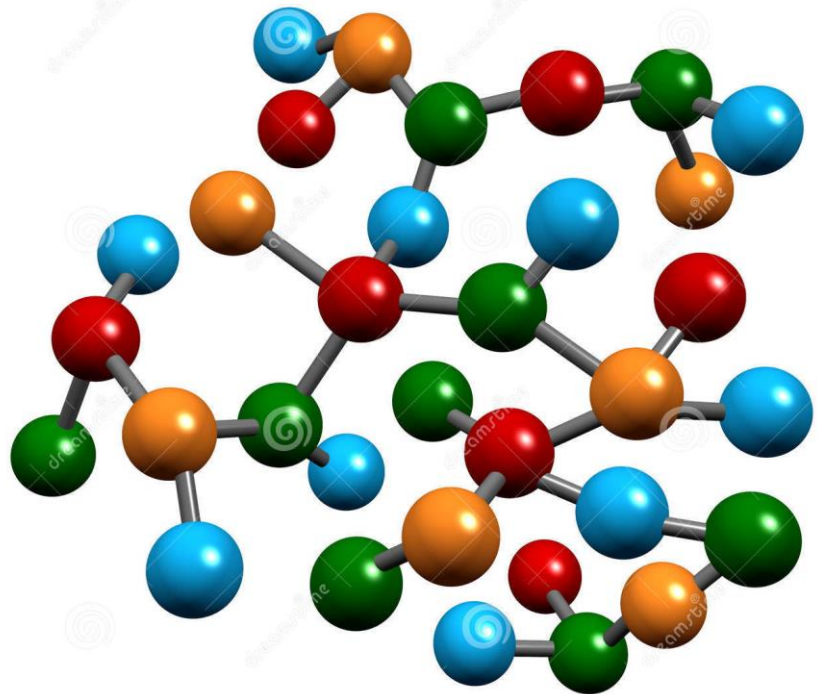


Figura 2.30. Efecto de la concentración de SO_2 condiciones calcinantes, 40% CO_2 , $900\text{ }^\circ\text{C}$, y no calcinantes, 80% CO_2 , $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Capítulo 3

Cinética de sulfatación



3. CINÉTICA DE SULFATACIÓN.

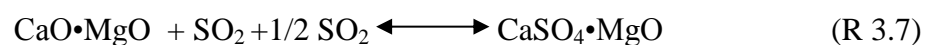
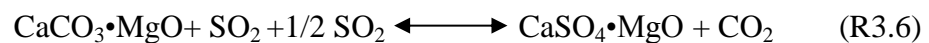
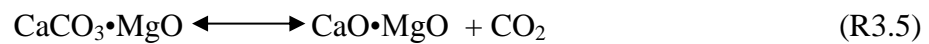
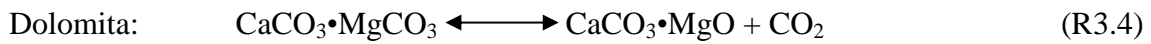
3.1 *Introducción.*

La reacción de sulfatación de compuestos cálcicos, como calizas (CaCO_3) y dolomías ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), 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 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 convencional con aire, pudiendo existir condiciones calcinantes o no calcinantes para el CaCO_3 dependiendo de la temperatura de operación del combustor.

En condiciones calcinantes, inicialmente, la calcinación del sorbente (R3.1) conduce a la formación en las partículas de una estructura porosa con altos valores de porosidad y superficie específica, por lo que los reactantes gaseosos (SO_2 y O_2) pueden difundir al interior de la partícula y reaccionar con el CaO (R3.2). El producto sólido de la reacción (CaSO_4) tiene un volumen molar mayor que el sólido reactante, pudiendo llegar a taponar los poros del sólido, lo que dificultará o disminuirá la velocidad de sulfatación.

En condiciones no calcinantes se producirá la reacción de sulfatación directa entre el sólido y los gases reactantes (R3.3). En el caso de las calizas, debido a su baja porosidad inicial, la reacción de sulfatación se producirá principalmente en la superficie externa de las partículas.

En el caso de las dolomías, 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 (R3.4). Así, en condiciones no calcinantes para el CaCO_3 , el sólido reactivo será la forma semi-calcinada (R.3.6) de la dolomía ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$), 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 (R3.5), el sólido reactivo será la forma calcinada de la dolomita ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$) (R3.7).



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 de sulfatación de los sorbentes cálcicos. Esta influencia puede cambiar incluso durante el transcurso de la reacción. Así, entre las principales resistencias que pueden controlar la velocidad de la reacción de sulfatación se pueden distinguir las siguientes:

- Difusión externa
- Difusión de SO_2 y O_2 en los poros de las partículas.
- Reacción química superficial.
- Difusión de SO_2 y O_2 a través de la capa de producto formado.

El proceso de sulfatación de los sorbentes cálcicos ha sido objeto de estudio por parte de numerosos grupos de investigación desde hace muchos años. En dichos estudios se ha tratado de representar modelos de reacción en la partícula para intentar predecir los resultados obtenidos experimentalmente. Existe en la bibliografía un elevado número de modelos de reacción que intentan predecir el comportamiento observado durante la sulfatación de sorbentes cálcicos en condiciones de combustión convencional con aire. Una parte de estos modelos se basan en modelos mecanísticos en los que se tiene en cuenta todos los procesos que tienen lugar en la reacción del gas con la partícula sólida en cualquier tiempo y conversión del sólido. Estos modelos se pueden dividir en modelos de poro (Ramachandran y Smith, 1977; Bhatia y Perlmutter, 1981; Sotirchos y

Yu, 1985; Sotirchos y Zarkanitis, 1993; Adánez y cols., 2000) o de grano (Bhattacharya y Purohit, 2004; Georgakis y cols., 1979; Hartman y Coughlin, 1976; Mahuli y cols., 1999; Yu y Sotirchos, 1987) y son capaces de predecir el comportamiento de los sorbentes en un amplio rango de condiciones de operación. Sin embargo, estos modelos son relativamente complejos y se hace difícil su integración en los modelos fluidodinámicos de calderas en donde además la combustión y la desulfuración se producen al mismo tiempo. Existe otro tipo de modelos más sencillos basados en ecuaciones empíricas o semi-empíricas que facilitan su integración en el modelado de retención de azufre en la caldera. Entre ellos, destacan los modelos que asemejan el proceso de sulfatación de las partículas de sorbente a procesos de desactivación catalítica (Lee y Georgakis, 1981; Suyadal y cols., 2005; Zheng y cols., 1982), a modelos de grano modificados en dos etapas (Han y cols., 2005), a modelos de núcleo decreciente con dos etapas (Hajaligol y cols., 1988; Tullin y cols., 1993; Fuertes y cols., 1994a) y difusividad variable (Rahmani y Sohrabi, 2006; Zevenhoven y cols., 1998a) y a modelos que suponen variable la superficie interna de las partículas (Zevenhoven y cols., 1998b). Los modelos anteriores han sido desarrollados para condiciones de combustión convencional con aire. No obstante, Liu y cols. (2000) usaron un modelo de núcleo decreciente para predecir el comportamiento de la sulfatación de sorbentes cálcicos en condiciones de oxicomustión en calderas de carbón pulverizado.

El objetivo de este capítulo es determinar la cinética de reacción del proceso de sulfatación de los sorbentes cálcicos y proponer un modelo de sulfatación capaz de predecir el comportamiento de las calizas operando en condiciones de oxicomustión a escalas de tiempo típicas de los LFC. Debido a que en estudios previos (de Diego y cols., 2011; García-Labiano y cols., 2011; Capítulo 2 de esta tesis) se ha observado que se obtienen mejores resultados en el proceso de sulfatación operando en condiciones calcinantes, el modelo desarrollado se centra en este tipo de condiciones. Asimismo, se ha prestado especial atención a la simplicidad del modelo con el fin de poder integrarlo fácilmente en un modelo de LFC.

3.2 Modelo de sulfatación.

Como se ha comentado anteriormente, la calcinación del sorbente conduce a la formación en las partículas de sorbente de una estructura porosa con altos valores de porosidad y superficie específica, por lo que los reactantes gaseosos (SO_2 y O_2) pueden difundir al interior de la partícula y reaccionar con el CaO . Sin embargo, durante el proceso de sulfatación, debido a que el producto sólido de la reacción (CaSO_4) tiene un volumen molar ($46 \text{ cm}^3/\text{mol}$) mayor que el del sólido reactante (CaO , $16.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$), se produce una disminución progresiva de la porosidad de las partículas y un taponamiento final de los poros de las partículas. Este proceso de taponamiento de los poros es especialmente importante en la parte más externa de las partículas, lo cual origina el bloqueo de los poros más externos de la partícula, haciendo que la utilización de los sorbentes cálcicos no sea completa ya que la parte más interna de las partículas queda sin reaccionar.

En el Capítulo 2 y en estudios previos realizados en el grupo de investigación (Abanades y cols., 2000; de Diego y cols., 2011; García-Labiano y cols., 2011) se vio 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 concluyó que la primera etapa de la reacción es muy rápida y especialmente en condiciones calcinantes está controlada por la reacción química y/o la difusión del gas reactante 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 comienza la segunda etapa, que es mucho más lenta y está controlada por la difusión del gas reactante a través de la capa de CaSO_4 formada. Abanades y cols. (2000) observaron que aunque la velocidad de sulfatación durante la segunda etapa es mucho menor que en la primera, esta actividad residual o velocidad de sulfatación de la segunda etapa puede llegar a ser responsable de las elevadas conversiones de sulfatación alcanzadas por las partículas con largos tiempos de residencia en LFC.

En la Figura 3.1 se muestra una curva conversión-tiempo típica del proceso de sulfatación donde se detallan las dos etapas controlantes de la reacción. En esta curva el

cambio de pendiente (X_1, t_1) representa el cambio en el mecanismo controlante de la velocidad de reacción.

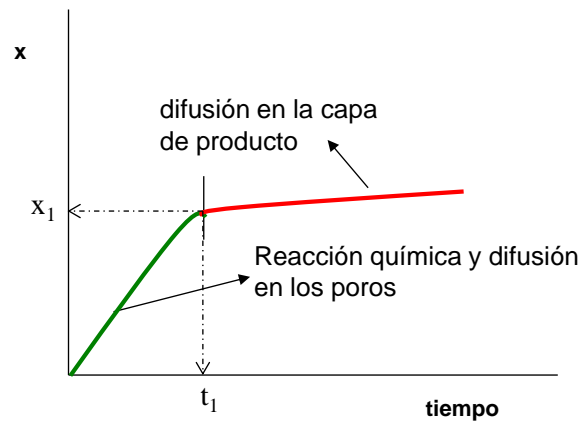


Figura 3.1. Curva conversión-tiempo típica de la sulfatación de un sorbente cálcico.

En la Figura 3.2 se muestra un esquema del modelo de sulfatación de partícula considerado en este trabajo para predecir el tipo de las curvas conversión-tiempo como las mostradas en la Figura 3.1.

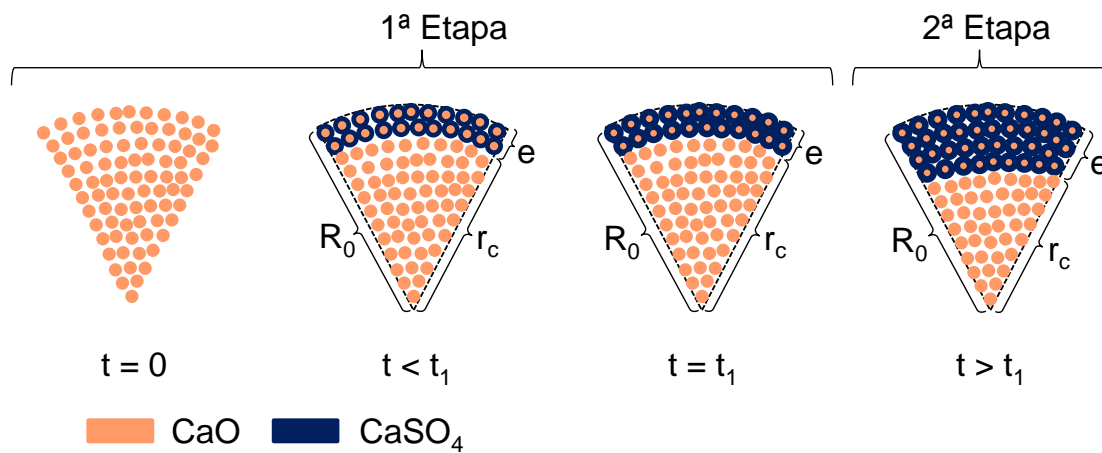


Figura 3.2. Esquema del Modelo de sulfatación de partícula considerado.

Como se observa en la Figura 3.2, en el modelo se supone que durante la primera etapa, el proceso de sulfatación está controlado por la reacción química y/o la difusión del gas reactante a través del sistema poroso de la partícula. Conforme se produce la reacción de sulfatación, el volumen de poros va disminuyendo, debido a que el volumen molar del CaSO_4 es mayor que el del CaO , y como consecuencia se produce el bloqueo de los

poros más externos, formando una capa relativamente delgada de CaSO_4 con conversión uniforme. Una vez se ha formado la capa de producto, comienza la segunda etapa de reacción más lenta controlada por la difusión del gas reactante a través de la capa de producto, la cual sigue el modelo de núcleo decreciente (MND).

Para desarrollar el modelo se han considerado las siguientes simplificaciones:

- La partícula es considerada esférica e isoterma.
- El tamaño de partícula no cambia durante la reacción.
- La calcinación del CaCO_3 es instantánea y sólo existe la sulfatación indirecta.

Las ecuaciones que definen el proceso de sulfatación de las partículas de caliza calcinada con estas simplificaciones se definen a continuación:

3.2.1 Primera etapa de reacción: Control por la difusión del gas reactante a través del sistema poroso de la partícula.

La ecuación (3.1) muestra la expresión general cuando la reacción en una partícula porosa esférica está controlada por la difusión del gas reactante a través de su sistema poroso:

$$\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN_{\text{CaO}}}{dt} = D_e \frac{dC_{\text{SO}_2}}{dr} \quad (3.1)$$

en donde r es el radio de partícula, N_{CaO} los moles de CaO , D_e el coeficiente de difusión efectivo del gas y C_{SO_2} la concentración de SO_2 que rodea a la partícula.

Integrando esta ecuación a lo largo del espesor de la capa en la que tiene lugar la reacción, R_0 - r_c , se obtiene la ecuación (3.2):

$$-\frac{dN_{\text{CaO}}}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R_0} \right) = 4\pi D_e C_{\text{SO}_2} \quad (3.2)$$

siendo r_c el radio del núcleo sin reaccionar y R_0 el radio inicial de la partícula.

En este trabajo se ha supuesto que el valor del coeficiente de difusión D_e no permanece constante durante la primera etapa de la reacción de sulfatación y depende de la

porosidad, ε , y de la tortuosidad, τ , de la capa más externa a la que tiene lugar la reacción:

$$D_e = D_0 \varepsilon / \tau \quad (3.3)$$

La tortuosidad se ha calculado a partir de la ecuación de Wakao y Smith (1962):

$$\tau = 1/\varepsilon \quad (3.4)$$

Sustituyendo la ecuación (3.4) en la ecuación (3.3) se obtiene que:

$$D_e = D_0 \varepsilon^2 \quad (3.5)$$

La evolución de la porosidad de la partícula de sorbente cálcico en la capa más externa durante la reacción de sulfatación viene expresada por la ecuación:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - x_l (1 - \varepsilon_0)(Z - 1) \quad (3.6)$$

siendo ε_0 la porosidad inicial de la partícula de sorbente, x_l la conversión de sulfatación en la capa externa de producto y Z el ratio entre los volúmenes molares del producto y del reactivo. Se ha utilizado un valor del ratio entre los volúmenes molares del CaSO_4 ($46 \text{ cm}^3/\text{mol}$) y del CaO ($16.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$) de $Z=2.72$, considerando que la anhidrita II es la única especie estable de CaSO_4 a altas temperaturas (Dam-Johansen y cols., 1991).

Debido a que la porosidad inicial desarrollada durante el proceso de calcinación va disminuyendo como consecuencia de la formación de CaSO_4 , a partir de la ecuación (3.6) se puede calcular el valor de conversión máxima o límite que puede alcanzar el sorbente y que corresponde con el valor de la conversión cuando la porosidad de la partícula se hace cero (ecuación (3.7)). Esto supone que una vez alcanzada dicha conversión máxima el sólido ya no puede seguir reaccionando, a menos que se considere que el tamaño de partícula del sólido puede cambiar, en este caso aumentar de tamaño.

$$X_{\text{lim}} = \frac{\varepsilon_0}{(1 - \varepsilon_0)(Z - 1)} \quad (3.7)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.5) y (3.6) en la ecuación (3.2) e integrando, se obtiene la ecuación (3.8). Esta ecuación muestra la relación entre la conversión de sulfatación de la capa de producto, x_1 , y el tiempo de reacción.

$$t_{diff1} = \frac{\rho_{m,CaO}(R_0^3 - r_c^3)(R_0 - r_c)}{3D_0 C_{SO_2} R_0 r_c (Z-1)} \left(\frac{1}{\varepsilon_0 - x_1(1 - \varepsilon_0)(Z-1)} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \quad (3.8)$$

en donde t_{diff1} es el tiempo de reacción cuando la reacción está controlada por la difusión de los reactantes a través del sistema poroso de la partícula, $\rho_{m,CaO}$ la densidad molar del CaO y x_1 la conversión de sulfatación de la capa de producto.

La ecuación (3.9) muestra la relación entre la conversión de sulfatación media de la partícula, X_s , y la conversión de sulfatación de la capa de producto, x_1 , con un espesor “e” para partículas esféricas:

$$X_s = x_1 \frac{(R_0^3 - r_c^3)}{R_0^3} \quad (3.9)$$

$$e = R_0 - r_c \quad (3.10)$$

3.2.2 Primera etapa de reacción: Control por la reacción química y la difusión del gas reactante a través del sistema poroso de la partícula.

Cuando la velocidad de sulfatación está controlada por la difusión del gas a través del sistema poroso de la partícula y por la reacción química, el tiempo teórico necesario para alcanzar una determinada conversión del sorbente viene dado por la ecuación (3.11):

$$t = t_{chem} + t_{diff1} \quad (3.11)$$

donde t_{diff1} se calcula con la ecuación (3.8) y t_{chem} con la ecuación (3.12):

$$\frac{t_{chem}}{\tau_{chem}} = 1 - \left(1 - \frac{X_s}{X_{lim}} \right)^{1/3} \quad (3.12)$$

siendo τ_{chem} el tiempo necesario para alcanzar la conversión límite del sorbente, X_{lim} , suponiendo que la reacción se encuentra controlada por la reacción química. El valor de τ_{chem} viene dado por la ecuación (3.13):

$$\tau_{chem} = \frac{\rho_{m,CaO} R_0 X_{lim}}{k_s C_{SO_2}^n} \quad (3.13)$$

3.2.3 Segunda etapa de reacción: Control por la difusión del gas a través de la capa de producto.

En el modelo de núcleo decreciente (Levenspiel, 1999), cuando se forma una capa de producto poco porosa alrededor de la partícula y el gas reactivo difunde a través de ella para reaccionar con el núcleo sin reaccionar, normalmente se suele suponer que la reacción está controlada por la difusión del gas a través de la capa de producto formada. En este caso, la conversión del sorbente está relacionada con el espesor de la capa de producto por la siguiente expresión:

$$e = \frac{d_p}{2} \left[1 - \left(1 - \frac{X_s}{X_{lim}} \right)^{1/3} \right] \quad (3.14)$$

Si se considera que el tamaño de partícula no cambia con el transcurso de la reacción y que existe una conversión máxima o límite para el sorbente, X_{lim} , la relación entre la conversión de la partícula y el tiempo de reacción, t_{diff2} , viene expresada por la ecuación (3.15):

$$\frac{t_{diff2}}{\tau_{diff2}} = 1 - 3 \left(1 - \frac{X_s}{X_{lim}} \right)^{2/3} + 2 \left(1 - \frac{X_s}{X_{lim}} \right) \quad (3.15)$$

$$\tau_{diff2} = \frac{\rho_{m,CaO} X_{lim} dp^2}{24 D_s C_{SO_2}} \quad (3.16)$$

donde τ_{diff2} es el tiempo necesario para alcanzar la conversión máxima o límite, X_{lim} , de las partículas de sorbente con un diámetro dp .

Teniendo en cuenta que la primera etapa de reacción transcurre durante un tiempo, t_1 , hasta alcanzar la conversión X_1 (conversión de cambio entre etapas), la ecuación (3.15) puede redefinirse para obtener la parte de la curva de reacción correspondiente a la segunda etapa de reacción. Por tanto, reescribiendo la ecuación (3.15) para la parte de la curva de la segunda etapa de la reacción de sulfatación, obtenemos la ecuación (3.17) (Abanades y cols., 2000):

$$\frac{t_{diff2} - t_1}{\tau_{diff2}} = 3 \left[\left(1 - \frac{X_1}{X_{lim}}\right)^{2/3} - \left(1 - \frac{X_s}{X_{lim}}\right)^{2/3} \right] - 2 \left(\frac{X_s - X_1}{X_{lim}} \right) \quad (3.17)$$

3.2.4 Transición entre la primera y segunda etapas.

En el modelo se ha supuesto para la primera etapa de reacción una difusividad efectiva del SO_2 a través del sistema poroso de las partículas variable con el tiempo y por tanto con la porosidad (ϵ). Por tanto, la transición entre la primera y la segunda etapa se produce cuando la difusividad de la primera etapa es igual a la difusividad en la capa de producto, es decir, cuando $D_e(\epsilon) = D_s$. Esto significa que cuando se produce la transición de la primera a la segunda etapa existe una porosidad residual, ϵ_r , en la capa de producto formada en la parte externa de la partícula. Por tanto, teniendo en cuenta esta porosidad residual, la conversión máxima alcanzada por las partículas de sorbente debe venir definida por la ecuación (3.18) en lugar de por la ecuación (3.7):

$$X_{lim} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_r}{(1 - \epsilon_0)(Z - 1)} \quad (3.18)$$

3.3 Experimental.

Para estudiar la reacción de sulfatación de los sorbentes cálcicos y determinar sus parámetros cinéticos con el modelo de sulfatación propuesto para predecir el comportamiento de las calizas operando en condiciones de oxicomustión a escalas de tiempo típicas de los LFC, se utilizaron dos sorbentes cálcicos, calizas Granicarb y Horcallana, en estrechos intervalos de tamaño de partícula (0.2-0.3, 0.3-0.5 y 0.5-0.63 mm). Las propiedades químicas y físicas de estos sorbentes se han mostrado previamente en la Tabla 2.1. La experimentación se ha realizado en los dos equipos

experimentales mostrados en el Capítulo 2: la termobalanza y el lecho fluidizado discontinuo.

3.3.1 Análisis termogravimétrico.

Los experimentos de sulfatación en termobalanza, la cual ha sido descrita en el Capítulo 2, se realizaron con pesos de muestra de ~5 mg y flujos de gas de 10 l_N/h, ya que estudios previos llevados a cabo por nuestro grupo de investigación (García-Labiano y cols., 2011; Rufas, 2013) mostraron que con este peso de muestra y flujo de gas se aseguraban condiciones diferenciales y se minimizaban tanto el error experimental como posibles efectos difusionales en la muestra, es decir, ni la transferencia de externa de gas hacia la superficie de las partículas ni la difusión interparticular afectaban a la velocidad de sulfatación.

Durante la operación en combustores de lecho fluidizado en condiciones calcinantes los procesos de calcinación y sulfatación tienen lugar simultáneamente (no existe separación entre la calcinación y la 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 que para poder analizarse correctamente en termobalanza ambos procesos deben realizarse de forma separada y consecutiva: una primera etapa de calcinación y una segunda de sulfatación.

Con el fin de simular el proceso de sulfatación indirecta lo más similar posible al comportamiento de los sorbentes cálcicos cuando son alimentados al reactor de un lecho fluidizado, la calcinación fue llevada a cabo por un calentamiento instantáneo de la muestra en la atmósfera O₂/CO₂ deseada. El método consistió en introducir rápidamente la muestra en el horno de reacción a las condiciones de operación deseadas (T, CO₂) manteniéndolas constantes hasta la completa calcinación del sorbente. Una vez completada la calcinación, se introdujo la concentración de SO₂ deseada para dar comienzo a la etapa de sulfatación del sorbente. Para simular los tiempos de residencia típicos de los lechos fluidizados y analizar las dos etapas de reacción, los experimentos

realizados tuvieron una duración de unas 15 h. En la Figura 3.3 se muestra un esquema del termograma típico que se obtiene cuando se opera en condiciones calcinantes.

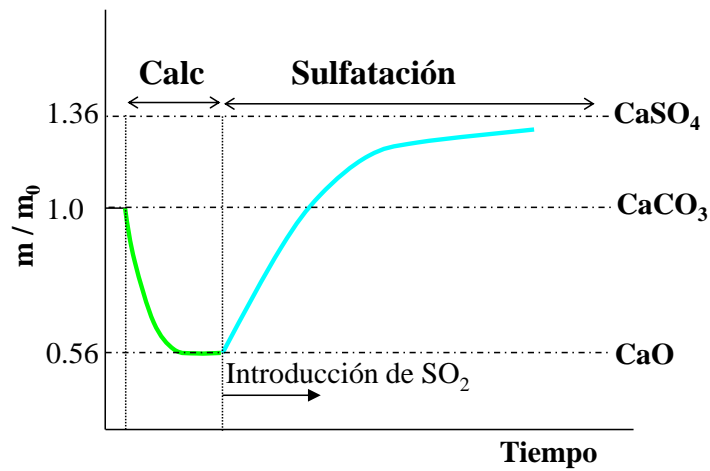


Figura 3.3. Termograma típico de condiciones calcinantes.

La conversión de sulfatación del sorbente se define como la cantidad de CaO que se ha convertido en sulfato de calcio. Las curvas conversión de sulfatación-tiempo se obtuvieron a partir de la variación de peso registrada en la termobalanza mediante la siguiente expresión:

$$X_s(t) = \frac{w(t) - w_{CaO}^0}{w_{CaSO_4} - w_{CaO}^0} \quad (3.19)$$

siendo:

$$w_{CaSO_4} = w_{CaCO_3}^0 \cdot \frac{M_{CaSO_4}}{M_{CaCO_3}} = w_{CaCO_3}^0 \cdot 1.36 \quad (3.20)$$

$$w_{CaO}^0 = w_{CaCO_3}^0 \cdot \frac{M_{CaO}}{M_{CaCO_3}} = w_{CaCO_3}^0 \cdot 0.56 \quad (3.21)$$

$$w_{CaCO_3}^0 = w^0 \cdot (1 - x_{inerte}) \quad (3.22)$$

donde $w(t)$ es el peso de la muestra a cada tiempo, w_{CaO}^0 y $w_{CaCO_3}^0$ son los pesos iniciales de CaO y CaCO₃, w_{CaSO_4} es el peso de la muestra suponiendo la conversión completa de CaO a CaSO₄, M_i es el peso molecular del compuesto i , w^0 es el peso de la muestra fresca y x_{inerte} es la fracción de inertes en la muestra.

3.3.2 Reactor de lecho fluidizado burbujeante discontinuo.

El otro equipo experimental utilizado para estudiar el proceso de sulfatación de los sorbentes cálcicos ha sido el reactor de lecho fluidizado discontinuo descrito en el Capítulo 2.

Con esta técnica experimental, las conversiones de sulfatación de los dos sorbentes cálcicos se determinaron mediante las variaciones de concentración de SO₂ que experimentaba la corriente de salida de gases cuando una carga de sorbente era introducida en el reactor, tal como se ha comentado en el capítulo anterior. La conversión de sulfatación se calculó mediante la siguiente expresión:

$$X_s = \frac{Q_m RT}{mP} \int_0^t (C_{SO_2,e} - C_{SO_2,s}) dt \quad (3.23)$$

Con el objetivo de estudiar las dos etapas de la reacción de sulfatación, se llevaron a cabo dos tipos de experimentos. Para el estudio de la primera etapa de reacción se realizaron experimentos de corta duración (30 min). En estos experimentos se utilizaron 1.5 g de muestra y un caudal de gas de alimentación de 1975 ln/h (30 cm/s a 900 °C) para minimizar el efecto de la difusión externa en la muestra y trabajar en condiciones próximas a las diferenciales. La Figura 3.4a muestra un perfil de concentración de gases típico en este tipo de experimentos, el cual ha sido ya comentado en el capítulo anterior.

Debido a que en la segunda etapa de reacción la velocidad de sulfatación es notablemente inferior a la de la primera etapa, el uso de pequeñas cantidades de muestra hacía que las concentraciones de SO₂ medidas estuvieran muy próximas a la alimentada, no siendo posible analizar con precisión (bajo error experimental) la conversión de sulfatación de la segunda etapa. Por ello, fue necesario utilizar mayor cantidad de muestra, con el fin alcanzar diferencias apreciables entre la concentración de SO₂ medidas a lo largo del experimento y la concentración de SO₂ alimentada al reactor. En este caso los experimentos de larga duración se llevaron a cabo utilizando 125 g de sorbente y un caudal de gas de alimentación de 990 ln/h y 3000 ppm de SO₂. Además, para evitar descensos bruscos en la temperatura de operación, debido a la endotermicidad de la etapa de calcinación de la caliza, el sorbente se añadió en cinco

cargas consecutivas de 25 g cada una de ellas. De esta forma, en el momento de la alimentación del sorbente se producía un ligero descenso de la temperatura (8 °C) que era rápidamente recuperada, estando el sistema listo para la siguiente carga. En la Figura 3.4b se muestra un ejemplo de un experimento típico realizado para el estudio de la segunda etapa de reacción. Pueden observarse en esta figura los cinco picos de CO₂ correspondientes con las calcinaciones de las cinco cargas de caliza en el reactor. Además, también se puede observar cómo se produce un descenso brusco de la concentración de SO₂ después de las inyecciones del sorbente hasta hacer la concentración prácticamente cero. En el comienzo del experimento, mientras se produce en el sorbente la primera etapa de reacción, no existen condiciones diferenciales debido a la elevada cantidad de sorbente en el interior del reactor. Sin embargo, 3-4 horas después de la introducción de las cargas de caliza comienza a tener lugar la segunda etapa de reacción donde sí existen condiciones diferenciales de reacción. Por lo tanto, este último tramo del experimento es el que se seleccionó para estudiar la segunda etapa de la reacción de sulfatación.

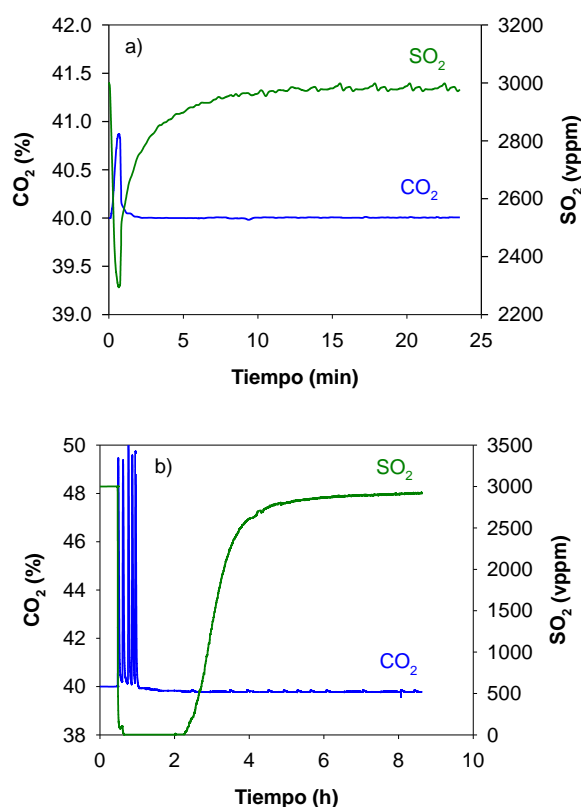


Figura 3.4. Perfiles típicos de concentración de CO₂ y SO₂ en los experimentos llevados a cabo en LF discontinuo, a) para estudiar la primera etapa de reacción y b) para estudiar la segunda etapa de reacción.

3.4 Comparación de los resultados obtenidos en ATG y LF discontinuo y determinación de los parámetros cinéticos.

En este apartado se van a mostrar los resultados experimentales obtenidos, tanto en el análisis termogravimétrico como en el reactor de lecho fluidizado discontinuo con el objetivo de comparar los resultados obtenidos en ambos casos.

El efecto de la temperatura se analizó en el intervalo de 900-950 °C, la concentración de SO₂ entre 1500-5000 ppm y el tamaño de partícula entre 0.1-0.63 mm utilizando estrechos cortes de tamaño. Estos intervalos se eligieron porque son los típicos que pueden encontrarse en reactores de lecho fluidizado operando en condiciones de oxidación.

Como caso base para este estudio se eligió la temperatura de 900 °C, una concentración de O₂ del 12.5% y una concentración de CO₂ del 40%. Esta elección se debió a que estudios previos desarrollados por el grupo de investigación concluyeron que la temperatura óptima con respecto a la retención de SO₂ se encontraba en torno a los 900-925 °C (de Diego y cols., 2011; García-Labiano y cols., 2011). La concentración del 12.5% en O₂ 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 cols., 2000; Hu y cols., 2006). Finalmente, la concentración de CO₂ del 40 %, aunque es baja para el proceso de oxidación, se seleccionó porque permitía trabajar en condiciones calcinantes en todo el rango de temperatura estudiado y por lo tanto permitía tener una mayor libertad sobre la temperatura de operación. Además, hay que tener en cuenta que en trabajos previos (de Diego y cols., 2011; García-Labiano y cols., 2011), y como se ha mostrado en el Capítulo anterior, se ha observado que la concentración de CO₂ no influye en el proceso de sulfatación una vez se han definido las condiciones de operación como calcinantes o no calcinantes a una temperatura fija.

3.4.1 Comparación de resultados obtenidos durante la primera etapa de la reacción de sulfatación

La Figura 3.5 muestra una comparación entre los resultados obtenidos en termobalanza y en el reactor de lecho fluidizado discontinuo durante la primera etapa de la reacción

de sulfatación trabajando con la caliza Granicarb. Como se puede observar, la velocidad de reacción inicial es muy similar en ambos casos aunque finalmente se alcanzan mayores valores de conversión de sulfatación operando con el reactor de lecho fluidizado discontinuo. Esta diferencia puede deberse a que trabajando en el reactor de lecho fluidizado discontinuo la calcinación y la sulfatación se llevan a cabo simultáneamente mientras que en la termobalanza la sulfatación se produce una vez se ha calcinado el sorbente.

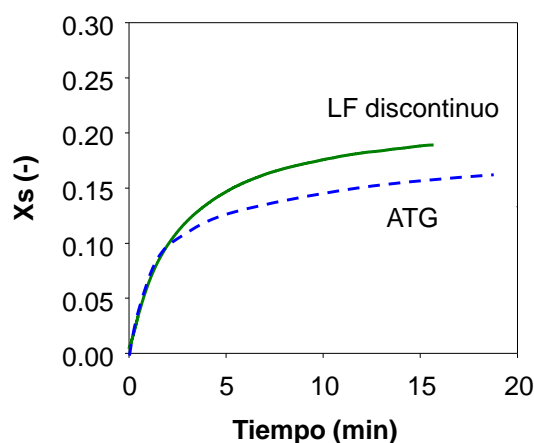


Figura 3.5. Comparación de la conversión de sulfatación de la caliza Granicarb durante la experimentación en ATG y en LF discontinuo. $d_p = 0.3-0.5$ mm, $T = 900$ °C, 40 % CO_2 y 3000 ppm SO_2 .

Para analizar este efecto, se realizaron pruebas experimentales en el reactor de lecho fluidizado discontinuo usando diferentes concentraciones de SO_2 y empleando tanto caliza fresca como caliza pre-calcinada a 900 °C en una mufla bajo atmosfera de aire para tratar de simular el proceso que ocurre en la termobalanza. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.6. Puede observarse como las conversiones de sulfatación alcanzadas con el sorbente pre-calcinado fueron más bajas que las obtenidas con el sorbente fresco de forma similar a lo que ocurría en ATG. Por lo tanto, puede concluirse que la ruta elegida para analizar el proceso de sulfatación (calcinación y sulfatación consecutivas o calcinación y sulfatación simultáneas) influye sobre la velocidad de la primera etapa de la reacción de sulfatación de las calizas.

Debido a la importancia que posee la ruta para llevar a cabo el proceso de sulfatación, para determinar los parámetros cinéticos de la primera etapa de reacción se utilizarán los datos obtenidos en el LF discontinuo, ya que las condiciones en el reactor

discontinuo se asemejan más a las condiciones existentes en los reactores de lecho fluidizado.

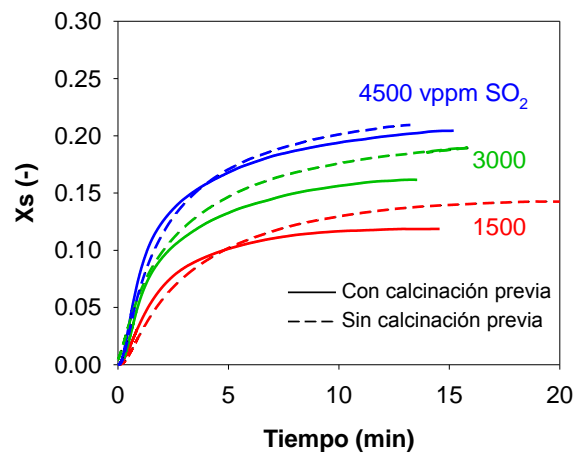


Figura 3.6. Comparación entre las conversiones de sulfatación obtenidas en LF discontinuo, utilizando sorbente fresco o previamente calcinado. $d_p = 0.3\text{-}0.5\text{mm}$, $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ y $40\% \text{CO}_2$.

3.4.1.1 Determinación de los parámetros cinéticos para la primera etapa de la reacción de sulfatación.

Los datos experimentales obtenidos en el reactor de lecho fluidizado discontinuo se ajustaron suponiendo que el proceso de sulfatación durante la primera etapa de reacción podía estar controlado sólo por la difusión del gas reactante a través del sistema poroso de la partícula o por una combinación entre la reacción química y la difusión del gas reactante a través del sistema poroso. En el proceso de ajuste se observó que la reacción química únicamente tenía influencia durante los primeros instantes de reacción y que posteriormente el control por la difusión del gas a través del sistema poroso de la partícula alcanzaba mucha mayor importancia.

Para cuantificar la influencia relativa del control por la reacción química y por la difusión del gas reactante a través del sistema poroso de la partícula se calculó el cociente entre ambas resistencias, $t_{\text{chem}}/t_{\text{diff1}}$, en función del tiempo de reacción. En la Figura 3.7 se muestra la evolución de dicho valor para las condiciones experimentales del caso base. Como se puede observar, transcurridos 2 minutos de reacción el cociente $t_{\text{chem}}/t_{\text{diff1}}$ es menor de 0.1 indicando que la influencia del control por la reacción química sobre la reacción de sulfatación puede considerarse despreciable frente al control por la difusión del gas reactante a través del sistema poroso de la partícula. Por lo tanto, en el

modelo para la determinación de los parámetros cinéticos de la primera etapa de la reacción de sulfatación de las calizas, el control o influencia de la reacción química se consideró despreciable.

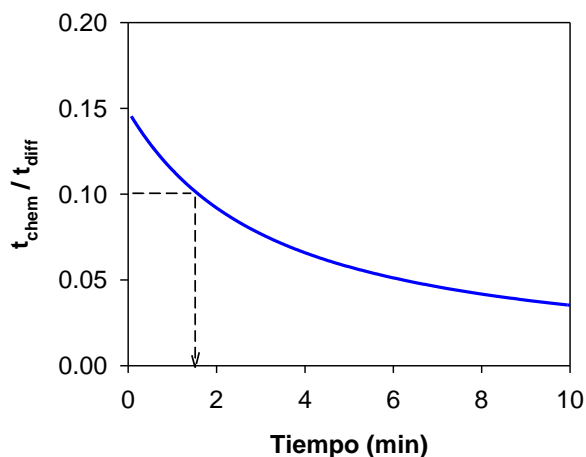


Figura 3.7. Influencia del control de la reacción química sobre la velocidad de la reacción de sulfatación. $dp= 0.3-0.5$ mm, $T= 900$ °C, 40% CO_2 y 3000 ppm SO_2 .

En la Tabla 3.1 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos para las dos calizas estudiadas, Granicarb y Horcallana, ajustando los resultados experimentales suponiendo control único por la difusión del gas reactante a través del sistema poroso de la partícula (ecuación 3.8).

Tabla 3.1 Parámetros cinéticos obtenidos para la primera etapa de la reacción de sulfatación con el modelo propuesto.

T (°C)	dp (mm)	CO ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	Granicarb		Horcallana	
				D ₀ (m ² /s)	e (μm)	D ₀ (m ² /s)	e (μm)
900	0.3-0.5	40	3000	1.35 10 ⁻⁵	30	1.30 10 ⁻⁵	23
925				1.25 10 ⁻⁵	22	1.25 10 ⁻⁵	21
950				1.15 10 ⁻⁵	21	1.20 10 ⁻⁵	20
900	0.3-0.5	40	1500	1.30 10 ⁻⁵	21	1.10 10 ⁻⁵	18
			3000	1.35 10 ⁻⁵	30	1.30 10 ⁻⁵	23
			4500	1.45 10 ⁻⁵	40	1.30 10 ⁻⁵	28
900	0.2-0.3	40	3000	1.35 10 ⁻⁵	29	1.30 10 ⁻⁵	23
	0.3-0.5			1.35 10 ⁻⁵	30	1.30 10 ⁻⁵	23
	0.5-0.63			1.35 10 ⁻⁵	30	1.15 10 ⁻⁵	24

Como se puede ver en la Tabla 3.1, un aumento en la temperatura de reacción produjo una disminución en el espesor de la capa de producto formada en ambas calizas. Esto se debe a que la velocidad de sulfatación es mayor a mayores temperaturas, por lo que el bloqueo de los poros más externos de la partícula se produce más rápidamente generando menores espesores de capa exterior sulfatada. Por el contrario, el coeficiente de difusión efectivo desciende ligeramente con el aumento de la temperatura como consecuencia de posibles cambios estructurales sufridos por la partícula.

También puede verse en la Tabla que un aumento de la concentración de SO_2 produce un incremento del espesor de la capa de producto formada, mientras que una variación en los tamaños de partícula no produce ningún cambio significativo en el espesor de la capa de sulfato formada.

Debido a que el coeficiente de difusión efectivo D_0 disminuye con la temperatura, haciendo un ajuste similar al de tipo Arrhenius, se obtuvo la ecuación (3.24) para calcular el coeficiente de difusión efectivo en función de la temperatura de reacción para ambas calizas:

$$D_0 = 2.22 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-0.0024 T(K)} \quad (3.24)$$

En la Figura 3.8 se muestra una comparación entre los resultados teóricos predichos por el modelo y los resultados experimentales obtenidos con las dos calizas, Granicarb y Horcallana, analizando el efecto de las distintas variables de operación, como temperatura, concentración de SO_2 y tamaño de partícula de sorbente. Se puede observar como el modelo, usando los parámetros cinéticos calculados previamente, predice adecuadamente las curvas conversión de sulfatación-tiempo experimentales, lo cual permite corroborar que la primera etapa de la reacción de sulfatación está prácticamente controlada por la difusión del gas reactante a través del sistema poroso de la partícula.

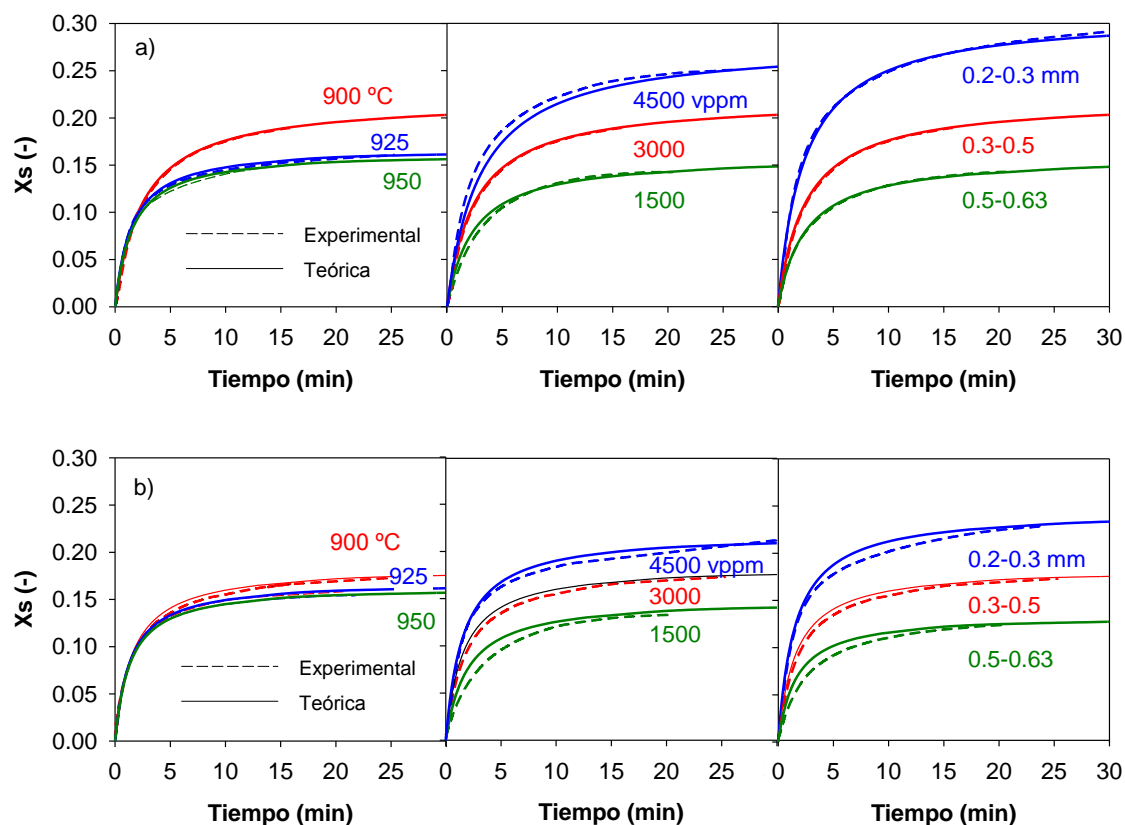


Figura 3.8. Comparación entre los resultados experimentales y los predichos por el modelo para la primera etapa de la reacción de sulfatación de las calizas. Caso base: $d_p=0.3-0.5$ mm, $T=900$ °C, 40% CO_2 y 3000 ppm SO_2 . a) caliza Granicarb y b) caliza Horcallana.

3.4.2 Comparación de resultados obtenidos durante la segunda etapa de la reacción de sulfatación.

De la misma forma que se hizo para la primera etapa de la reacción de sulfatación, para la segunda etapa se realizó en primer lugar una comparación entre los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico y los obtenidos en el lecho fluidizado discontinuo.

En la Figura 3.9 se muestra un ejemplo de los resultados obtenidos con la caliza Granicarb utilizando las dos técnicas experimentales. Se puede ver en la figura que la conversión de sulfatación alcanzada por el sorbente en función del tiempo de reacción es diferente en las dos técnicas experimentales, debido a los distintos procedimientos experimentales utilizados. La conversión de sulfatación, es decir, el espesor de la capa

de producto formada en el sorbente durante la primera etapa de reacción fue mayor en los experimentos llevados a cabo en el reactor de lecho fluidizado discontinuo que en los llevados a cabo en termobalanza. Sin embargo, cuando los datos experimentales de la segunda etapa de reacción se ajustan mediante las ecuaciones (3.16) y (3.17) se obtiene, como se muestra en la Tabla 3.2, prácticamente el mismo valor del coeficiente de difusión en la capa de producto, D_s , para cada condición experimental probada. Por lo tanto, debido a la mayor simplicidad de los experimentos y al más fácil manejo de la termobalanza respecto al lecho fluidizado discontinuo, fue la termobalanza la instalación experimental elegida para realizar el estudio completo de la segunda etapa de la reacción de sulfatación y obtener sus parámetros cinéticos.

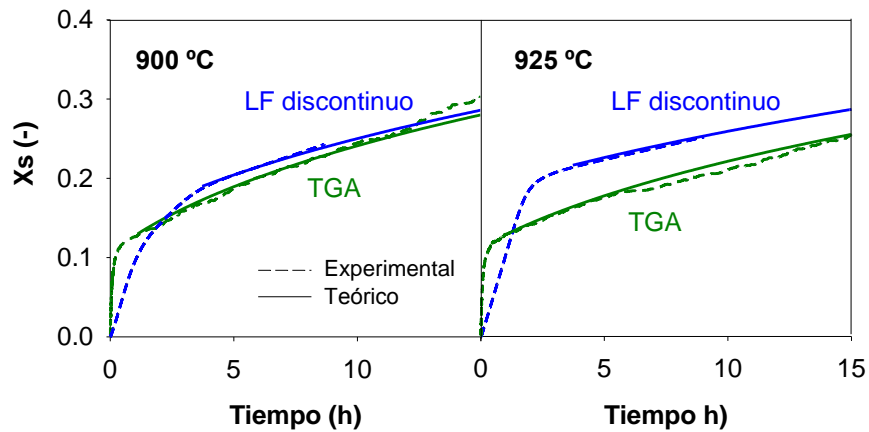


Figura 3.9. Comparación de las conversiones de sulfatación de la caliza Granicarb durante largos tiempos de reacción llevados a cabo en TGA y en LF discontinuo. $dp=0.3-0.5$ mm, 40% CO_2 , 3000 ppm SO_2 .

Tabla 3.2. Coeficientes de difusión a través de la capa de producto obtenidos de los experimentos en ATG y LF discontinuo.

T (°C)	dp (mm)	CO ₂ (%)	SO ₂ (vppm)	Granicarb		Horcallana	
				TGA	LF disc	TGA	LF disc
				D _s (m ² /s)	D _s (m ² /s)	D _s (m ² /s)	D _s (m ² /s)
900	0.3-0.5	40	3000	1.5 10 ⁻⁸	1.5 10 ⁻⁸	1.6 10 ⁻⁸	1.6 10 ⁻⁸
925				1.2 10 ⁻⁸	1.3 10 ⁻⁸	2.1 10 ⁻⁸	2.0 10 ⁻⁸
950				1.1 10 ⁻⁸	1.1 10 ⁻⁸	1.5 10 ⁻⁸	1.4 10 ⁻⁸

3.4.2.1 Determinación de los parámetros cinéticos para la segunda etapa de la reacción de sulfatación.

En la Figura 3.10 se muestra el ajuste realizado, utilizando las ecuaciones (3.16) y (3.17), de los resultados experimentales obtenidos en el análisis termogravimétrico a diferentes temperaturas, concentraciones de SO₂ y tamaño de partícula del sorbente. Los valores de los coeficientes de difusión en la capa de producto, D_s, obtenidos en el ajuste se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Coeficientes de difusión a través de la capa de producto obtenidos mediante ATG.

T (°C)	dp (mm)	CO ₂ (%)	SO ₂ (vppm)	Granicarb	Horcallana
				TGA	TGA
				D _s (m ² /s)	D _s (m ² /s)
900	0.3-0.5	40	3000	1.5 10 ⁻⁸	1.6 10 ⁻⁸
925				1.2 10 ⁻⁸	2.1 10 ⁻⁸
950				1.1 10 ⁻⁸	1.5 10 ⁻⁸
900	0.1-0.2	40	3000	1.5 10 ⁻⁸	1.6 10 ⁻⁸
	0.3-0.5			1.5 10 ⁻⁸	1.6 10 ⁻⁸
	0.5-0.63			1.5 10 ⁻⁸	1.6 10 ⁻⁸
900	0.3-0.5	40	1500	1.5 10 ⁻⁸	1.6 10 ⁻⁸
			3000	1.5 10 ⁻⁸	1.6 10 ⁻⁸
			4500	1.5 10 ⁻⁸	1.6 10 ⁻⁸

En general, el ajuste de los resultados experimentales fue bueno, excepto para el tamaño de partícula de sorbente de 0.1-0.2 mm donde se presenta una desviación para tiempos de reacción o conversión de sulfatación altos. Esto es debido a que en el modelo de sulfatación de las partículas de sorbente se ha supuesto que existe una conversión límite o máxima, la cual viene definida por la ecuación (3.18). Sin embargo, con este tamaño de partículas de sorbente (0.1-0.2 mm) se observó que las partículas alcanzaban valores de conversión de sulfatación superiores a la máxima. Esto nos estaría indicando que para partículas de sorbente muy pequeñas, < 0.2 mm, el modelo propuesto debería ser modificado eliminando la suposición que normalmente se hace de que la conversión de sulfatación de las partículas de los sorbentes cálcicos está limitada por una conversión

máxima. En tal caso, las partículas de sorbente deberían aumentar de tamaño conforme aumenta su conversión de sulfatación.

Como se muestra en la Tabla 3.3, los valores del coeficiente de difusión del gas a través de la capa de producto, D_s , obtenidos en este trabajo están comprendidos entre 1.1×10^{-8} y 2.1×10^{-8} m^2/s . Estos valores son mayores que otros valores publicados previamente por otros investigadores que suponen que la difusión en estado sólido es el mecanismo controlante de la actividad residual o velocidad de reacción en la segunda etapa de la reacción de sulfatación (Christman y Edgar, 1983). Sin embargo, Hartman y Coughlin, (1976) obtuvieron valores similares a los obtenidos en este trabajo e introdujeron en su modelo de reacción de partícula el concepto de porosidad residual en la capa de producto para explicar los mayores valores del coeficiente de difusión en la capa de producto, D_s , obtenidos. Esta porosidad residual sería baja, pero es una suposición factible asociada con las deformidades en la capa de producto de $CaSO_4$.

En este trabajo, suponiendo que $D_e = D_s$ en el momento de transición entre etapas, la porosidad residual se calculó empleando la ecuación (3.5). Se obtuvieron en todos los casos valores de porosidad residual comprendidos entre un 3 y un 4% dependiendo de las condiciones de operación y la caliza utilizada. Estos valores pequeños de la porosidad residual confirmarían la suposición de Hartman y Coughlin (1976).

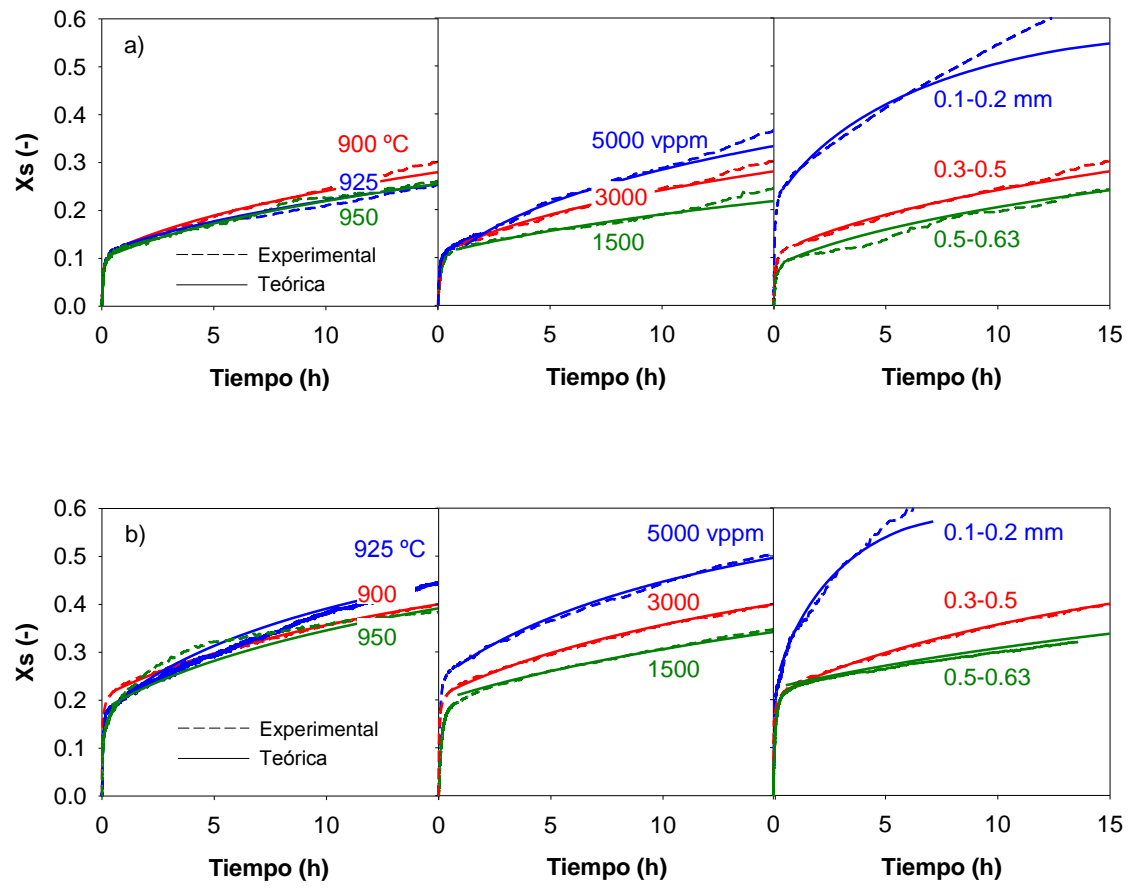


Figura 3.10. Comparación de los datos experimentales y teóricos para la segunda etapa de la reacción de sulfatación. Caso base : $dp= 0.3-0.5$ mm, $T= 900$ °C, 40% CO_2 y 3000 ppm SO_2 . a) Caliza “Granicarb” y b) Caliza “Horcallana”.

3.5 Predicciones del modelo de reacción de sulfatación.

Con el modelo desarrollado, empleando la ecuación (3.8) para calcular la conversión de sulfatación durante la primera etapa de reacción y la ecuación (3.17) para calcular la conversión de sulfatación durante la segunda, se ha realizado una simulación de las conversiones de sulfatación que alcanzaría la caliza Granicarb en las condiciones experimentales y con parámetros mostrados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Condiciones de operación y parámetros utilizados en el modelo de simulación para el caso base. Caliza “Granicarb”.

Condiciones de operación		Características del sorbente y parámetros físicos		Parámetros cinéticos	
P (atm)	1	dp (m)	0.3-0.5	e (μm)	Dato Tabla 3.1
T (K)	1173	ε ₀ (-)	0.49	D ₀ (m ² /s)	Ec. (3.24)
C _{SO₂} (ppm)	3000	ρ _{m,CaO} (mol/m ³)	59200	D _s (m ² /s)	1.5 10 ⁻⁸
		Z (-)	2.72		

En la Figura 3.11 se muestran las conversiones de sulfatación de la caliza predichas por el modelo para largos tiempos de residencia, típicos de los lechos fluidizados, y diferentes condiciones de operación. Se puede observar que para las condiciones típicas de oxidación en LFC la conversión de sulfatación del sorbente estaría entre 0.3 y 0.5, dependiendo de las condiciones de operación (temperatura, concentración de SO₂ y tamaño de partícula). Por lo tanto, para obtener retenciones de SO₂ mayores del 90% con el sorbente utilizado en este trabajo, será necesario utilizar relaciones molares Ca/S comprendidas entre 1.8 y 3 aproximadamente.

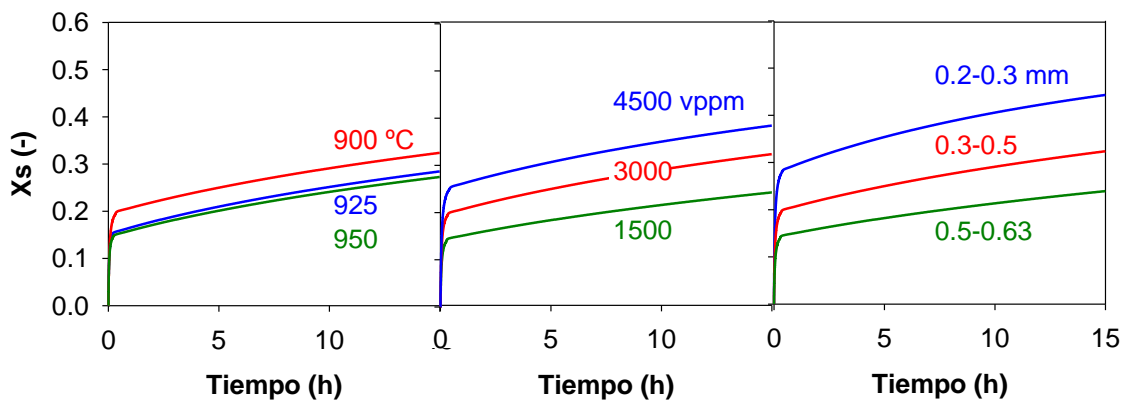


Figura 3.11. Conversiones de sulfatación predichas por el modelo de sulfatación utilizando los valores de las Tablas 3.1 y 3.3.

Como se verá en el Capítulo 5 de este trabajo, el objetivo de desarrollar este modelo (de las Obras-LoCERTALES y cols., 2013) es integrarlo en un modelo de combustión de carbón en un LFC operando en condiciones de oxidación. Para ello, tal y como se ha descrito en este capítulo, se definirán dos etapas de reacción. La primera de ellas controlada por la difusión del gas reactante a través del sistema poroso de la partícula

hasta alcanzar una capa de producto (CaSO_4) de espesor “e”, correspondiente con un tiempo de reacción “ t_1 ” y con una conversión “ X_1 ” denominados tiempo y conversión de transición, a partir de los cuales comenzará la segunda etapa de reacción controlada por la difusión del gas a través de la capa de producto.

Por tanto, las ecuaciones empleadas tanto para la primera como para la segunda etapa serán:

Etapa 1:

$$t_{diff1} = \frac{\rho_{m,CaO}(R_0^3 - r_c^3)(R_0 - r_c)}{3D_0C_{SO2}R_0r_c(Z-1)} \left(\frac{1}{\varepsilon_0 - x_l(1-\varepsilon_0)(Z-1)} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \quad t_{diff1} < t_1$$

Etapa 2:

$$\frac{t_{diff2} - t_1}{\tau_{diff2}} = 3 \left[\left(1 - \frac{X_1}{X_{lim}} \right)^{2/3} - \left(1 - \frac{X_s}{X_{lim}} \right)^{2/3} \right] - 2 \left(\frac{X_s - X_1}{X_{lim}} \right) \quad t_{diff1} > t_1$$

Siendo t_1 y X_1 :

$$\left. \begin{aligned} t_1 &= \frac{\rho_{m,CaO}(R_0^3 - r_c^3)(R_0 - r_c)}{3D_0C_{SO2}R_0r_c(Z-1)} \left(\frac{1}{\varepsilon_0 - x_l(1-\varepsilon_0)(Z-1)} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \\ X_1 &= x_l \frac{(R_0^3 - r_c^3)}{R_0^3} \end{aligned} \right\} \quad x_1 = X_{lim}$$

Capítulo 4

Lecho Fluidizado Brubujeante



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 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 y se han determinado los parámetros cinéticos de la reacción de sulfatación para varios de ellos. En este Capítulo se muestran los experimentos realizados en planta piloto, principalmente desde el punto de vista de la retención de SO_2 . Para ello, se diseñó, construyó y operó en condiciones de oxidación una planta de lecho fluidizado burbujeante (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 Antecedentes.

En el Capítulo 2, a partir de los resultados de caracterización obtenidos en un lecho fluidizado discontinuo, se ha mostrado que el principal efecto de la concentración de CO_2 en el gas de reacción consiste en definir las condiciones de operación calcinantes o no calcinantes. Una vez definidas estas condiciones, su influencia sobre la velocidad de sulfatación de las calizas es despreciable. En el caso de la dolomía no se ha observado una influencia tan clara de la concentración de CO_2 sobre la velocidad de sulfatación a la hora de definir condiciones calcinantes y no calcinantes. Esto es debido a que, bajo condiciones de operación no calcinantes, el MgCO_3 presente en la dolomía se descompone a MgO confiriéndole una mayor porosidad.

Teniendo en cuenta estos resultados cabía esperar que, utilizando caliza como sorbente del SO_2 , la temperatura óptima de operación con respecto a la retención de SO_2 operando en condiciones de oxidación fuese de aproximadamente $925\text{ }^\circ\text{C}$, debido a que, para las elevadas concentraciones de CO_2 obtenidas en el proceso de

oxicombustión, es necesario esta temperatura para llevar a cabo la calcinación de la caliza de una forma rápida.

Para corroborar los resultados obtenidos en el LF discontinuo (Capítulo 2) y con el objetivo de optimizar la temperatura de operación de los combustores de carbón de LF, desde el punto de vista de maximizar la retención del SO₂ generado en el proceso trabajando en condiciones de oxicombustión, en una tesis previa (Rufas, 2013) se realizó una investigación en una planta de LFB con alimentación en continuo de carbón y sorbente. En dicha planta en continuo, se determinó que la temperatura óptima de operación para maximizar la retención de SO₂ con calizas en condiciones de oxicombustión era 900-925 °C, mientras que en condiciones de combustión con aire enriquecido (O₂/N₂= 35/65) la temperatura óptima era menor, 850-870 °C (de Diego y cols., 2013a). Además, se observó que, trabajando en cada caso a la temperatura óptima, las retenciones de SO₂ alcanzadas eran mayores en combustión con aire enriquecido que en oxicombustión sin recirculación de SO₂.

También se llegó a la conclusión de que dicho óptimo en la temperatura en el proceso de retención del SO₂ era consecuencia de la existencia de una competición entre las velocidades de sulfatación y de reducción del sulfato de calcio formado. En condiciones de oxicombustión hasta 900-925 °C, la velocidad de sulfatación aumenta con la temperatura más rápidamente que la velocidad de reducción del sulfato formado. Sin embargo, a temperaturas superiores, al aumentar la temperatura la velocidad de sulfatación es prácticamente constante o incluso disminuye y, por el contrario, la velocidad de reducción del sulfato formado aumenta notablemente. La disminución de la velocidad de sulfatación a temperaturas superiores a 900-925 °C, en el caso de algunas calizas como la caliza “Granicarb”, es debido fundamentalmente a que se produce un bloqueo más rápido de los poros y aumenta la sinterización de la capa de producto formado. El efecto de la sinterización se observó que era especialmente importante a partir de 950 °C.

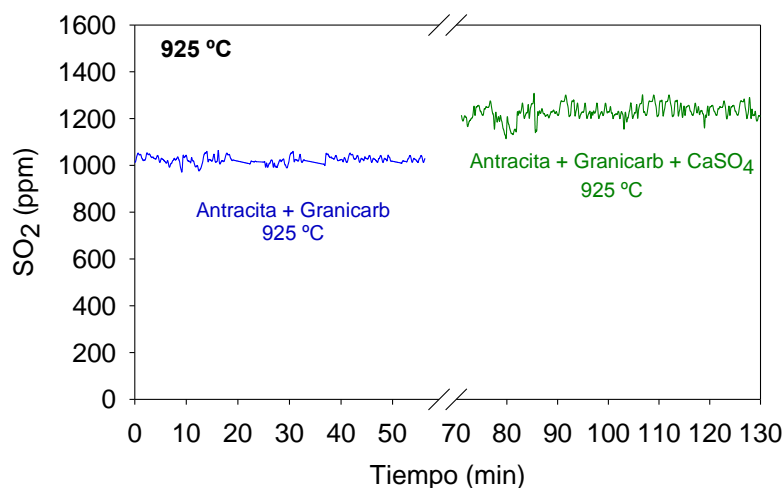


Figura 4.1. Aumento de las emisiones de SO₂ por reducción del CaSO₄ durante la oxicomustión a 925 °C. Ca/S=3, O₂/CO₂=35/65.

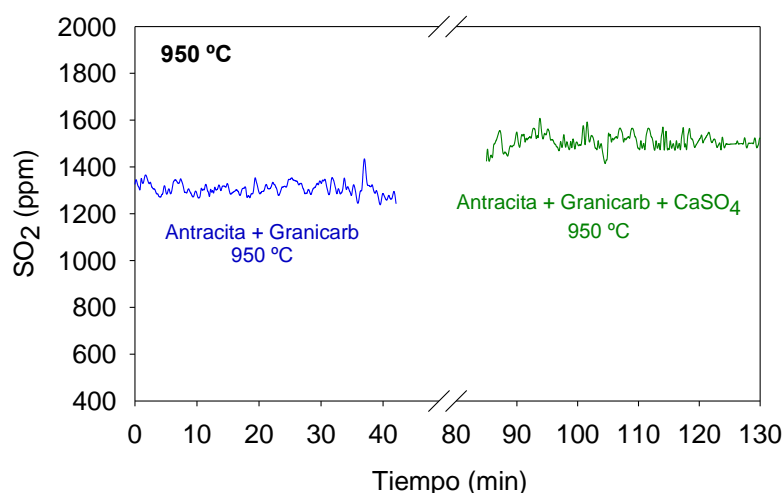
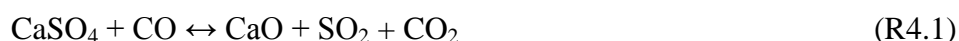


Figura 4.2. Aumento de las emisiones de SO₂ por reducción del CaSO₄ durante la oxicomustión a 950 °C. Ca/S=3, O₂/CO₂=35/65.

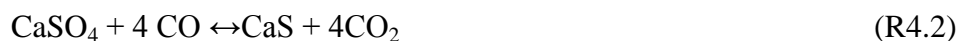
El aumento con la temperatura de la velocidad de reducción del CaSO₄ formado fue corroborado en experimentos en planta en los que se alimentó directamente CaSO₄ comercial puro junto con el carbón y la caliza (Rufas, 2013; de las Obras-LoCERTALES y cols., 2014). Los experimentos se realizaron a dos temperaturas diferentes, 925 y 950 °C, alimentando CaSO₄ comercial puro. Para ello, el experimento se inició alimentando únicamente antracita y caliza “Granicarb” en relación molar Ca/S=3 en condiciones de oxicomustión (O₂/CO₂=35/65). Cuando se alcanzó el estado estacionario y las emisiones de SO₂ eran estables, se alimentó el CaSO₄ puro junto con el carbón y la caliza. En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestran los resultados obtenidos en estos

experimentos. Los tramos azules corresponden con las emisiones de SO₂ durante la oxidación de la antracita con la caliza y los tramos verdes corresponden a las emisiones de SO₂ cuando se alimenta también CaSO₄ puro. Se puede observar que, a las dos temperaturas, las emisiones de SO₂ aumentaron al añadir el CaSO₄ puro junto con la mezcla carbón-caliza confirmando la reducción del CaSO₄. El aumento en la concentración de SO₂ fue de 200 ppm a 925 °C y 250 ppm SO₂ a 950 °C.

La principal reacción por la que se produce la reducción del sulfato es:



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



Con la dolomía “Sierra de Arcos” las retenciones de SO₂ alcanzadas en la planta piloto fueron prácticamente independientes de la temperatura de operación. Además, se obtuvieron retenciones de SO₂ mayores que con las calizas trabajando en las mismas condiciones de operación e incluso con relaciones molares Ca/S menores. La diferencia en la retención alcanzada por las calizas y la dolomía fue especialmente importante en condiciones de sulfatación directa (condiciones no calcinantes), debido principalmente a la mayor porosidad de la dolomía semicalcinada que facilita su sulfatación. Sin embargo, hay que tener en cuenta que para una misma relación molar Ca/S la cantidad en masa de dolomía alimentada al combustor es casi el doble que en el caso de las calizas.

En estos trabajos anteriores también se analizó el efecto de la relación molar Ca/S utilizando dos carbones de diferente rango, un lignito (Teruel) y una antracita (León), y el efecto del tiempo medio de residencia de los sorbentes en el combustor, operando tanto en condiciones de combustión convencional como en oxidación. Como cabía esperar, para ambos carbones, las retenciones de SO₂ alcanzadas aumentaron al aumentar la relación molar Ca/S y el tiempo medio de residencia de los sorbentes en el combustor debido al mayor aprovechamiento de los sorbentes.

También se realizó un análisis del comportamiento de otros gases contaminantes, como CO y NO_x en el LF. Utilizando la antracita como combustible y la caliza “Granicarb” como sorbente cálcico, se observó que las emisiones de CO eran ligeramente mayores en condiciones de oxidación que en condiciones de combustión con aire enriquecido y que en ambos casos dichas concentraciones disminuían exponencialmente conforme aumentaba la temperatura. Este comportamiento se consideró lógico, ya que al aumentar la temperatura de operación se mejoraba la eficacia de combustión del carbón. En cuanto a la concentración de NO, se observó que ésta aumentaba al aumentar la temperatura hasta alcanzar los 900 °C y a partir de esta temperatura las concentraciones se mantenían prácticamente constantes hasta los 975 °C. Por el contrario, la concentración de N₂O disminuía de forma casi lineal al aumentar la temperatura en todo el intervalo de temperatura estudiado, tanto en condiciones de oxidación como de combustión con aire enriquecido. Tanto las concentraciones de NO como de N₂O fueron prácticamente independientes de la atmósfera de reacción.

Debido a que con las calizas las mayores retenciones de SO₂ se alcanzan trabajando en condiciones calcinantes y a que el óptimo de temperatura en oxidación con respecto a la retención de SO₂ se sitúa en torno a 900-925 °C, en este trabajo se eligió principalmente esta temperatura para realizar los experimentos en la planta piloto en continuo y para analizar la influencia de las diferentes variables de operación sobre la retención de SO₂ en el proceso de oxidación (relación O₂/CO₂ a la entrada del combustor, tipo y tamaño de partícula del sorbente, tipo de carbón, recirculación de gases de combustión, etc.). Además, para poder hacer alguna comparación entre condiciones calcinantes y no calcinantes con respecto al sorbente cálcico, también se realizaron varios experimentos a 850 °C, temperatura típica de condiciones no calcinantes y óptima del proceso de sulfatación en condiciones de combustión convencional. A continuación se muestran los principales resultados obtenidos.

4.2 Experimental.

4.2.1 Carbones y sorbentes cálcicos utilizados en la experimentación.

Para la experimentación en la planta en continuo se han seleccionado tres carbones de diferente rango. Un lignito de la cuenca minera de Teruel, una antracita del Bierzo (León) y un carbón bituminoso (Colombia). En la Tabla 4.1 se muestra el análisis inmediato y elemental de los tres carbones utilizados. El lignito se caracteriza por su elevado contenido en azufre (5.91%), típico de los carbones turolenses. La antracita y el carbón bituminoso tienen menor contenido en azufre, aunque la antracita posee un alto contenido en cenizas y el bituminoso un alto contenido en volátiles.

Tabla 4.1. Análisis inmediato y elemental de los carbones.

	Antracita	Lignito	Bituminoso
Análisis inmediato (% peso)			
Humedad	2.3	12.6	5.2
Cenizas	31.7	25.2	12.9
Volátiles	5.6	28.7	32.7
C Fijo	60.4	33.6	49.2
Análisis elemental (% peso, b.s.)			
C	61.02	51.95	69.2
H	1.71	2.85	4.3
N	0.95	0.74	1.6
S	1.55	5.91	0.8
Hg (mg/kg)	0.11	0.27	0.06
PCI* (kJ/kg)	21807	16252	25398

* Poder Calorífico Inferior.

Para los experimentos en la planta, se llevó a cabo 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 SO_2 generado en la combustión de los carbones, se han utilizado como sorbentes la caliza “Granicarb” y la dolomía “Sierra de Arcos” con tamaño de partícula de 0.3-0.5 mm. Además del carbón y del sorbente, con el fin de disminuir el tiempo medio de residencia del sorbente en el LF y así alcanzar el estado estacionario en tiempos relativamente cortos, se ha alimentado arena como sólido inerte con un tamaño de partícula comprendido entre 0.2 y 0.6 mm.

4.2.2 Descripción de la instalación de lecho fluidizado burbujeante.

Para llevar a cabo los experimentos en continuo de combustión de carbón con retención del SO_2 generado en condiciones de oxidación, se diseñó y construyó una planta de LFB con una potencia aproximada de 3 kW_t . La instalación consta básicamente de 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 4.3 se muestra un esquema y en las Figuras 4.4 a 4.8 se muestran diferentes fotografías de la instalación experimental.

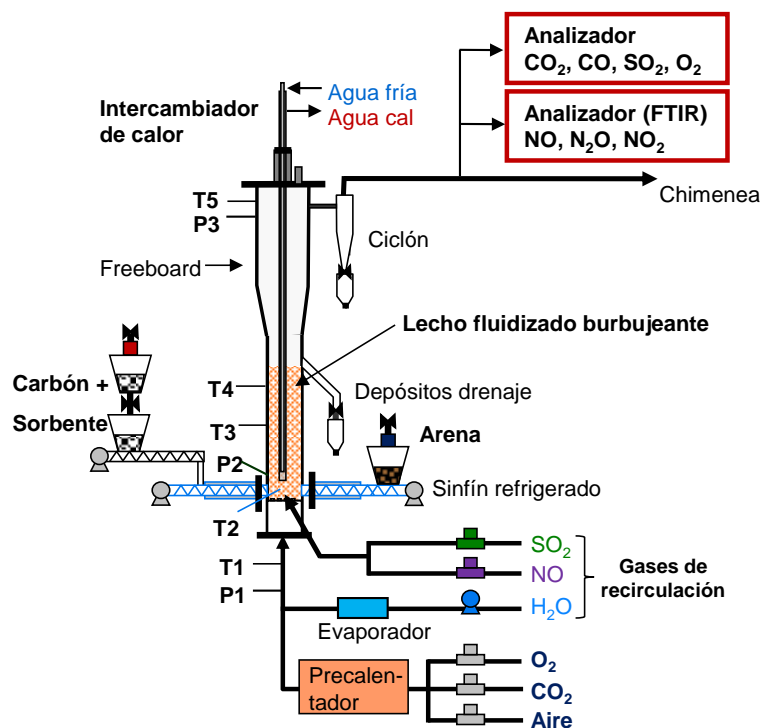


Figura 4.3. Esquema de la instalación experimental en continuo de lecho fluidizado burbujeante (3 kW_t).



Figura 4.4. Vista general de la instalación. a) Combustor, b) tolvas de sólidos, c) drenaje de sólidos, d) ciclón y e) control y adquisición de datos.

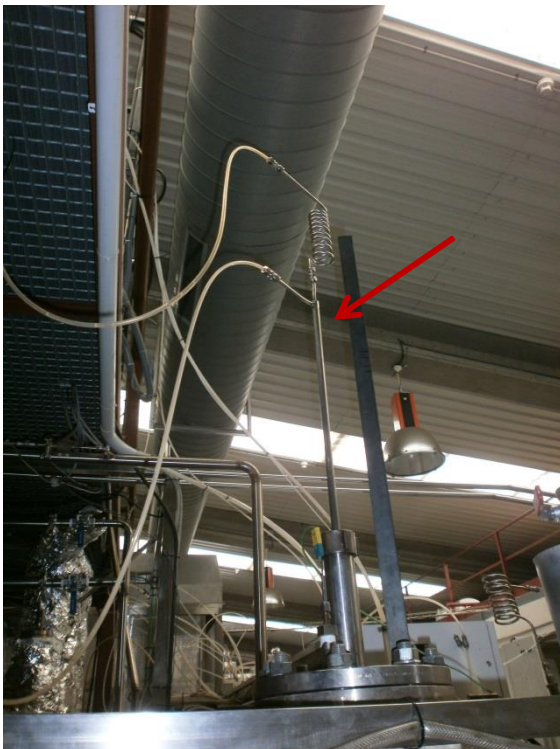


Figura 4.5. Intercambiador de calor.



Figura 4.6. Precaentador.



Figura 4.7. Doble tornillo sinfín. a) Tornillo sinfín regulador y b) tornillo sinfín rápido. **Figura 4.8.** 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 4.4). La altura de los sólidos en el lecho se mantuvo constante a 40 cm gracias a un sistema de drenaje. A lo largo del combustor hay instalados cinco puntos de medida de temperatura (T1 a T5 en la Figura 4.3), por medio de termopares tipo K, y tres puntos de medida de presión (P1 a P3 en la Figura 4.3), 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 fluidizado burbujeante se mantuvo constante mediante la utilización de un intercambiador de calor de superficie variable (Figura 4.5). 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 controlaba en base a la longitud del intercambiador introducida dentro del lecho que permitía 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 provenían de botellas de gas presurizado comerciales y la alimentación de los mismos al combustor se realizó por medio de medidores-controladores de flujo másico para simular la composición de gas deseada. Estos gases entraban en el combustor a través de una placa distribuidora y con una velocidad lineal de gas de 40 cm/s (calculada a 850 °C). Para el encendido de la planta se alimentaba aire caliente al combustor, que calentaba el lecho hasta alcanzar la temperatura de ignición del carbón. Para ello, se utilizaba aire proveniente de un compresor que se pasaba por un precalentador, que lo calentaba a 900 °C, antes de introducirlo en el combustor (Figura 4.6). En los experimentos en los que se simulaba la corriente de recirculación, el H₂O se alimentaba mediante una bomba peristáltica y tras su evaporación, era introducida al reactor a través de la placa distribuidora junto con el CO₂ y el O₂. Sin embargo, el SO₂ y NO se introducían en el reactor justo por encima de la placa distribuidora para evitar los problemas de corrosión de la misma y no falsear así la concentración real del SO₂ y/o NO alimentados.

Los sólidos se alimentaban al reactor por medio de tornillos sinfín refrigerados por agua mediante una camisa externa. Todos los sólidos se alimentaban 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 alimentaban mezclados desde una misma tolva. Estos sólidos se introducían a través de dos tornillos sinfín en serie: el primero, con velocidad de giro regulable, controlaba la velocidad de alimentación de la mezcla y el segundo introducía la mezcla al lecho lo más rápidamente posible para evitar la pirolisis del carbón en la entrada al combustor y su taponamiento (Figura 4.7). La arena se alimentaba al combustor mediante otra tolva y otro tornillo sinfín de velocidad de giro regulable.

El gas de salida del combustor pasaba a través de un ciclón de alta eficiencia (ver Figura 4.4), para recoger los sólidos finos elutriados del combustor, antes de ser enviado a la chimenea. La composición de este gas de salida se analizó 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 midió en base seca. Las concentraciones de CO₂, CO y SO₂ se midieron 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 4.8.

Además de los sólidos finos recogidos en el ciclón, el resto de sólidos salían por el rebosadero, situado a 40 cm de la placa distribuidora, y se recogían en un depósito para su posterior pesado y extracción fuera del sistema (Figura 4.4).

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

4.2.3 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 se trataba de lecho nuevo, o de una mezcla arena y caliza, cuando el lecho provenía 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 4.9 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. 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, O_2/CO_2 o O_2/N_2 . 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 SO_2 . 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.

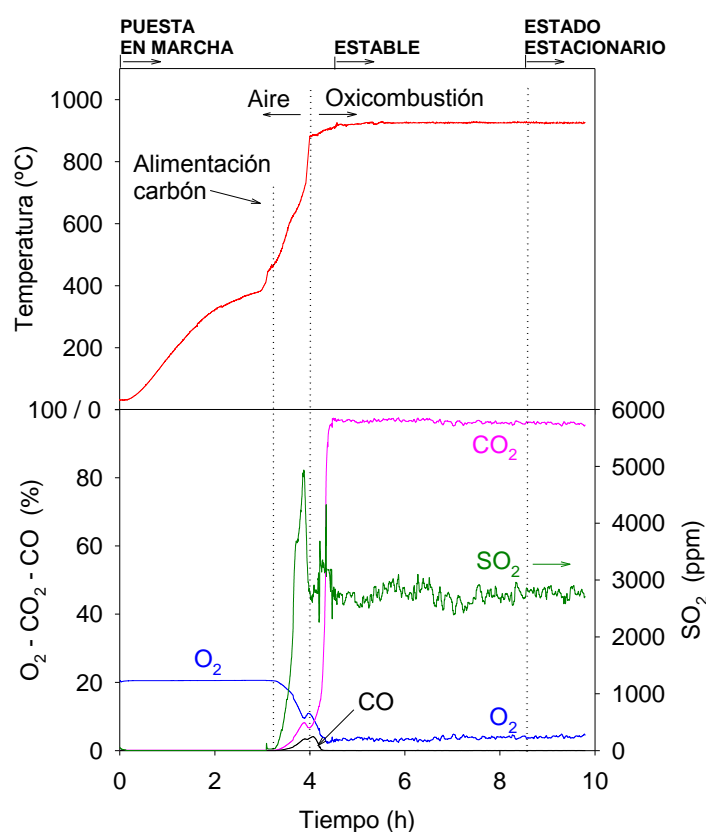


Figura 4.9. Evolución de la temperatura y composición del gas de salida durante el encendido de la instalación hasta alcanzar el estado estacionario de operación.

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 ha considerado como una media de los valores medidos a lo largo de todo el experimento una vez alcanzado el estado estacionario. Q se ha calculado mediante un balance de materia considerando el carbón y el caudal de gas alimentados al combustor y la composición del gas de salida.

Para el cálculo de la retención de SO₂ se ha supuesto una eficacia de combustión del 100%. Esta simplificación se ha hecho basándonos en el análisis de las eficacias de combustión de carbono obtenidas con los diferentes carbones, que fueron siempre mayores del 99% con el lignito, del 98% con la antracita y del 97% con el bituminoso. Estas eficacias de combustión de carbono se determinaron 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.

4.2.4 Condiciones de estado estacionario.

Un aspecto importante a la hora de obtener datos en los experimentos realizados en instalaciones de LF 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 $F_{\text{sólidos}}$ 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 el bituminoso y la antracita que para el lignito, debido al menor contenido en S del bituminoso y 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%.

	Antracita				Lignito				Bituminoso			
	Sin arena		Con arena		Sin arena		Con arena		Sin arena		Con arena	
	t_R (h)	e.e. (h)	t_R (h)	e.e. (h)	t_R (h)	e.e. (h)	t_R (h)	e.e. (h)	t_R (h)	e.e. (h)	t_R (h)	e.e. (h)
Ca/S=0	10.5	24	1.9	4.5	10.9	25	1.9	4.5	26	59.8	1.9	4.5
Ca/S=1	9.3	21.5	1.8	4	6.6	15	1.7	4	22.1	50.9	1.8	4
Ca/S=2	8.2	18	1.8	4	4.8	11	1.5	3.5	19.1	43.9	1.8	4
Ca/S=3	7.4	17	1.7	4	3.7	8.5	1.4	3	16.9	38.9	1.8	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 expresión simple para calcular el porcentaje de sólido renovado en el lecho en función del tiempo de operación, suponiendo que el sólido en el lecho se encuentra en mezcla perfecta, es la mostrada en la ecuación (4.3) (Anthony y Granatstein, 2001), la cual se ha representado gráficamente en la Figura 4.10.

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

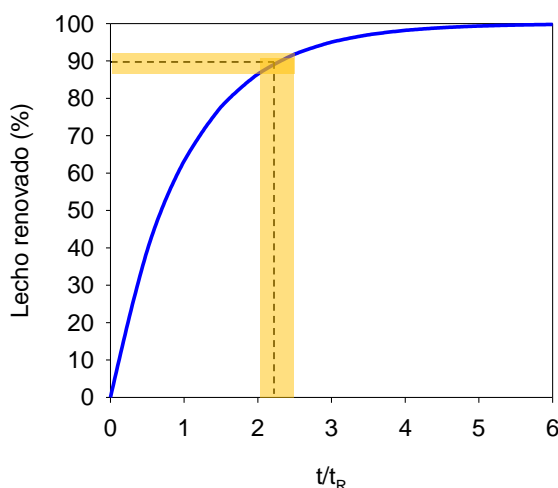


Figura 4.10. Porcentaje de renovación del lecho en función del tiempo de operación.

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% necesitamos unos tiempos de operación de 2.3 veces el tiempo medio de residencia, es decir, entre 9 y 60 horas según sea la relación molar Ca/S (ver Tabla 4.2). Estos tiempos de operación estaban 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 molar 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. De igual manera sucede con el carbón bituminoso, para el que el tiempo de residencia disminuye de 19.1 a 1.8 horas y como consecuencia el estado estacionario se alcanzará en torno a las 4 horas de operación. 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.

4.3 Resultados experimentales del LFB.

Los resultados experimentales que se muestran en este capítulo se encuentran estrechamente relacionados con los resultados obtenidos en trabajos previos, realizados por el grupo de investigación (Rufas, 2013) y resumidos anteriormente en la sección de antecedentes, en donde se analizaba el efecto de algunas variables de operación, especialmente la temperatura de operación del combustor, sobre el proceso de la retención de SO₂. En estos trabajos anteriores no se analizó con detalle el efecto de la recirculación de los gases de combustión que es un aspecto muy importante en el proceso de oxidación. Únicamente se realizaron algunos ensayos para tratar de analizar superficialmente el efecto de la recirculación de SO₂, observándose que esta recirculación aumentaba la capacidad de sulfatación de los sorbentes y por lo tanto la retención del SO₂.

Aunque este trabajo se encuentra enfocado principalmente en el estudio de las emisiones de SO₂ para optimizar su retención en el proceso de oxidación, también se midieron las emisiones de otros gases contaminantes, como NO_x y Hg.

La experimentación realizada en este trabajo y que se comentará en esta sección se ha dividido en dos grandes bloques: el primero centrado en analizar el efecto de diferentes variables de operación sobre las emisiones de SO₂ sin tener en cuenta la recirculación de gases diferentes al CO₂, es decir, se simulará una recirculación en la que el gas de salida de la caldera se limpia antes de ser recirculado, y el segundo enfocado en el estudio de las emisiones de SO₂ y NO_x teniendo en cuenta la influencia de la recirculación de otros gases provenientes del proceso de combustión, como SO₂, NO y H₂O.

4.3.1 Efecto de las variables de operación sin recirculación de gases diferentes del CO₂.

4.3.1.1 Efecto de la relación O₂/CO₂ a la entrada del combustor.

Una característica importante en el proceso de oxidación es la relación O₂/CO₂ alimentada al reactor, ya que un aumento de la concentración de O₂ a la entrada del combustor implica un aumento de la potencia térmica de la instalación junto con un menor tamaño de caldera y un menor caudal de la corriente de recirculación de gases. Esto conllevaría una disminución de la penalización energética (Bolea y cols., 2012) y una reducción de los costes de inversión. No obstante, para lograr el objetivo de utilizar concentraciones muy elevadas de oxígeno a la entrada del combustor todavía es necesario seguir investigando y solucionando algunos problemas de diseño, como la resistencia de los materiales de construcción a altas temperaturas y/o la resistencia a la corrosión de los mismos.

En esta sección se analiza el efecto de la concentración de oxígeno alimentado al combustor sobre la retención de SO₂ alcanzada en el combustor. Además, se midieron las emisiones de otros contaminantes como NO, NO₂ y N₂O. La concentración de O₂ a la entrada de la caldera se varió entre un 25 y un 45% en volumen. En los experimentos se utilizó antracita como combustible y la caliza “Granicarb” como sorbente cálcico. En todos los casos se operó en condiciones calcinantes, 925 °C, y con una relación molar Ca/S=3. Con el objetivo de mantener como referencia a la salida del combustor una concentración de O₂ en torno al 4%, la alimentación de carbón se fue variando con la concentración de O₂ suministrada al reactor, es decir, a mayor concentración de oxígeno alimentado mayor cantidad de carbón introducida al sistema. Los experimentos llevados a cabo en la planta se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Experimentos con antracita y caliza “Granicarb” en condiciones de oxicomcombustión utilizando diferentes relaciones O₂/CO₂ a la entrada del combustor.

T (°C)	Ca/S (mol/mol)	O ₂ /CO ₂ (vol/vol)	Gases de salida						RS (%)
			O ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	NO		N ₂ O		
					(ppm)	(mg/MJ)	(ppm)	(mg/MJ)	
925	3	25/75	3.8	561	515	180	53	27	69.5
925	3	27/73	3.2	585	570	174	52	23	71.6
925	3	35/65	3.7	791	655	156	75	26	71.1
925	3	35/65	3.7	938	645	153	70	24	65.7
925	3	35/65	3.7	838	642	152	75	26	69.3
925	3	35/65	3.2	1005	632	150	62	22	63.9
925	3	45/55	4.0	925	670	121	76	20	74.7

En la Figura 4.11 se muestra las retenciones de SO₂ alcanzadas en función de la relación O₂/CO₂ alimentado a la caldera. Debido a que, para una velocidad del gas de operación constante, un incremento de la concentración de O₂ alimentada al combustor supone una mayor cantidad de carbón suministrada, y por tanto una mayor generación de SO₂ y una mayor concentración en el interior de la caldera, cabría esperar un incremento de la retención de SO₂ con el aumento del oxígeno introducido al reactor. Sin embargo, como puede verse en la Figura 4.11, se ha observado que la relación O₂/CO₂ alimentado a la caldera tiene poca influencia en los valores de retención de SO₂ alcanzados. Esto puede ser debido a que al aumentar la alimentación de carbón, manteniendo constante la alimentación de arena, aumenta la cantidad de cenizas y caliza introducidas en el reactor, disminuyendo el tiempo de residencia de los sólidos y compensando por tanto el efecto del aumento de la concentración de SO₂. Además, también hay que tener en cuenta que el hecho de aumentar la concentración de oxígeno, y por tanto la cantidad de carbón suministrada al reactor, hace que se produzca un aumento en la cantidad de volátiles desprendidos por el carbón pudiéndose originar plumas de volátiles. La formación de estas plumas podría disminuir el contacto sólido-gas, es decir, el contacto sorbente-SO₂, lo que disminuiría la retención del SO₂ por parte del sorbente.

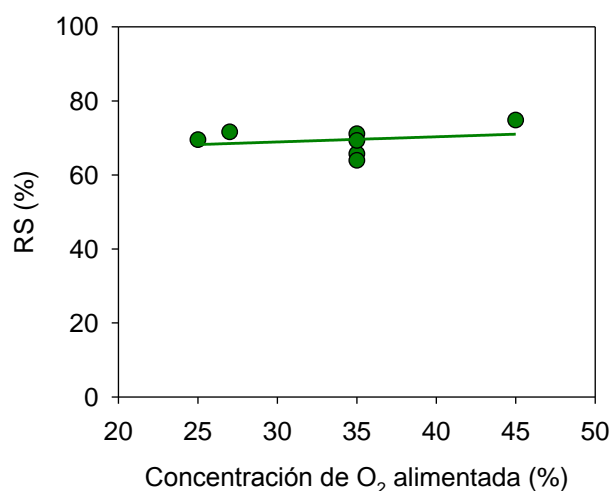


Figura 4.11. Efecto de la concentración de O₂ alimentada al reactor sobre la retención de SO₂. Antracita, 925 °C, Ca/S=3, Caliza “Granicarb”, dp=0.3-0.5 mm.

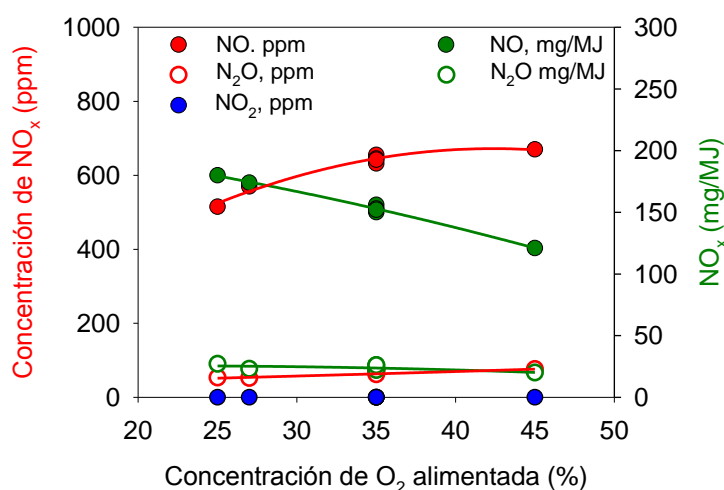


Figura 4.12. Concentraciones de NO_x medias y cantidad de NO_x formados por unidad de energía generada. Antracita. T= 925 °C, Ca/S= 3.

En cuanto a la generación de NO_x, la Figura 4.12 muestra las concentraciones de NO, NO₂ y N₂O medias a la salida de la caldera y las calculadas por unidad de energía generada. Como cabía esperar, un incremento de la concentración de oxígeno en la alimentación produce un aumento de las concentraciones de NO y N₂O debido a la mayor cantidad de carbón alimentado a la caldera. Sin embargo, cuando se comparan las cantidades de NO y N₂O emitidas por unidad de energía generada se observa que tanto las concentraciones de NO como de N₂O disminuyen con el aumento de la

concentración de O_2 . Por tanto, un aumento de la concentración de O_2 en la alimentación del combustor, además de implicar un incremento energético del proceso, también puede resultar interesante desde el punto de vista de la generación de NO_x . Cabe destacar que no se detectó NO_2 en ninguno de los experimentos realizados en este trabajo.

4.3.1.2 Efecto del diámetro de partícula del sorbente cálcico.

El tamaño de partícula de los sólidos alimentados al combustor es un factor importante a tener en cuenta a la hora de operar un LF. Como se ha comentado en el Capítulo 2, se deben utilizar los tamaños de partícula adecuados para evitar su elutriación durante el proceso de combustión en LFB y por otro lado permitir una buena circulación de sólidos si se opera en un LFC. Además, para el caso de los sorbentes cálcicos hay que tener en cuenta que, como se ha mostrado en la sección 2.5.4 el tamaño de partícula afecta a su capacidad de sulfatación. Por ello, se ha estudiado en la planta en continuo el efecto del tamaño de partícula del sorbente sobre el proceso de retención de SO_2 .

El estudio se ha realizado con la caliza “Granicarb” y con la dolomía “Sierra de Arcos”, utilizando estrechos cortes de tamaño de partícula de sorbente. Con el fin de mantener unas buenas condiciones de fluidización los tamaños escogidos fueron 0.2–0.3, 0.3–0.5, 0.5–0.63 y 0.63–0.8 mm. Los experimentos con la caliza “Granicarb” se llevaron a cabo utilizando como combustible la antracita, con un ratio O_2/CO_2 en volumen del 35/65, una relación molar $Ca/S=3$ y una temperatura de trabajo ≈ 925 °C. Con la dolomía se utilizó una relación molar $Ca/S=2$ porque con mayores relaciones molares se retenía prácticamente todo el SO_2 , siendo las emisiones de SO_2 demasiado bajas para hacer una buena comparación del efecto de las variables de operación. En la Tabla 4.4 se muestran los experimentos realizados para el estudio del efecto del diámetro de partícula del sorbente.

Tabla 4.4. Experimentos realizados para el estudio del efecto del diámetro de partícula del sorbente.

T (°C)	Ca/S (mol/mol)	O ₂ /CO ₂ (vol/vol)	dp (mm)	Gases de salida				RS (%)
				O ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	NO (ppm)	N ₂ O (ppm)	
Caliza Granicarb								
925	3	35/65	0.2-0.3	3.7	575	670	51	79.0
			0.2-0.3	4.1	570	665	46	78.9
			0.3-0.5	3.7	791	655	75	71.1
			0.3-0.5	3.7	938	645	70	65.7
			0.3-0.5	3.7	838	642	75	69.3
			0.3-0.5	3.2	1005	632	62	63.9
			0.5-0.63	3.9	978	625	58	64.0
		0.63-0.8	3.9	1086	602	47	60.0	
Dolomía Sierra de Arcos								
925	2	35/65	0.2-0.3	3.8	188	718	69	93.1
			0.3-0.5	4.0	310	678	65	88.5
			0.5-0.63	3.9	516	660	76	81.0

La influencia del tamaño de las partículas de la caliza “Granicarb” y de la dolomía sobre la retención de SO₂ se muestra en la Figura 4.13. Se puede observar que con la dolomía se obtienen mayores retenciones de SO₂ que con la caliza, incluso con una relación molar Ca/S menor. Sin embargo, lo más relevante desde el punto de vista de la influencia del tamaño de partícula del sorbente es que, con ambos sorbentes, la retención de SO₂ alcanzada es mayor cuanto menor es el tamaño de partícula utilizado, estando estos resultados en concordancia con los resultados obtenidos en el Capítulo 2.

La explicación a este hecho para la caliza, como se ha comentado en el Capítulo 2 y se ha modelado en el Capítulo 3, se debe a que la capa externa de producto formada antes del bloqueo de los poros más externos es proporcionalmente mucho mayor en las partículas de menor tamaño, resultando en una conversión de sulfatación mayor, y posteriormente las partículas de caliza siguen el modelo de núcleo decreciente. Con respecto a la dolomía, debido a que el MgO actúa como sólido inerte retardando el bloqueo de los poros más externos, cabría esperar que el tamaño de partícula tuviese menor influencia sobre el proceso de sulfatación que en la caliza. Sin embargo, tal y como se muestra en la Figura 4.13, el efecto del tamaño de partícula de la dolomía sobre

la retención de SO_2 es muy similar al observado en la caliza. Esto puede significar que ambos sorbentes siguen un mecanismo de reacción semejante, pero con mayor conversión de sulfatación durante la primera etapa de la reacción de sulfatación en el caso de la dolomía.

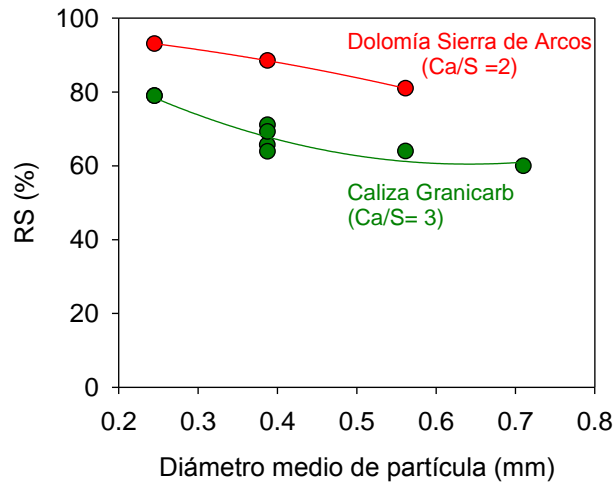


Figura 4.13. Efecto del diámetro de partícula del sorbente cálcico sobre la retención de SO_2 . $T = 925\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{O}_2/\text{CO}_2 = 35/65$.

Durante la experimentación también se midieron las concentraciones de NO y N_2O . En la Figura 4.14 se han representado los resultados obtenidos para ambos sorbentes. Se observa que, tanto para la caliza “Granicarb” como para la dolomía “Sierra de Arcos”, el tamaño de partícula del sorbente apenas influye en las emisiones de NO y N_2O .

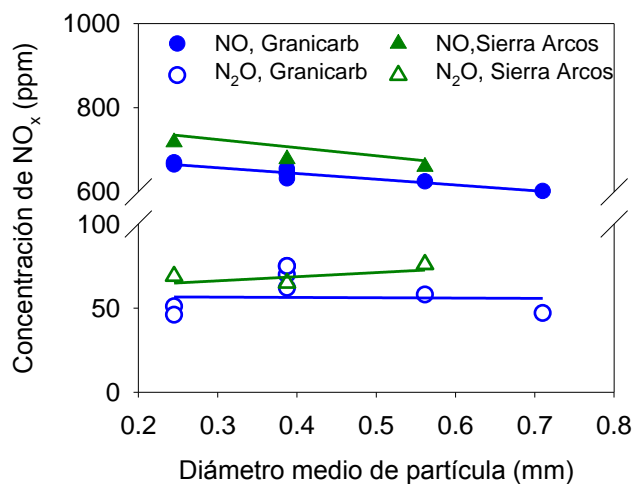


Figura 4.14. Efecto del diámetro de partícula del sorbente cálcico sobre la formación de NO_x . $T = 925\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{O}_2/\text{CO}_2 = 35/65$.

4.3.1.3 Efecto del tipo de carbón.

El SO₂ generado en el proceso de oxidación depende del contenido en azufre del carbón alimentado a la caldera. Normalmente, diferentes carbones contienen diferentes cantidades de azufre, e incluso un mismo carbón puede tener diferentes contenidos de azufre dependiendo de la zona de extracción de la mina o de si ha pasado por algún proceso previo de limpieza (lavado).

En esta sección se ha analizado el efecto del tipo de carbón sobre el proceso de retención del SO₂ generado en la combustión. Para la experimentación se seleccionaron tres carbones que, además de ser de diferente rango, presentaban un contenido en azufre muy diferente. Así, se utilizó un lignito con alto contenido en azufre (5.91%, b.s.) de la cuenca minera de Teruel, una antracita con contenido medio-bajo en azufre (1.55%, b.s.) de la zona del Bierzo (León) y un carbón bituminoso colombiano de menor contenido en azufre (0.81%, b.s.). En la Tabla 4.1 se ha mostrado el análisis elemental e inmediato de estos carbones.

Los experimentos con los tres carbones (lignito, antracita y carbón bituminoso) se realizaron dentro de un amplio intervalo de temperaturas de operación del combustor comprendidas entre 800 y 950 °C. Para comparar los resultados obtenidos con los tres carbones, se mantuvieron constantes en todos los casos la composición de los gases de alimentación a la entrada del reactor (O₂/CO₂ =35/65), su caudal (2230 l_N/h) y la relación molar Ca/S. El caudal de alimentación de carbón se controló tomando como referencia una concentración de oxígeno a la salida del combustor de 3.75±0.75%. En la Tabla 4.5 se muestran los experimentos realizados para el estudio del efecto del tipo de carbón sobre la retención de SO₂.

Tabla 4.5. Experimentos realizados para el estudio de influencia del tipo de carbón utilizado.

T (°C)	Ca/S (mol/mol)	O ₂ /CO ₂ (vol/vol)	dp (mm)	Composición de gases de salida				
				O ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	NO (mg/MJ)	N ₂ O (mg/MJ)	RS (%)
Antracita								
820	3	35/65	0.3-0.5	4.0	2046	105	45	24.7
850				3.8	1866	142	37	31.6
850				4.0	1729	120	45	36.3
875				3.6	1460	138	30	48
900				3.5	1026	148	27	62.7
900				3.4	931	150	28	66.3
925				3.7	791	156	26	71.1
925				3.7	938	153	24	65.7
925				3.2	1005	150	22	63.9
925				3.7	838	152	26	69.3
940				3.6	1155	149	19	58.0
950				3.2	1328	149	16	52.3
975				3.7	1529	149	17	44.2
Lignito								
850	3	35/65	0.3-0.5	5.0	5700	90	20	48.5
850				4.4	6560	97	22	41.8
875				4.1	3828	94	21	66.4
900				3.8	2463	98	12	78.5
925				3.9	2429	91	13	78.8
925				3.5	2651	98	8	77.1
950				4.3	3595	101	10	68.2
950				4.4	3028	98	9	73.0
Bituminoso								
850	3	35/65	0.3-0.5	4.6	891	151	44	24.8
900				4.8	705	166	37	40.2
925				4.3	761	170	32	36.5
950				5.2	1068	168	26	8.0

La Figura 4.15 muestra las retenciones de SO₂ obtenidas trabajando con cada uno de los carbones en función de la temperatura de operación. Se puede observar que con los tres carbones las retenciones de SO₂ máximas alcanzadas se obtuvieron a temperaturas entre 900 y 925 °C, es decir, que el óptimo de temperatura en el proceso de oxidación no

depende del tipo de carbón ni de su contenido en azufre. Además, se observó que las retenciones de SO_2 alcanzadas durante la oxidación del lignito fueron mayores que las alcanzadas con la antracita y éstas a su vez mayores que las conseguidas con el carbón bituminoso. Este orden de retenciones de SO_2 obtenidas es directamente proporcional al contenido en azufre del carbón, es decir, cuanto mayor es el contenido en azufre del carbón mayor es la concentración de SO_2 generado y por lo tanto mayor es la cantidad de SO_2 retenida por el sorbente. Sin embargo, como se muestra en la Figura 4.15, aunque con el lignito se obtienen las mayores retenciones de SO_2 y con el carbón bituminoso las menores, la concentración de SO_2 a la salida del combustor sigue siendo la mayor para el caso del lignito y la menor para el caso del carbón bituminoso.

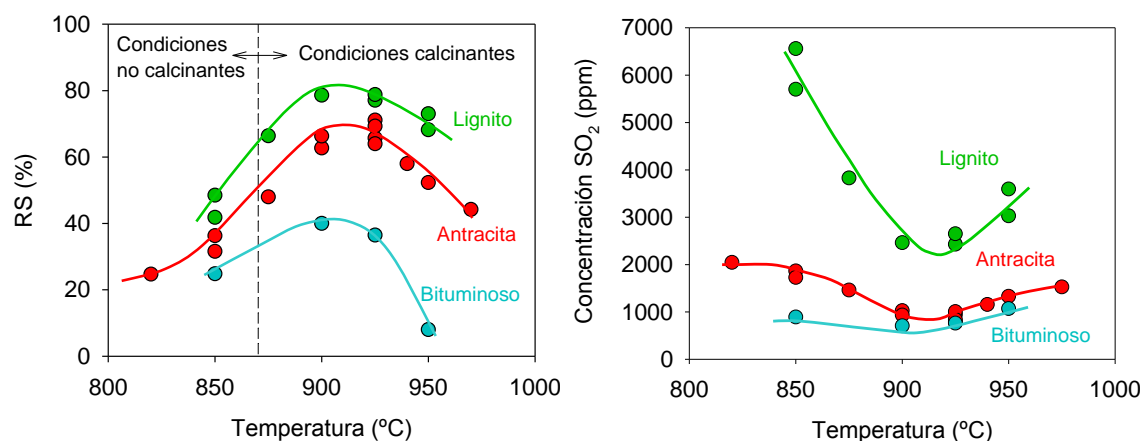


Figura 4.15. Efecto del tipo de carbón sobre la retención y las emisiones de SO_2 en función de la temperatura de operación. $\text{O}_2/\text{CO}_2 = 35/65$, $\text{Ca}/\text{S} = 3$, caliza: “Granicarb”.

Cabe destacar la baja retención de SO_2 alcanzada trabajando con el carbón bituminoso, especialmente a temperaturas mayores de 925 °C. Esto puede ser debido a que con este carbón se formaban cantidades importantes de CO durante su proceso de combustión, lo que podría favorecer la reacción de reducción del CaSO_4 en presencia de CO mediante la reacción R4.2 y R4.3 que, como se ha comentado en la sección 4.1, está favorecida a altas temperaturas.

En la Figura 4.16 se muestran las emisiones de NO y N_2O medidas por unidad de energía generada trabajando con los tres carbones de diferente rango. Como se puede observar, las emisiones de NO , tanto para el carbón bituminoso como para la antracita, aumentaron con el incremento de la temperatura de operación hasta llegar a un valor de

900 °C a partir del cual dichas emisiones de NO permanecieron prácticamente constantes. Sin embargo, en el caso del lignito, las emisiones de NO fueron prácticamente independientes de la temperatura de operación. En cuanto a la generación de N₂O, los tres carbones empleados presentaron similar comportamiento, es decir, en todos los casos la concentración de N₂O disminuyó conforme se aumentó la temperatura de operación. Además, como es obvio, se generaron más NO_x cuanto mayor era el contenido en nitrógeno del carbón utilizado, siendo el carbón bituminoso y el lignito, los de mayor y menor contenido en nitrógeno, respectivamente.

Numerosos investigadores (Aamand y cols., 1991; de Diego y cols., 1996a; Goel y cols., 1996; Kilpinen y Hupa, 1991; Kramlich y cols., 1989; Lohuis y cols., 1992) han tratado de explicar el efecto de la temperatura sobre las emisiones de N₂O. Algunos investigadores (Aamand y cols., 1991; Goel y cols., 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; Lohuis y cols., 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 (Kilpinen y Hupa, 1991; Kramlich y cols., 1989).

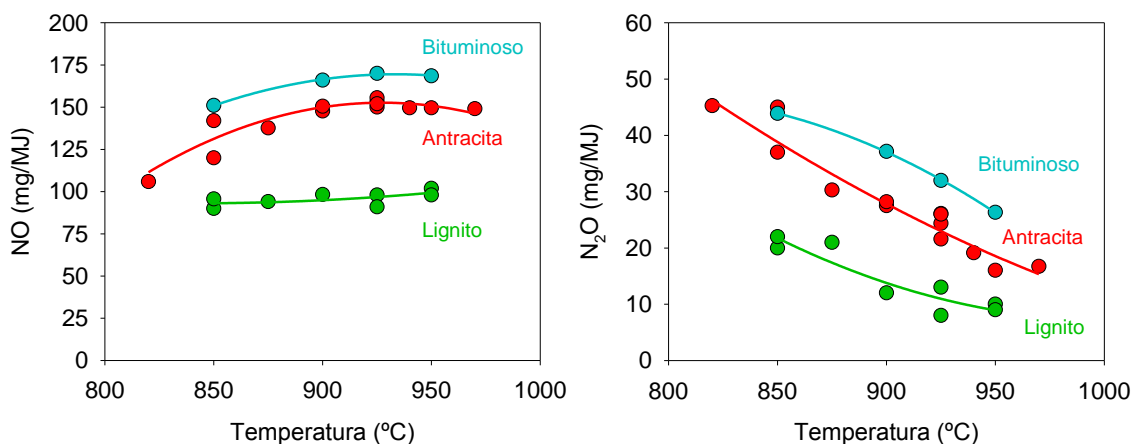


Figura 4.16. Efecto del tipo de carbón sobre las emisiones de NO y N₂O por unidad de energía generada en función de la temperatura de operación. O₂/CO₂= 35/65, caliza “Granicarb”, Ca/S =3.

4.3.2 Efecto de la corriente de recirculación de gases.

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 CO₂ y vapor de H₂O. 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 de trabajo 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) para diluir la concentración de O₂ a la entrada.

El gas de salida recirculado contiene principalmente CO₂, O₂ y vapor de H₂O (si la recirculación no es seca), pero también puede contener otros gases en menor concentración, como SO₂, CO y NO_x, que además son gases contaminantes. Lógicamente, aumentará la concentración de estos gases en el combustor debido a dicha recirculación, a no ser que se lleve a cabo la limpieza del gas previamente a su recirculación.

En este apartado, se ha realizado un estudio detallado del efecto de la recirculación de diferentes gases como SO₂, NO, vapor de agua y diferentes combinaciones entre ellos, a dos temperaturas diferentes de trabajo, 925 y 850 °C, correspondientes con condiciones

calcinantes y no calcinantes respectivamente, para analizar su efecto sobre la emisión de gases contaminantes, principalmente SO_2 y NO_x (de Diego y cols., 2013b).

4.3.2.1 Efecto de la recirculación de SO_2 .

Durante los procesos de oxidación la concentración de SO_2 a la entrada de la caldera puede llegar a triplicarse como consecuencia de la recirculación de una parte de los gases de combustión. Este incremento en la concentración de SO_2 se piensa que tendrá una gran influencia sobre el proceso de la retención de SO_2 ya que, como se ha comentado en el Capítulo 2, un aumento de la concentración de SO_2 conlleva una mejora en el grado de utilización del sorbente o lo que es lo mismo, en la retención de SO_2 . Por tanto, en esta sección se ha analizado el efecto de la recirculación de SO_2 sobre la emisión de gases contaminantes a la salida del combustor y sobre el proceso de sulfatación.

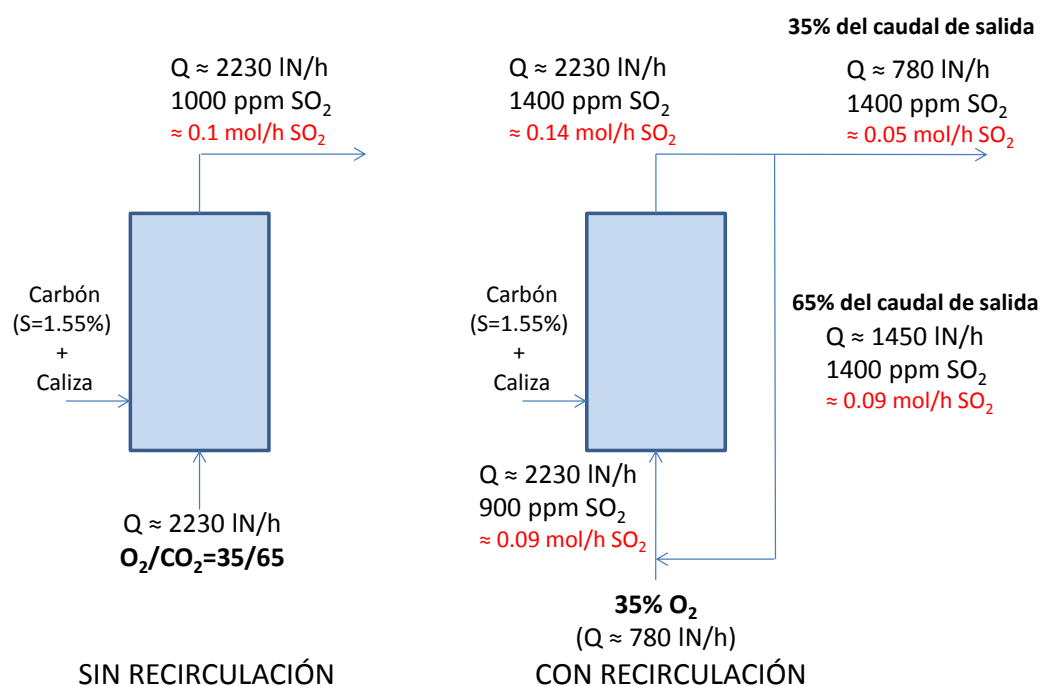


Figura 4.16. Esquema de la recirculación de SO_2 . (Datos para la simulación de la recirculación durante la oxidación de antracita a 925°C alimentando caliza Granicarb en relación molar $\text{Ca/S}=3$). Caudales de alimentación en base seca.

Para simular la corriente de SO_2 recirculada al reactor se introdujo un flujo de SO_2 justo por encima de la placa distribidora del gas. Como se comentó en la descripción de la

planta, la alimentación de SO_2 en ese punto se hizo para evitar problemas de corrosión en la placa distribuidora. El flujo de SO_2 introducido al combustor se calculó para cada experimento mediante un balance de materia en el sistema, teniendo en cuenta la concentración de este gas obtenida experimentalmente a la salida del combustor y el flujo de gas que debería ser recirculado (aproximadamente el 65% del flujo total de gas alimentado para una relación $\text{O}_2/\text{CO}_2 = 35/65$).

En la Figura 4.16 se muestra un esquema explicativo de cómo se lleva a cabo la simulación de la recirculación de SO_2 .

La experimentación se realizó utilizando dos carbones, lignito y antracita, y dos sorbentes cálcicos, caliza “Granicarb” y la dolomía “Sierra de Arcos”. En la Tabla 4.6 se muestra un resumen de las condiciones experimentales utilizadas en estos experimentos. En cada experimento, inicialmente se operaba sin recirculación de SO_2 hasta alcanzar el estado estacionario y, una vez alcanzado este estado, se inyectaba el SO_2 dejando alcanzar al sistema de nuevo el estado estacionario.

Tabla 4.6. Experimentos llevados a cabo con recirculación de SO_2 en condiciones de oxidación.

	T (°C)	Ca/S (mol/mol)	O_2/CO_2 (vol/vol)	$\text{SO}_{2,\text{rec}}$ (ppm)	Composición de gases de salida				
					O_2 (%)	SO_2 , (ppm)	NO (ppm)	N_2O (ppm)	RS (%)
<i>Antracita + Granicarb</i>									
Sin Rec.	850	3	35 / 65	-	4.0	1729	505	130	36.3
Con Rec.	850	3	35 / 65	3000	4.2	4761	425	132	39.0
Sin Rec.	925	3	35 / 65	-	3.7	791	655	75	71.1
Con Rec.	925	3	35 / 65	900	3.9	1414	605	76	81.0
<i>Antracita + Sierra Arcos</i>									
Sin Rec.	925	2	35/65	-	4.0	310	678	65	88.5
Con Rec.	925	2	35/65	500	3.5	800	662	49	89.9
<i>Lignito + Granicarb</i>									
Sin Rec.	925	3	35 / 65	-	3.9	2429	320	28	78.8
Con Rec.	925	3	35 / 65	2000	3.9	3754	316	24	85.0

En estos experimentos la retención de SO_2 con respecto al azufre alimentado con el carbón se calculó mediante la siguiente expresión:

$$RS(\%) = \frac{(F_{0,carb} \cdot x_{S,carb} / M_S) + Q_0 \cdot C_{SO_2,e} - Q \cdot C_{SO_2,s}}{F_{0,carb} \cdot x_{S,carb} / M_S} \cdot 10 \quad (4.4)$$

donde $F_{0,carb}$ es 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 SO_2 en el gas de salida, Q el caudal de gas a la salida del reactor, $C_{SO_2,e}$ la concentración de SO_2 en el gas de entrada al reactor y Q_0 el caudal de gas a la entrada del reactor.

En la Figura 4.17 se muestra el efecto de la recirculación de SO_2 sobre la retención de SO_2 en función de la temperatura operando con los distintos carbones y sorbentes cálcicos. Principalmente, como es obvio, se observó que con la recirculación de SO_2 aumentaba la concentración de este gas en el combustor (Figura 4.18), lo cual producía un aumento en la velocidad de la reacción de sulfatación y, por lo tanto, un aumento de las retenciones de SO_2 alcanzadas para ambos carbones. Esto significa que la utilización del calcio es mayor después de la inyección de SO_2 , es decir, se retiene más SO_2 para una relación molar Ca/S dada a pesar de que la concentración de SO_2 a la salida del combustor es mayor que cuando no se recircula. No obstante, a pesar de que la concentración de SO_2 aumenta en la corriente del gas de salida debido a la concentración de SO_2 que aporta la corriente recirculada, la cantidad total de SO_2 que saldría fuera del sistema es mucho menor porque el flujo de salida de gas es sólo $\approx 1/3$ del total ya que $\approx 2/3$ de dicha corriente se recircula.

Comparando los resultados obtenidos con la caliza y la dolomía, puede observarse en la Figura 4.17 que los resultados fueron similares, es decir, la recirculación de SO_2 produjo un aumento en la retención de SO_2 . No obstante, este incremento en la retención de SO_2 fue menor con la dolomía “Sierra de Arcos” que con la caliza “Granicarb” debido a que con la dolomía los valores de concentración de SO_2 de partida eran notablemente más bajos. Este hecho implicó una menor concentración de SO_2 en la corriente de recirculación lo que resultó en un menor incremento de la velocidad de sulfatación.

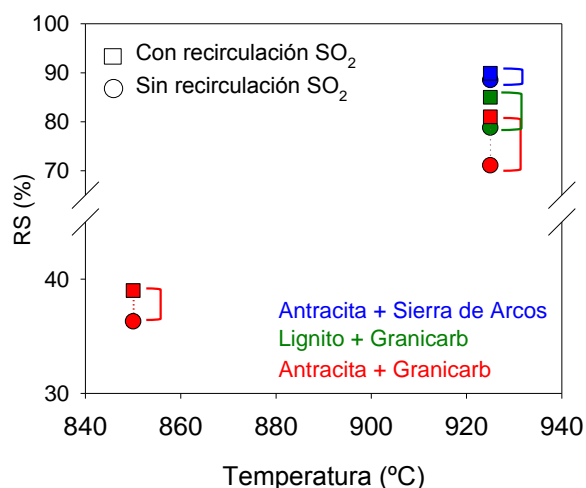


Figura 4.17. Efecto de la recirculación de SO₂ sobre la retención de SO₂ en función de la temperatura.

También se analizó el efecto de la recirculación de SO₂ sobre las concentraciones de NO_x y CO a la salida del combustor, pudiéndose observar un efecto diferente para ambas temperaturas de operación. Los resultados obtenidos tanto para el lignito como para la antracita fueron cualitativamente muy semejantes. Por tanto, a modo de ejemplo, la Figura 4.18 muestra las concentraciones de gases medidas a la salida de la caldera, antes y después de la introducción del SO₂ para simular su recirculación, utilizando como combustible la antracita, como sorbente cálcico la caliza “Granicarb” y operando a dos temperaturas diferentes, 925 °C y 850 °C. A 850 °C después de la inyección de SO₂ se produjo una importante reducción de la concentración de NO y un aumento claro en la concentración de CO a la salida del reactor. Sin embargo, la reducción de NO fue menor y el aumento de CO despreciable a 925 °C. Asimismo, se observó que la recirculación de SO₂ no afectó la emisión de N₂O a ninguna de las temperaturas.

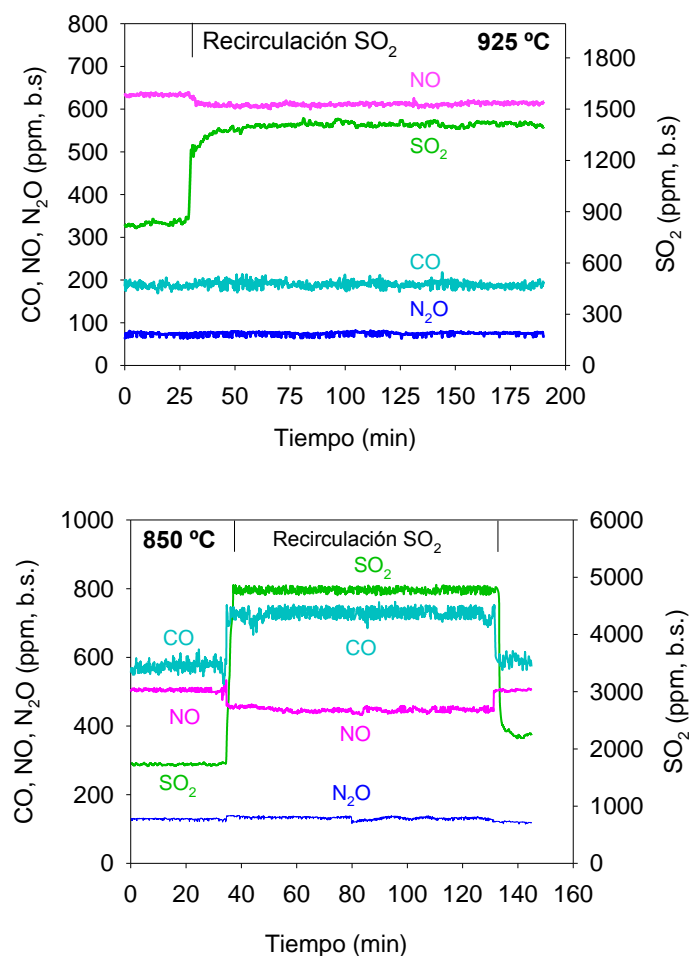


Figura 4.18. Efecto de la recirculación de SO₂ en las emisiones de los distintos gases a la salida del combustor operando con antracita y caliza “Granicarb” a 925 °C y 850 °C.

Åmand y cols., 1993 observaron una disminución en la emisión de NO y un aumento en la emisión de N₂O cuando inyectaban SO₂ en un LFC (sin sorbente cálcico) trabajando en condiciones de combustión convencional con aire. La disminución en la emisión de NO la explicaron por el aumento de la concentración de CO, ya que la oxidación del CO es moderadamente inhibida por la adición de SO₂ (Dam-Johansen y cols., 1993) y el aumento de la concentración CO mejora la reducción de NO en la superficie del *char* (Anthony, 1991; Chan y cols., 1983; Furusawa y cols., 1985; Giménez-López y cols., 2011; Wójtowicz y cols., 1994). Giménez-López y cols. (2011) observaron que la presencia de SO₂ inhibía la oxidación de CO tanto en condiciones de combustión convencional con aire como en condiciones de oxidación.

Los resultados obtenidos en este trabajo a 850 °C, Figura 4.18, estarían de acuerdo con lo observado en los trabajos anteriores. Sin embargo, a 925 °C parece ser que el efecto

inhibidor del SO_2 en la oxidación del CO es mucho menor y por tanto su influencia sobre el NO también es mucho menor.

4.3.2.2 Efecto de recirculación de NO.

El efecto de la recirculación de NO se ha analizado a dos temperaturas, 850 y 925 °C, correspondientes a trabajar en condiciones no calcinantes y calcinantes respectivamente, con una relación O_2/CO_2 en alimentación de 35/65 y utilizando como combustibles los tres carbones de diferente rango y como sorbentes cálcicos la caliza “Granicarb” y la dolomía “Sierra de Arcos”.

Para simular la recirculación de NO se utilizó de una botella de gas patrón con una concentración del 2% de NO en Ar, alimentándose por encima de la placa distribuidora de gas, de forma análoga y por el mismo motivo que se había alimentado el SO_2 . Para ello, en cada experimento después de alcanzar el estado estacionario, se introdujeron diferentes flujos de NO equivalentes a 200, 350, 500 y 625 ppm con respecto al caudal de alimentación de gases con el fin de determinar su influencia sobre los diferentes gases de combustión (SO_2 , NO, N_2O y CO). En la Tabla 4.7 se recopilan todos los experimentos realizados y en la Figura 4.19 se muestran algunos ejemplos donde se han representado los perfiles de concentración de gases obtenidos antes y después de la inyección de NO operando en condiciones calcinantes, 925 °C. Se observó que las emisiones de SO_2 y CO permanecían prácticamente constantes durante todo el experimento, por lo que se puede concluir que la recirculación de NO no afecta al proceso de retención de SO_2 ni al de combustión. Esta conclusión fue independiente de la temperatura de trabajo y del tipo de carbón y sorbente utilizado en los experimentos.

Tabla 4.7. Experimentos con recirculación de NO en condiciones de oxicomustión utilizando tres carbones y la caliza “Granicarb”.

Composición de gases de salida							
T (°C)	Ca/S (mol/mol)	O ₂ /CO ₂ (%)	NO _{e rec} (ppm)	SO ₂ (ppm)	NO (ppm)	N ₂ O (ppm)	RS (%)
<i>Antracita + Granicarb</i>							
850	3	35/65	0	1729	505	130	36.3
			200		570	134	
			350		625	136	
			500		675	138	
			625		710	141	
925	3	35/65	0	938	645	70	65.7
			200		700	75	
			350		763	75	
			500		820	78	
			625		886	80	
<i>Antracita + Sierra de Arcos</i>							
925	2	35/65	0	310	678	65	88.5
			200		768	69	
			350		831	71	
			500		885	71	
			625		945	76	
<i>Lignito + Granicarb</i>							
850	3	35/65	0	6560	365	57	41.8
			200		425	59	
			350		475	60	
			500		550	60	
			625		580	71	
925	3	35/65	0	2429	320	28	78.8
			200		420	33	
			350		486	34	
			500		513	24	
			625		560	37	
<i>Bituminoso + Granicarb</i>							
925	3	35/65	0	648	760	96	40.6
			200		816	97	
			350		863	97	
			500		925	93	
			625		956	92	

Con respecto a las emisiones de NO, lógicamente se observó que al aumentar la concentración de NO alimentada (recirculada) aumentaba la concentración de NO a la salida del reactor. Sin embargo, en todos los casos se produjo una reducción importante del NO recirculado a N₂ y N₂O. Esta reducción del NO recirculado se calculó mediante la ecuación 4.5.

$$NO_{reducido} = \frac{Q_0 C_{NO,e\ rec} - Q (C_{NO,s\ rec} - C_{NO,s})}{Q_0 C_{NO,e\ rec}} 100 \quad (4.5)$$

siendo C_{NO,e rec} la concentración de NO a la entrada del combustor debido a la recirculación, C_{NO,s rec} la concentración de NO a la salida del combustor en los experimentos en donde se ha realizado recirculación de NO y C_{NO,s} la concentración de NO a la salida del combustor en los experimentos sin recirculación de NO. C_{NO,s} y C_{NO,s rec} se calcularon como una media de los valores tomados durante todo el experimento en condiciones estables de operación.

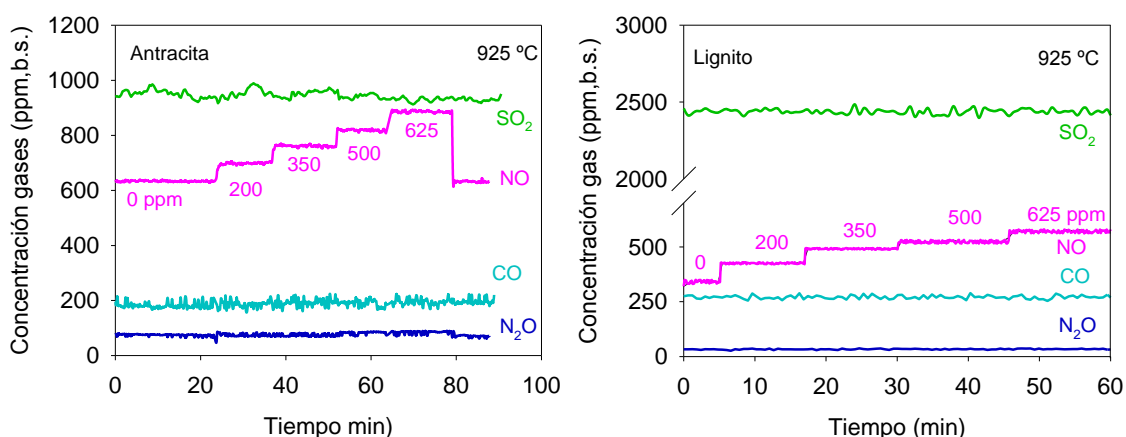


Figura 4.19. Efecto de la recirculación de NO sobre otros gases. O₂/CO₂=35/65, Ca/S=3.

En la Figura 4.20 se muestran las concentraciones de NO medidas y las reducidas o evitadas trabajando con los tres carbones y la caliza “Granicarb” como sorbente cálcico. Así, para los tres carbones utilizados se obtuvieron reducciones del NO recirculado en torno a un 60-70%. Hay que remarcar que sólo una pequeña fracción del NO recirculado, en torno a un 5%, se transformó a N₂O para los tres carbones utilizados, es decir, la mayor cantidad de NO reducido lo hizo a N₂.

Para comparar el efecto del tipo de sorbente cálcico en este proceso de reducción de NO, se realizaron experimentos con antracita utilizando como sorbente cálcico la dolomía “Sierra de Arcos”, en las mismas condiciones de operación. En este caso, como se muestra en la Figura 4.20, al igual que con la caliza “Granicarb”, se obtuvieron reducciones de NO cercanas al 60%, por lo que la reducción de la concentración de NO se puede atribuir a las propias características del carbón y no a las del tipo de sorbente utilizado.

Estos resultados parecen indicar que la reducción de NO en la superficie de las partículas de *char* juega un papel importante en el proceso de reducción del NO. Así por ejemplo, Guerrero y cols. (2011) observaron que si la cantidad de *char* presente en la caldera permanecía constante, un incremento de la temperatura de reacción conllevaba a un aumento de la reducción de NO como consecuencia de que la desorción térmica se incrementaba con el aumento de temperatura. Este fenómeno no se apreció en los experimentos llevados a cabo en este apartado, ya que un aumento en la temperatura de operación en la planta en continuo se encuentra asociado con una disminución de la cantidad de *char* y CO presentes en el reactor, produciendo una disminución de la reducción del NO. Por lo tanto, puede haber sucedido que el efecto producido por aumentar la temperatura de operación se haya visto compensado con el efecto de disminuir la concentración de *char* y CO en el interior de la caldera.

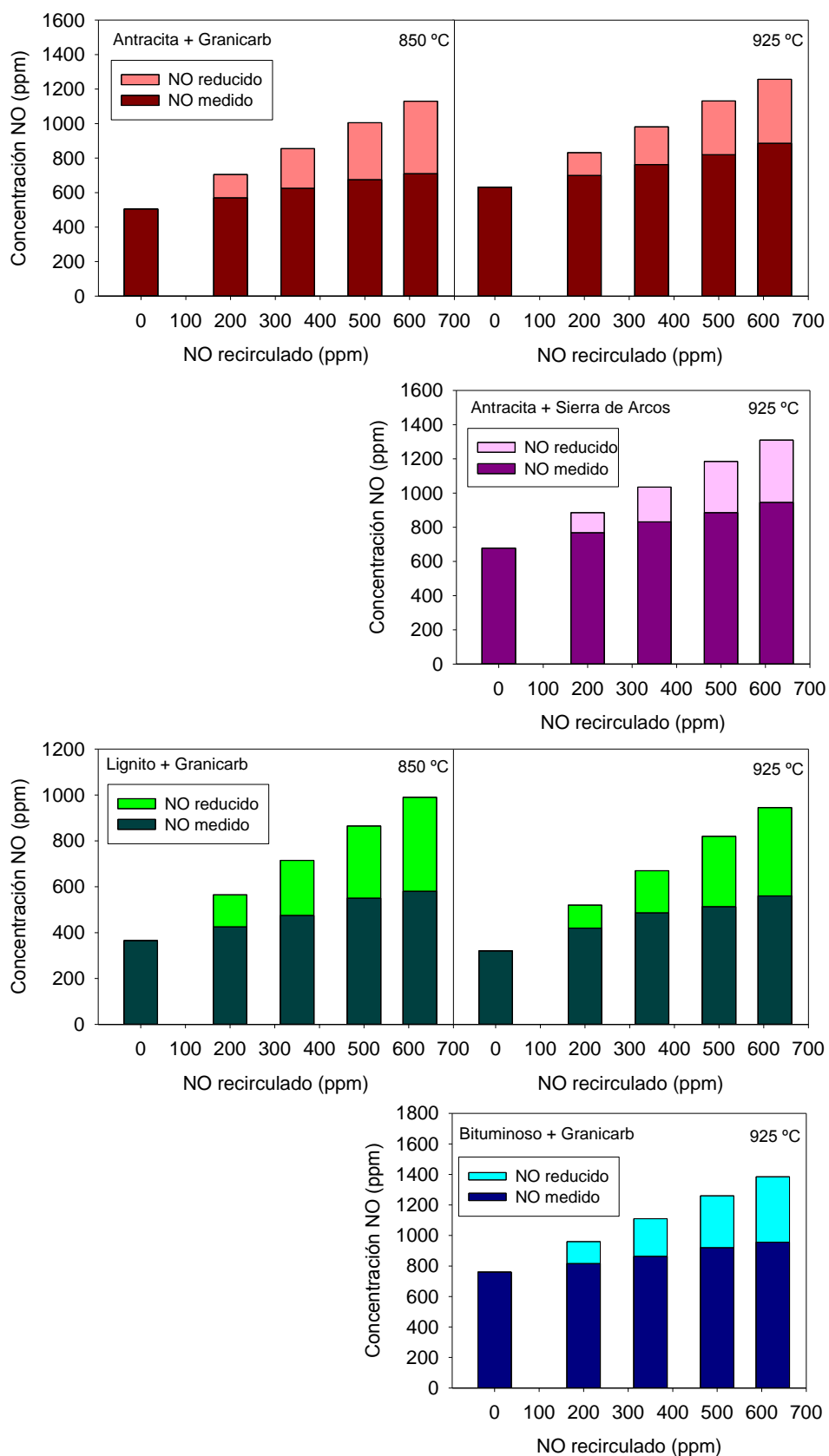


Figura 4.20. Concentraciones de NO emitidas y reducidas en función de la concentración del NO recirculado para los tres carbones utilizados y los dos sorbentes cálcicos.

Hosoda y cols. (1998) encontraron, en experimentos similares llevados a cabo en un lecho fluidizado a 850°C y utilizando un carbón bituminoso como combustible, que alrededor de un 80% del NO recirculado se reducía a N₂ y sólo un 4-5% a N₂O. Por lo tanto, los resultados obtenidos por estos investigadores así como los obtenidos en este trabajo parecen indicar que la reducción heterogénea de NO en la superficie de las partículas de *char* no son la principal fuente de formación de N₂O durante la combustión de carbón en lecho fluidizado.

4.3.2.3 Efecto de la recirculación de vapor de agua.

En los procesos de oxidación la recirculación de los gases hacia la entrada de la caldera puede llevarse a cabo antes o después de realizar la condensación del vapor de agua, denominándose recirculación húmeda o seca respectivamente. Por lo tanto, el efecto del vapor de agua en la recirculación de gases es un factor a tener en cuenta ya que éste puede interactuar con el resto de los gases de combustión durante el proceso de oxidación.

Wang y cols. (2010) observaron, en tests realizados en una termobalanza, que la presencia de vapor de agua en el gas de reacción mejoraba la capacidad de sulfatación de las calizas, incrementándose en algunos casos hasta en un 86.7% de su valor inicial. Resultados similares fueron también encontrados por Stewart y cols. (2010) quienes, al añadir vapor de agua en el gas de reacción en una termobalanza, consiguieron conversiones de sulfatación próximas al 98% utilizando sorbentes con pequeños tamaños de partícula, comprendidos entre 75 y 115 micras, y altos tiempos de residencia, 10 horas. Además, estos investigadores observaron que el efecto del vapor de agua era despreciable durante la primera etapa de la reacción de sulfatación, donde la sulfatación tiene un control cinético o difusional en los poros de la partícula, pero que era especialmente importante en la etapa de control difusional en la capa de producto, existiendo un óptimo de concentración de vapor de agua en torno a un 15-30%. Sin embargo estos mismos investigadores, Stewart y cols. (2012), quemando *coque* de petróleo en un combustor de LFC observaron que la alimentación de vapor de agua mejoraba las retenciones de SO₂ trabajando en condiciones de combustión convencional con aire, pero las empeoraba trabajando en condiciones de oxidación.

Tabla 4.8. Experimentos realizados con recirculación de vapor de agua.

Composición de gases de salida								
T (°C)	Ca/S (mol/mol)	O ₂ /CO ₂ (vol/vol)	H ₂ O (%)	O ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	NO (ppm)	N ₂ O (ppm)	RS (%)
Lignito + Granicarb								
850	3	35/65	0	4.4	6560	365	57	41.8
850	3	35/50	15	5.0 (4.2)	7094 (6029)	390 (331)	80 (68)	46.8
925	3	35/65	0	3.9	2429	320	28	78.8
925	3	35/50	15	5.4 (4.6)	2720 (2312)	335 (285)	38 (32)	79.2
Antracita + Granicarb								
850	3	35/65	0	4.0	1729	505	130	36.3
850	3	35/45	20	4.0 (3.4)	2023 (1618)	280 (224)	163 (130)	37.7
925	3	35/65	0	3.7	838	642	75	69.3
925	3	35/50	15	4.6 (3.9)	942 (800)	455 (386)	117 (99)	70.9
Antracita + dolomía Sierra de Arcos								
830	2	35/65	0	3.9	432	626	112	84.1
830	2	35/50	15	4.9 (4.2)	510 (433)	431 (366)	143 (121)	83.8
925	1	35/65	0	3.8	1385	644	75	49.1
925	1	35/50	15	3.9 (3.3)	1710 (1453)	447 (380)	105 (90)	47.3
Bituminoso + Granicarb								
925	3	35/65	0	4.3	761	715	94	36.5
925	3	35/50	15	5.2 (4.4)	771 (655)	665 (565)	121 (103)	41.6

*Valores entre paréntesis corresponden a valores de concentración corregidos teniendo en cuenta la sustitución de CO₂ por vapor de H₂O.

Para analizar la influencia del vapor de agua en la corriente de recirculación de gases sobre el resto de gases contaminantes, se simuló una corriente de recirculación de gases sustituyendo un 15% del CO₂ alimentado por un 15% (en volumen) de vapor de agua, quedando una composición de la corriente de gases alimentada al reactor compuesta por un 35% O₂, 50% CO₂ y 15% vapor de agua. En la Tabla 4.8 se muestran los experimentos realizados utilizando los tres carbones y dos sorbentes cálcicos, caliza y dolomía.

En todos los casos la concentración de los gases de salida del combustor se midió tras la condensación del vapor de agua, es decir, en base seca. Esto hace que al sustituir un 15% de CO_2 por un 15% de vapor de agua en el gas de entrada al combustor se produzca un aumento en el valor de la concentración de gases medidos en base seca debido a la menor dilución. Por tanto, para comparar los resultados de emisiones con y sin recirculación de vapor de agua se realizó una corrección de las concentraciones de gases medidas, teniendo en cuenta el caudal de salida de los gases, es decir, se corrigieron las concentraciones aumentando el caudal de gas de salida en base seca con el 15% del vapor de agua introducido.

En la Figura 4.21 se muestran las concentraciones de gases (NO_x , SO_2 y CO) medidas en continuo durante los experimentos realizados con recirculación de vapor de agua. Como se puede observar, para los tres tipos de carbones utilizados, la alimentación de vapor de H_2O apenas afectó a las emisiones de SO_2 y por lo tanto a la capacidad de sulfatación del sorbente con ninguno de los carbones utilizados. Sin embargo, hay que remarcar que los tiempos medios de residencia utilizados en este trabajo han sido de en torno a unas 2 horas pudiendo no ser lo suficientemente largos como para apreciar tales efectos.

No obstante, con el objetivo de averiguar si la recirculación de vapor de agua tenía una mayor influencia sobre otro tipo de sorbente, se realizaron experimentos con la dolomía “Sierra de Arcos” a dos temperaturas diferentes y con dos relaciones molares Ca/S . Como se observa en los datos de la Tabla 4.8, los valores de retención de SO_2 alcanzados fueron muy similares con y sin la recirculación de vapor de agua, por lo que en estos casos tampoco se observó una mejora apreciable sobre el proceso de retención de SO_2 probablemente debido también al bajo tiempo medio de residencia de los sólidos en el lecho (≈ 2 horas).

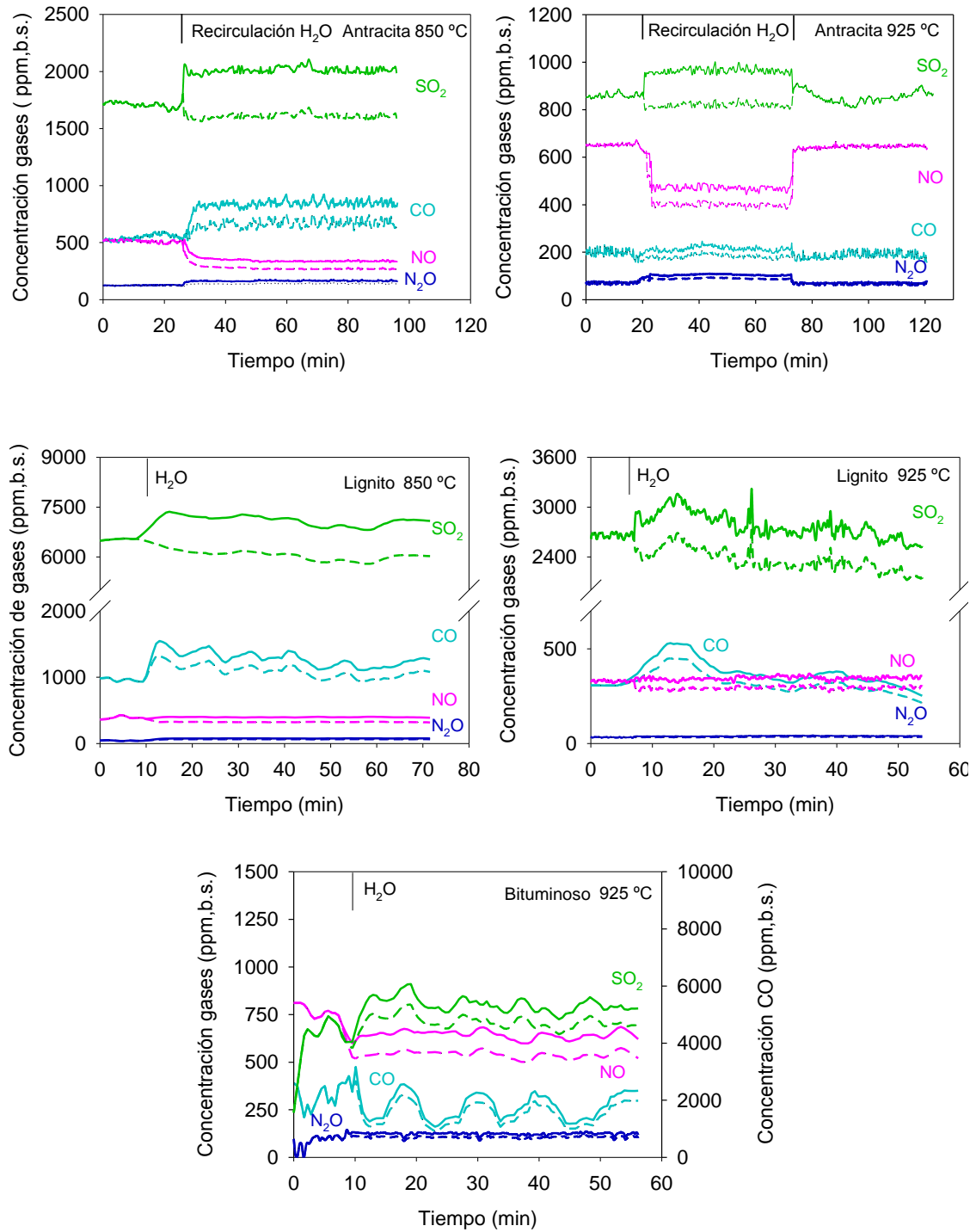


Figura 4.21. Efecto de la recirculación de vapor de agua sobre los diferentes gases contaminantes, CO, SO₂ y NO_x.

Puede observarse también en la Figura 4.21 que la recirculación de vapor de H₂O apenas produjo ningún cambio en la concentración de CO y que la concentración de

N_2O aumentó ligeramente, coincidiendo estos resultados con los observados por Hosoda y cols. (1998).

Finalmente, cabe destacar el descenso en la concentración de NO observado tras la inyección del vapor de H_2O trabajando con los tres carbones y especialmente en el caso de la antracita y el bituminoso, tanto para condiciones calcinantes, 925 °C, como para no calcinantes, 850 °C. Por lo tanto, en base a este hecho, se puede concluir que la opción de utilizar una recirculación húmeda favorece la disminución de la concentración de NO a la salida de la caldera. Estos resultados están de acuerdo con los resultados observados y publicados por otros autores (Hosoda y cols., 1998; Stewart y cols., 2012) utilizando diferentes carbones.

Con el objetivo de estudiar más detalladamente la influencia de la concentración de vapor de agua en la caldera sobre la reducción de NO y de averiguar si la menor generación de NO en el caso del lignito se debía a su mayor contenido en humedad, se realizaron experimentos utilizando antracita “húmeda” y lignito “seco”. Por un lado, la antracita “húmeda” se preparó pulverizando agua sobre la antracita utilizada en los experimentos anteriores y dejándola estabilizar en un recipiente cerrado. La ganancia de humedad se calculó por pesada, pasando de tener de un 2.26 a un 5.23% en peso, lo que equivale a pasar en la corriente de salida del combustor de un 5 a un 6% de vapor de agua. Por otro lado, el lignito “seco” se preparó introduciéndolo en una mufla a 120°C durante 24 horas. La pérdida de humedad al igual que con la antracita se calculó por pesada, pasando a tener de un 12.55 a un 4.15% en peso, lo que equivale a tener un contenido de vapor de agua en la corriente de salida de la caldera de un 9% en volumen en lugar de un 12%.

Los experimentos se realizaron a 925 °C alimentando inicialmente el lignito o la antracita original hasta alcanzar en el sistema el estado estacionario para tomar el valor referencia de concentración de NO. Una vez alcanzado el estado estacionario, se introdujo el nuevo carbón, antracita “húmeda” o lignito “seco”, según el tipo de experimento, hasta llegar de nuevo al estado estacionario y se midió la nueva concentración de NO. En la Figura 4.22 se muestran los resultados obtenidos tanto para la antracita como para el lignito. Como se puede observar, el contenido en humedad de los carbones influye sobre el proceso de generación de NO. Así, en el caso de trabajar

con antracita, un aumento de la humedad en su composición supuso una disminución de la concentración de NO media, pasando de 675 a 605 ppm. Asimismo, para el lignito, una disminución de su contenido de humedad produjo un aumento en la concentración de NO media, pasando de 365 a 400 ppm aproximadamente. Por tanto, en base a estos resultados, se puede concluir que la cantidad de humedad presente en el carbón también afecta al proceso de generación de NO, siendo menor esta generación cuanto mayor es el contenido de humedad en los mismos.

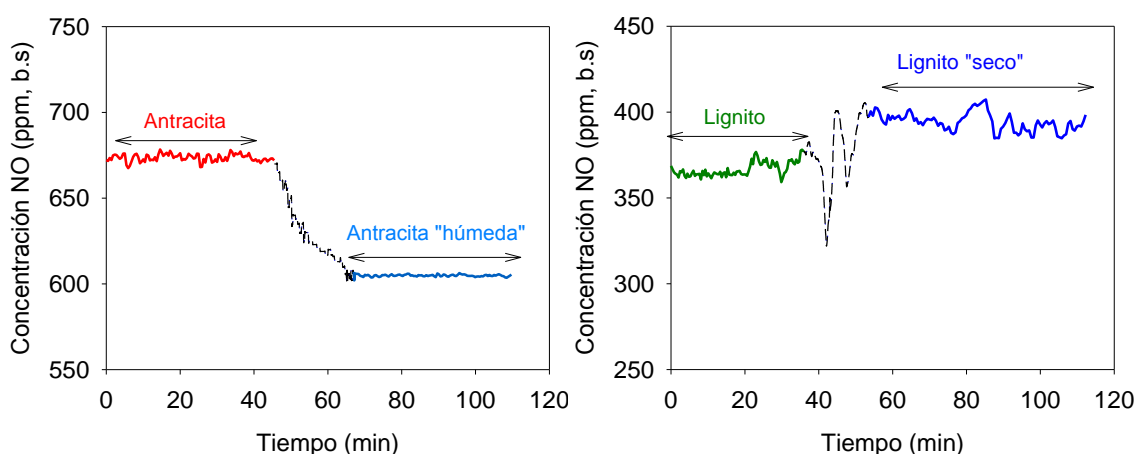


Figura 4.22. Concentraciones de NO medidas variando el contenido en humedad de la antracita y del lignito. $T = 925^{\circ}\text{C}$, $\text{Ca/S} = 3$, 35/65% O_2/CO_2 .

4.3.2.4 Efecto de la recirculación combinada de NO y vapor de H_2O .

En el análisis del efecto de la recirculación de NO (apartado 4.3.2.2) se observó que, dependiendo del tipo de carbón usado en los tests, aproximadamente entre un 60-70% del NO recirculado era reducido principalmente a N_2 . En el apartado anterior se ha observado que el principal efecto de la recirculación del vapor de H_2O ha sido la reducción de las emisiones de NO. Por tanto, cabe esperar que la recirculación combinada de ambos, NO y vapor de agua, provoque un mayor efecto sobre la reducción de NO.

En este apartado se ha realizado un estudio de la influencia de la recirculación conjunta de NO y vapor de agua sobre la emisión de gases contaminantes, SO_2 , CO y NO_x tanto en condiciones calcinantes (925°C) como no calcinantes (850°C). Para ello, la composición de los gases a la entrada fue de un 35% de O_2 , 50% CO_2 , 15% de vapor de

agua y distintas concentraciones de NO comprendidas entre 200 y 625 ppm. Como combustible se utilizó la antracita y como sorbente cálcico la caliza “Granicarb”.

En la Figura 4.23 se muestra un ejemplo del procedimiento experimental seguido y de los valores de concentración medidos a 925 °C una vez corregidos teniendo en cuenta el vapor de agua introducido.

En primer lugar, como puede verse en la figura, se observó que la recirculación conjunta de NO y vapor de H₂O prácticamente no afectaba a las concentraciones de CO y SO₂ y que a su vez producía un pequeño aumento en las concentraciones de N₂O, observándose el mismo efecto que cuando se recirculaba cada gas por separado.

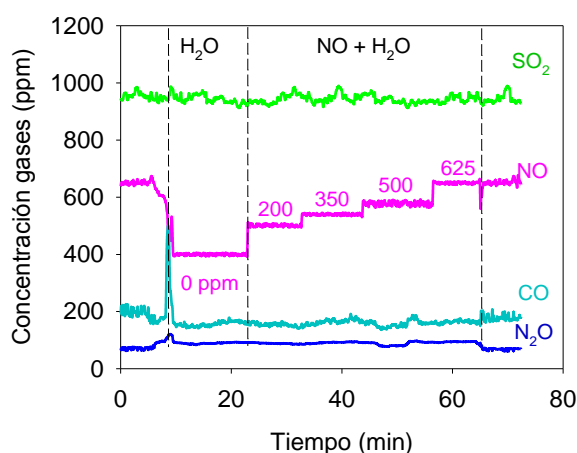


Figura 4.23. Efecto de la recirculación de NO y vapor de agua sobre los gases de combustión, SO₂, NO, N₂O y CO. Antracita. T= 925 °C.

En la Figura 4.24 se encuentran representadas las concentraciones medias de NO y N₂O medidas en cada experimento y en la Figura 4.25 las variaciones de concentración de NO y N₂O con y sin recirculación de vapor de agua en función de la cantidad de NO recirculado. Como se puede observar, a pesar de que las concentraciones de NO medidas fueron menores recirculando vapor de agua (Figura 4.24), el porcentaje de reducción del NO recirculado fue prácticamente igual con y sin recirculación de H₂O (Figura 4.25). Por tanto, se puede concluir que el vapor de agua sólo influye de forma apreciable durante la etapa de formación de NO, pero una vez que este ya se ha formado, la contribución del vapor de H₂O para minimizar las emisiones de NO es muy pequeña y por tanto su efecto sobre el NO recirculado es prácticamente despreciable.

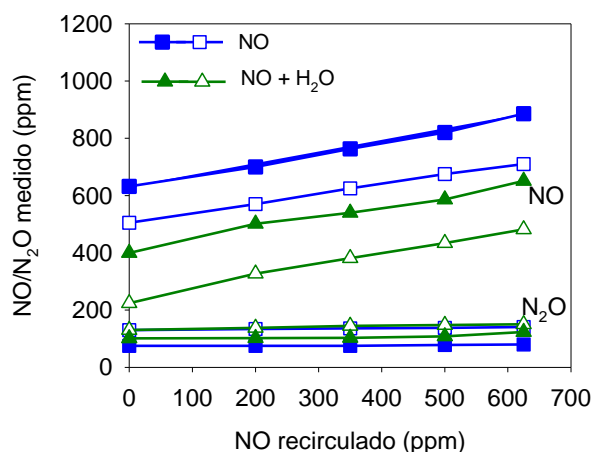


Figura 4.24. Concentraciones de NO y N₂O en función de la cantidad de NO recirculado. Símbolo vacío: 850 °C. Símbolo relleno: 925 °C.

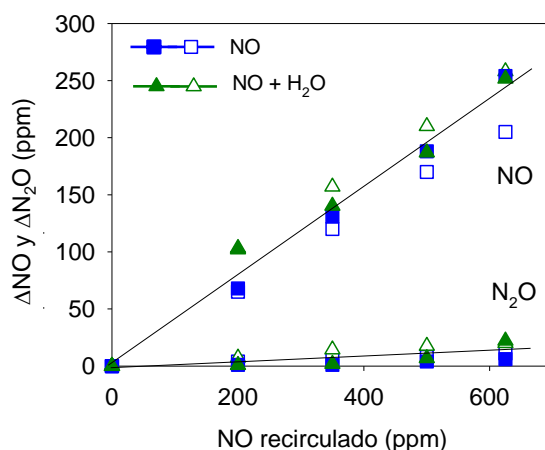


Figura 4.25. Variaciones de concentración de NO y N₂O en función de la cantidad de NO recirculado. Símbolo vacío: 850 °C. Símbolo relleno: 925 °C.

4.3.2.5 Efecto de las recirculaciones combinadas de SO₂/NO y H₂O/SO₂/NO.

En el proceso de oxidación, la corriente de recirculación además de estar formada por CO₂ y vapor de agua, también contiene otros compuestos en menor proporción (NO_x, SO_x) los cuales pueden tener influencia entre sí. Por lo tanto, además de la combinación NO/H₂O, también se analizó el efecto de la adición de diferentes mezclas de gases SO₂/NO y H₂O/SO₂/NO en la corriente de entrada al reactor utilizando como combustible la antracita y como sorbente cálcico la caliza “Granicarb”.

Como ejemplo, en las Figuras 4.26 y 4.27 se muestra el efecto de la combinación de diferentes gases sobre las emisiones de NO y N₂O. En general se observó que el efecto global de las distintas mezclas sobre las emisiones de los gases contaminantes era muy similar a la influencia que ejercían dichos gases cuando se alimentaban por separado, no existiendo efectos sinérgicos entre ellos.

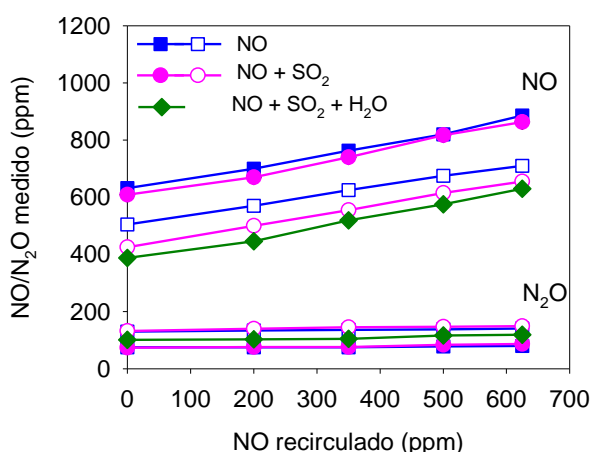


Figura 4.26. Concentraciones de NO y N₂O en función de la cantidad de NO recirculado. Símbolo vacío: 850 °C. Símbolo relleno: 925 °C, Ca/S=3, O₂/CO₂ =35/65.

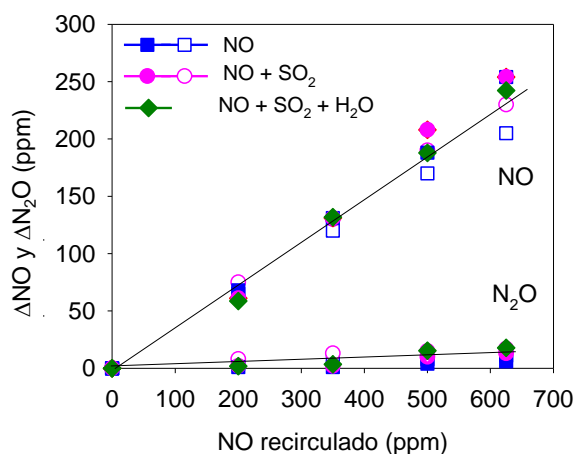


Figura 4.27. Variaciones de la concentración de NO y N₂O en función de la cantidad de NO recirculado. Símbolo vacío: 850 °C. Símbolo relleno: 925 °C, Ca/S =3, O₂/CO₂ =35/65.

A modo de comparación entre sorbentes, también se analizó el efecto de la recirculación combinada de NO y SO₂ utilizando la dolomía “Sierra de Arcos” a la temperatura óptima de trabajo, 925 °C, y con una relación molar Ca/S igual a 2. En la Figura 4.28 se muestran las concentraciones de NO emitidas trabajando con ambos sorbentes. Cabe

destacar que, al igual que en el caso de trabajar con la caliza “Granicarb”, tampoco se observó una influencia diferente a cuando se recirculaba cada gas por separado. Además se observó que desde un punto de vista cuantitativo el tipo de sorbente no afectaba apreciablemente a las reducciones de NO.

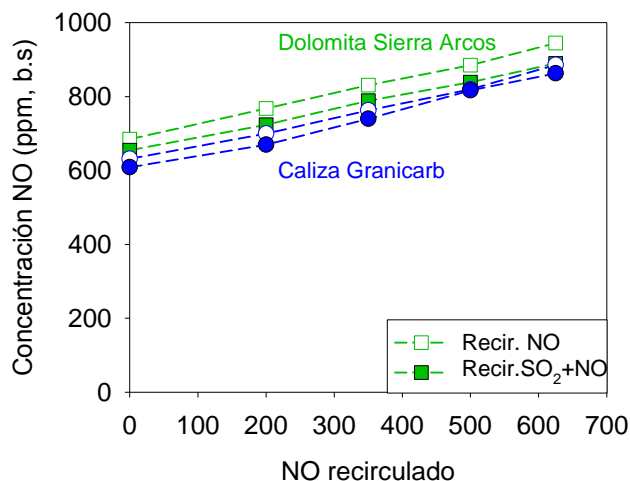


Figura 4.28. Concentraciones de NO medidas trabajando con ambos sorbentes recirculando NO y NO + SO₂. 925 °C, O₂/CO₂= 35/65.

4.3.3 Emisiones de mercurio en oxidación.

Como se ha comentado en el Capítulo 1, además del SO₂ y NO_x, existen otros contaminantes a tener en cuenta en el proceso de combustión de carbones. Del que hasta ahora hay muy poca información sobre su comportamiento en lechos fluidizados trabajando en condiciones de oxidación, es el mercurio (Font y cols., 2012). 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.

Según el último informe elaborado por la EEA (*European Environmental Agency, 2013*), España contribuye con un 8.5% a las emisiones totales de mercurio de EU27. La Figura 4.29 muestra las emisiones de Hg europeas en el año 2011 distribuidas según los diferentes sectores. Como se puede observar, el sector energético es el principal responsable de esta problemática, contribuyendo con aproximadamente un 61% de las emisiones totales de Hg.

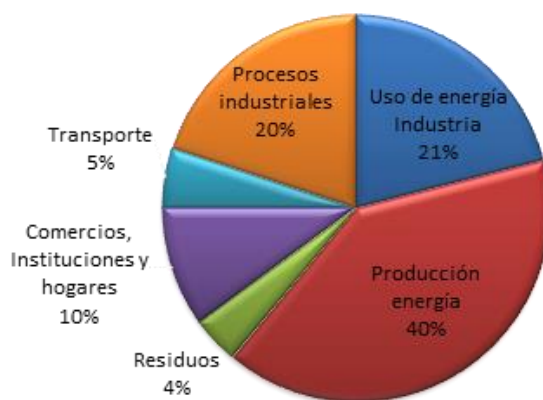


Figura 4.29. Emisiones de mercurio de la UE27 distribuidas por sectores. Año 2011. Fuente: EEA, 2013.

A nivel mundial, 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, *United Nations Environment Programme*, 2008).

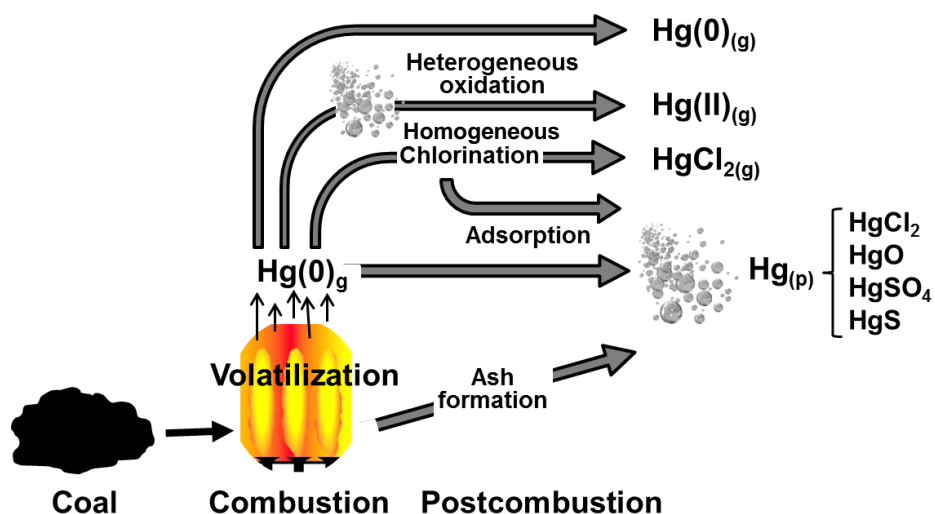


Figura 4.30. Esquema simplificado de las principales transformaciones que experimenta el mercurio durante la combustión del carbón. *Figura adaptada de:* Galbreath y cols. (2000).

En los gases de combustión se encuentran presentes tres especies de mercurio: mercurio oxidado, Hg^{2+} , mercurio elemental, Hg^0 , ambos en fase gas, y mercurio unido a la materia particulada, Hg_p , como las cenizas volantes o los inquemados. En la Figura

4.30, se muestra un esquema simplificado de las principales transformaciones que experimenta el mercurio durante la combustión del carbón y posteriormente en la corriente de gases de combustión.

El contenido en Hg de los carbones difiere según la cuenca minera, el rango del carbón y la profundidad de extracción. Las formas en las que puede encontrarse el mercurio son tanto unido a un mineral (a menudo como sulfuro/sulfato) como asociado orgánicamente. En los carbones de alto rango, los sulfuros de hierro son los principales “anfitriones” para el mercurio, mientras que en los lignitos la proporción orgánica que alberga al mercurio es, generalmente, superior.

El mercurio contenido en el carbón es inicialmente vaporizado y transformado a mercurio elemental durante la combustión a altas temperaturas. Cuando la corriente de salida de gases de combustión se enfría por debajo de los 600 °C, el mercurio puede reaccionar a través de mecanismos homogéneo y heterogéneo para convertirse en mercurio oxidado en la fase gas o mercurio unido a la materia particulada (Wilcox y cols., 2012). El tipo de especiación del mercurio depende fuertemente de la presencia de otras especies como el HCl, SO₂..., siendo la cloración del mercurio a cloruro de mercurio el principal mecanismo de transformación en la corriente de gases de la combustión del carbón.

La especiación del mercurio en una central térmica a Hg⁰, Hg²⁺ y Hg_p, además de depender de las condiciones de operación, propiedades y tipo de carbón también depende de la composición de los gases de salida de la caldera, la velocidad de enfriamiento del gas y la cantidad y propiedades de las cenizas volantes (Galbreath y Zygarlicke, 2000).

En el proceso de oxicomustión, la problemática de las emisiones de Hg no es tan sólo de índole medioambiental, sino también operacional debido a la corrosión en las unidades de procesado del CO₂ por ataque al aluminio de los intercambiadores de calor. Por eso se propone para su limpieza de los gases de combustión, unas torres de carbón activado antes del procesado tal como se realizó en la planta de Schwarze Pumpe operada por Vattenfall (Alemania).

En un trabajo previo (Rufas, 2013) se estudió la influencia de la temperatura de operación y la atmósfera de reacción (condiciones de combustión convencional con aire y condiciones de oxicomustión) sobre las emisiones de mercurio, utilizando como combustibles el lignito y la antracita empleados también en este trabajo. En él se observó que la concentración del Hg_p experimentaba un máximo a 925 °C, correspondiente con el mayor grado de sulfatación de la caliza, ya que el sulfato forma centros activos que favorecen la fijación del Hg. Por tanto, en esta sección se va a ampliar el estudio de las emisiones de mercurio procedentes de la instalación de LFB operando en condiciones de oxicomustión con los tres carbones (lignito, antracita y carbón bituminoso). Para ello, se ha evaluado la influencia de la presencia de sorbente cálcico, de la relación O_2/CO_2 alimentada al combustor y de la recirculación de los gases de combustión a la entrada de la caldera sobre las emisiones y especiación de Hg. 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 con la ayuda de un grupo de investigación del ICB con gran experiencia en este campo.

Para ello, se determinaron las emisiones de mercurio en fase gas y mercurio asociado a material particulado. El mercurio elemental en fase gas, Hg^0 , se analizó en continuo con un equipo VM-3000 de absorción atómica de vapor frío (CVAAS). El mercurio oxidado, Hg^{2+} , 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 sistema de drenaje fueron analizados con un espectrómetro de absorción atómica de amalgama de oro (LECO AMA254).

Las Tablas 4.9-4.11 muestran los experimentos realizados para este estudio. El balance másico global de mercurio se obtuvo como la relación del mercurio total, Hg_t , medido en las distintas fracciones analizadas frente al mercurio total introducido. Cabe destacar que el balance de Hg está englobado dentro del rango 70-130% normalmente aceptado para las medidas de este contaminante (Laudal y Heidt, 1997).

$$Hg_t = Hg_p + Hg_g \quad (4.6)$$

$$Hg_g = Hg^0 + Hg^{2+} \quad (4.7)$$

Tabla 4.9. Efecto de la presencia de sorbente cálcico sobre la distribución de Hg.

	T (°C)	O ₂ /CO ₂ (vol/vol)	Ca/S (mol/mol)	Hg _p /Hg _t (%)	Hg ⁰ /Hg _g (%)
Bituminoso	925	35/65	0	16.7	71.4
Bituminoso + Granicarb	925	35/65	3	66.5	79.5
Antracita	925	35/65	0	21.3	82.0
Antracita + Granicarb	925	35/65	3	83.1	79.0

Tabla 4.10. Efecto de la relación O₂/CO₂ alimentada al reactor sobre la distribución de Hg.

	T (°C)	O ₂ /CO ₂ (vol/vol)	Ca/S (mol/mol)	Hg _p /Hg _t (%)	Hg ⁰ /Hg _g (%)
Antracita + Granicarb	925	25/75	3	79.6	70.8
	925	35/65	3	83.1	79.0
	925	45/55	3	89.0	73.6

En lechos fluidizados, se espera que la presencia del sorbente cálcico varíe la especiación del mercurio. En primer lugar, es importante tener en cuenta que la distribución del mercurio se lleva a cabo de tal manera que gran parte del mercurio a la salida permanece asociado a la fase sólida cuando se utiliza sorbente. Esta es una diferencia importante con las calderas de carbón pulverizado convencionales en donde la mayor parte del mercurio se emite en forma de vapor. La presencia del óxido de calcio y las cenizas en el lecho contribuye a la fijación de mercurio. Así, la reacción de SO₂ con CaO puede crear sitios activos de azufre en los sólidos del lecho, los cuales pueden quimisorber al Hg⁰ de la fase gas para producir HgS en la superficie sólida. Esto significa que la oxidación de Hg⁰ puede ser causada por la formación de enlaces de azufre con Hg en las superficies de CaO donde los sulfatos o sulfitos creados por la reacción entre el SO₂ y CaO pueden ser los sitios activos (Kolker y cols., 2006). Por ello, en primer lugar se examinó la influencia de la presencia o no de sorbente cálcico en el reactor sobre las emisiones de Hg.

En la Figura 4.31 se ha representado la distribución de Hg en los sólidos y en la fase gas trabajando con la antracita y el carbón bituminoso en presencia y en ausencia de sorbente cálcico. Como cabía esperar, la presencia de caliza favorece la distribución de mercurio hacia la especie Hg_p (Figura 4.31), disminuyendo considerablemente las concentraciones del mercurio gas (Hg^0 y Hg^{2+}) por unidad de potencia. Por el contrario, la presencia de sorbente cálcico prácticamente no afectó a la distribución de especies, Hg^0/Hg^{2+} , en la fase gas.

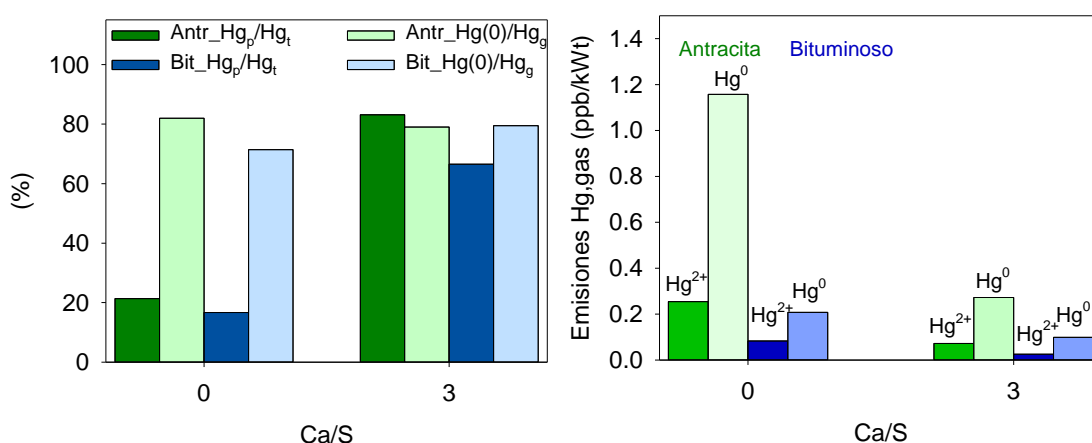


Figura 4.31. Distribución del mercurio en la fase sólida y en la fase gas en función de la presencia o ausencia de sorbente cálcico.

A continuación se estudió el efecto de la concentración de oxígeno alimentada al combustor, sin tener en cuenta la recirculación de otros gases diferentes al CO_2 . En la Figura 4.32 se muestra la distribución de mercurio obtenida durante la experimentación utilizando como combustible la antracita y como sorbente cálcico la caliza “Granicarb” para diferentes relaciones O_2/CO_2 a la entrada del reactor y una relación molar $Ca/S=3$. Como se puede apreciar, en todos los casos, la mayor parte del mercurio ($> 80\%$) queda retenido en los sólidos, Hg_p . Además, se observa como un aumento de la concentración de oxígeno produce un ligero aumento del mercurio en la fase sólida y por tanto un descenso de la concentración de mercurio gas (Hg^0 y Hg^{2+}). Este aumento de mercurio en la fase sólida podría estar relacionado con el hecho de suministrar una mayor cantidad de caliza al reactor puesto que como se ha comentado anteriormente, un incremento en la concentración de oxígeno conlleva un aumento de la cantidad de carbón alimentada y por tanto también de sorbente cálcico.

En cuanto a la concentración de mercurio en la fase gas, cabría esperar que un aumento de la concentración de oxígeno favoreciera la formación de Hg^{2+} . Sin embargo, por otro lado, un aumento de dicha concentración de O_2 también implica un incremento de la concentración de SO_2 , siendo este compuesto inhibidor de la reacción de oxidación de mercurio. Por ello, estos dos efectos contrapuestos conducen a que la mayor parte del Hg^0 permanezca sin oxidarse.

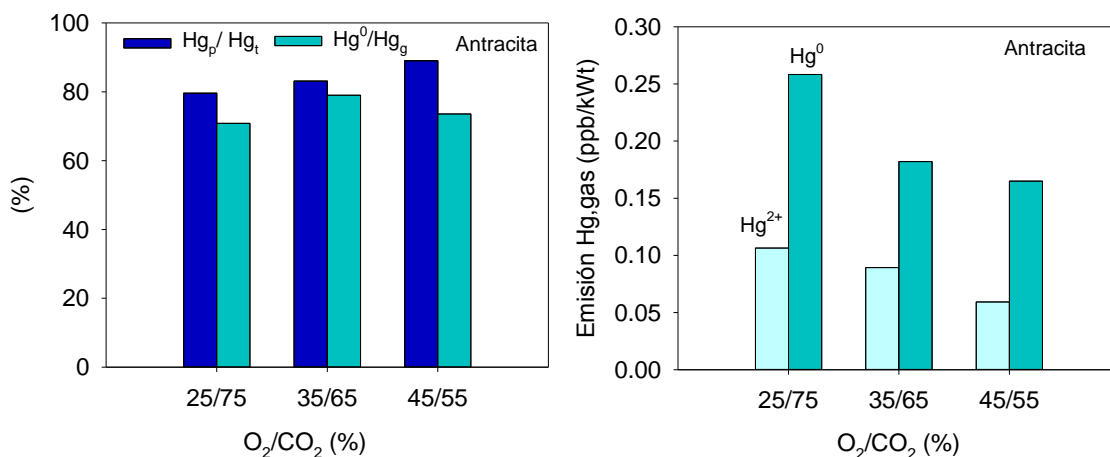


Figura 4.32. Distribución de especies de mercurio en función de la concentración de oxígeno alimentada al reactor. Antracita. 925 °C. Ca/S =3.

Finalmente, se analizó el efecto de la recirculación de otros gases minoritarios como SO_2 , NO_x y vapor de H_2O sobre la formación de las diferentes especies de Hg.

En primer lugar, se simuló la recirculación de SO_2 . En la Figura 4.33 se muestra el perfil de concentración de Hg^0 medido durante la experimentación a 925°C utilizando antracita como combustible y la caliza “Granicarb” como sorbente cálcico y en la Figura 4.34 los valores de Hg^0 y Hg_p medidos para el lignito y la antracita utilizando diferentes sorbentes cálcicos. En la Figura 4.33 se puede apreciar como tras la inyección del SO_2 se produce un incremento de la concentración de SO_2 y simultáneamente un incremento de la concentración de Hg^0 debido a que el SO_2 inhibe la oxidación del Hg^0 a Hg^{2+} en la fase homogénea. Como consecuencia de esta inhibición en la oxidación del Hg^0 a Hg^{2+} , como se observa en los valores representados en la Figura 4.34, se produce una disminución del Hg retenido en los sólidos y un aumento de la relación Hg^0/Hg_g en la fase gas. Estos efectos fueron independientes del carbón y sorbente utilizados.

Tabla 4.11. Efecto de la recirculación de diferentes gases sobre la distribución del Hg.

	T (°C)	O ₂ /CO ₂ (vol/vol)	Ca/S (mol/mol)	Hg _p /Hg _t (%)	Hg ⁰ /Hg _g (%)
Casos base					
Antracita + dolomía	925	35/65	2	89.3	73.0
Antracita + Granicarb	925	45/55	3	89.0	73.6
Lignito + Granicarb	925	35/65	3	77.8	95.9
Antracita + Granicarb	925	25/75	3	79.6	70.8
Lignito + Granicarb	850	35/65	3	61.5	97.4
Lignito + Granicarb	950	35/65	3	75.4	96.3
Antracita + dolomía	830	35/65	2	83.4	88.3
Antracita + dolomía	925	35/65	1	66.6	92.0
Bituminoso + Granicarb	925	35/65	3	66.5	79.5
Lignito + Granicarb	925	35/65	3	77.8	95.9
Recirculación SO₂					
Antracita + dolomía	925	35/65	2	84.1	90.2
Antracita + Granicarb	925	45/55	3	78.5	88.3
Lignito + Granicarb	925	35/65	3	56.1	98.3
Recirculación NO					
Antracita + dolomía	925	35/65	2	88.8	74.6
Antracita + Granicarb	925	25/75	3	78.9	71.4
Lignito + Granicarb	850	35/65	3	60.9	95.1
Lignito + Granicarb	950	35/65	3	75.4	96.2
Recirculación H₂O					
Antracita + dolomía	830	35/65	2	83.0	91.1
Antracita + dolomía	925	35/65	1	64.0	94.2
Bituminoso + Granicarb	925	35/65	3	59.4	89.4
Lignito + Granicarb	850	35/65	3	58.9	94.6
Lignito + Granicarb	925	35/65	3	59.9	97.0

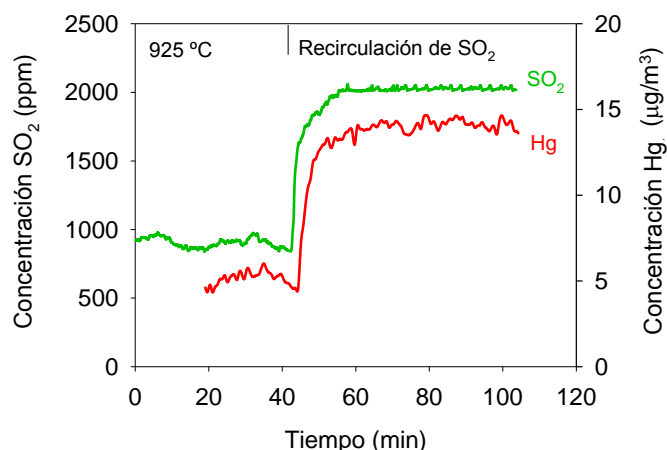


Figura 4.33. Perfiles de concentración de SO_2 y Hg^0 medidos durante la experimentación en continuo en LFB. $\text{O}_2/\text{CO}_2=45/55$. Combustible: Antracita, Caliza: “Granicarb”. $T=925\text{ °C}$.

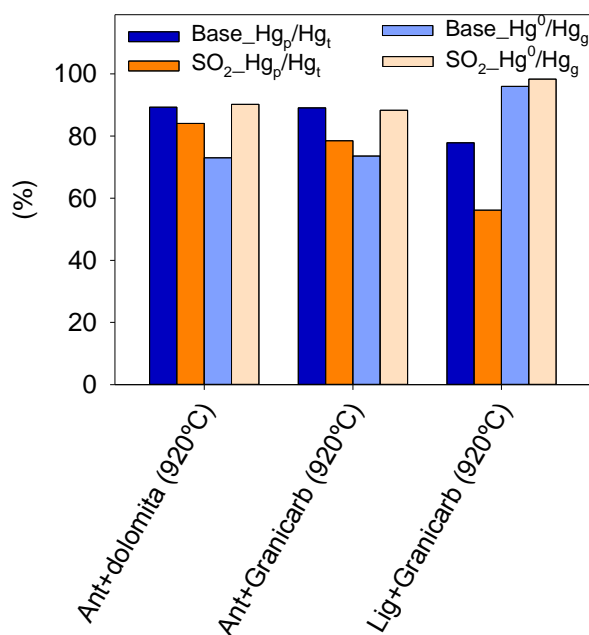


Figura 4.34. Distribución de mercurio durante la recirculación de SO_2 en oxicomustión.

A continuación, se estudió la influencia de la recirculación de NO . En la Figura 4.35 se muestra un perfil de concentración de gases representativo de este tipo de experimentos y en la Figura 4.36 la distribución de Hg durante la experimentación en planta. En ambas Figuras se observa como independientemente del tipo de carbón y sorbente cálcico utilizado, la recirculación de NO apenas influyó en la distribución de las distintas especies de Hg .

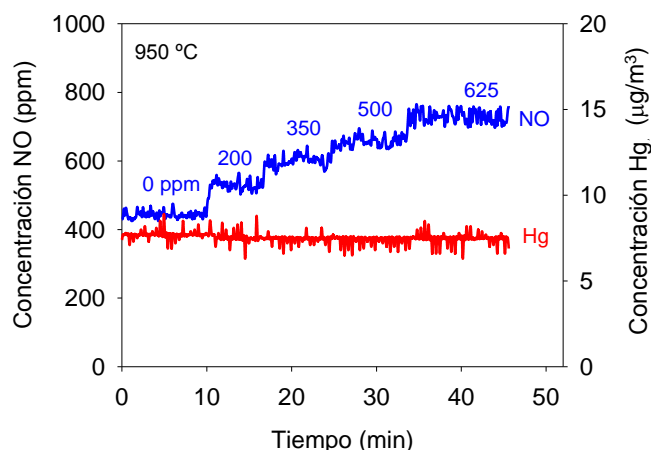


Figura 4.35. Perfil de concentración de Hg⁰ representativo con recirculación de NO. Lignito, Ca/S=3. T= 950 °C.

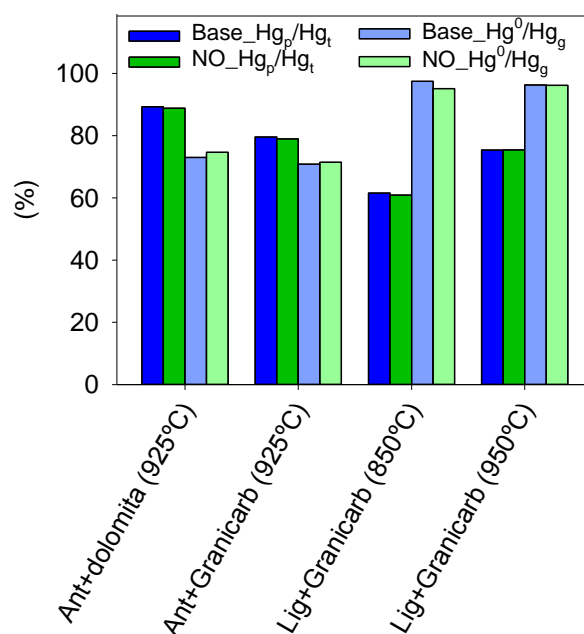


Figura 4.36. Distribución de especies de mercurio durante la recirculación de NO en oxicomustión.

Finalmente, se analizó el efecto de la recirculación de vapor de agua sobre la distribución de las distintas especies de Hg. En la Figura 4.37 se muestra la distribución del mercurio antes y después de llevar a cabo la recirculación del vapor de agua. Se puede observar como la recirculación del vapor de H₂O apenas afectó a la distribución de las distintas especies de Hg.

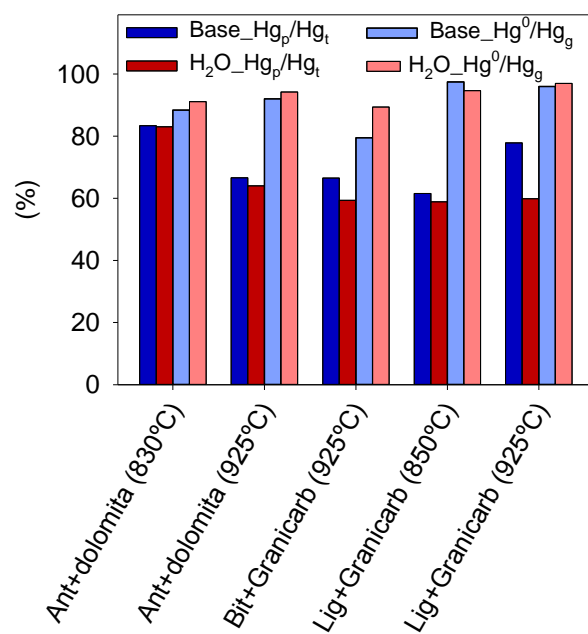


Figura 4.37. Distribución de especies de mercurio durante la recirculación de vapor de agua en oxidación.

Capítulo 5

Simulación Lecho Fluidizado Circulante



5. MODELADO Y SIMULACIÓN DE UN LECHO FLUIDIZADO CIRCULANTE.

El modelado de un combustor de lecho fluidizado circulante resulta muy útil de cara a conocer su comportamiento en diferentes condiciones de operación y así poder optimizar el proceso de retención de SO_2 en este tipo de sistemas. En la actualidad existen escasas publicaciones referentes a la simulación de LF en condiciones de oxidación. Entre ellas destacan los modelos presentados en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Grupos de investigación que han desarrollado modelos de LF en condiciones de oxidación.

País	Tipo de Reactor	Modelo	Autor
España	LFB	1D	Romeo y cols., 2011; Guedea y cols., 2013a,b
Polonia	LFC	1D y 3D	Krzywanski y cols., 2010a,b, 2011
Finlandia	LFC	1D y 3D	Myohanen y cols., 2005, 2009, 2011; Rahiala y cols., 2014
China	LFC	2D	Zhou y cols., 2011

El grupo de investigación del CIRCE, (Romeo y cols., 2011; Guedea y cols., 2013a, 2013b) ha desarrollado un modelo de LF burbujeante en donde se ha considerado la dinámica de los fluidos, el proceso de combustión de carbón, la captura de azufre y transferencia de calor. Su validación se realizó a partir de los resultados obtenidos durante la experimentación con diferentes carbones y bajo una gran variedad de condiciones de operación en una planta piloto de LFB de 90 kW_t .

Por otra parte, Krzywanski y cols., (2010a, 2010b, 2011) de la Universidad Politécnica de Czestochowa, Polonia, han desarrollado un modelo matemático capaz de simular la concentración de gases de combustión a la salida de un reactor de LFC, validando los resultados mediante los datos experimentales de NO_x , SO_2 , CO y O_2 obtenidos durante la operación en una planta piloto de LFC de 0.1 MW_t ubicada en Czestochowa, sin tener en cuenta el proceso de retención de azufre por medio de sorbentes cálcicos. Asimismo, este grupo de investigación también ha desarrollado otros modelos de LFC (1D y 3D) para estudiar la aplicabilidad de la tecnología de oxidación. Estos modelos están compuestos a su vez de varios sub-modelos que permiten describir los procesos más

importantes asociados con la combustión de combustibles sólidos en lecho fluidizado bajo condiciones de oxidación, como la hidrodinámica de los sólidos en el lecho, la gasificación del combustible, la combustión de los compuestos volátiles y del *char*, así como también el calor necesario a transferir. La validación de este modelo se ha realizado mediante la comparación con los resultados obtenidos en condiciones de combustión convencional con aire en una caldera de LFC de la central térmica de Turow.

Otro grupo de investigación de gran relevancia es el perteneciente a la Universidad de Lappeenranta, Finlandia. Myöhänen, y cols. (2009) han presentado estudios conceptuales y resultados de un modelo 3D (Myöhänen, y cols. 2005, 2011) basándose en la experiencia adquirida en la planta de LFC de 460 MW_e en Lagisza y en estudios llevados a cabo a escala piloto (30-100 kW_t) con recirculación de los gases de combustión en condiciones reales de combustión con diferentes concentraciones de oxígeno. Asimismo, este grupo de investigación, también ha centrado sus estudios en la capacidad de sulfatación de los sorbentes simulando el proceso de retención de azufre tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes (Rahiala y cols., 2014).

Los investigadores Zhou y cols. (2011) de la Universidad del Sureste, Sipailou, China han desarrollado un modelo 2D de LF para simular el proceso de combustión de carbón. El modelo incorpora un sub-modelo hidrodinámico junto con otros sub-modelos de transferencia de calor y masa obteniendo como resultados la composición de los gases de salida del combustor, CO, CO₂ y H₂O, y los perfiles de temperatura y de concentración de sólidos en el lecho. El modelo se validó satisfactoriamente con los resultados obtenidos en una planta piloto de 50 kW_t de LFC.

En este capítulo, con el objetivo de evaluar la retención de SO₂ mediante la adición de sorbentes cálcicos para diferentes condiciones de operación en un reactor a escala industrial operando en condiciones de oxidación, se ha modificado un modelo de LFC ya existente de combustión convencional con aire, previamente desarrollado por el grupo de investigación (Adánez y cols., 1995, 1996b, 1996c, 2001; de Diego y cols., 1996b; Gayán y cols., 2004), para adaptarlo a las condiciones de operación típicas de

los procesos de oxidación e incorporar el modelo cinético de sulfatación del sorbente desarrollado en el Capítulo 3.

5.1 Descripción general del modelo de lecho fluidizado circulante.

El modelo matemático del LFC se ha realizado integrando el **submodelo hidrodinámico** con diferentes submodelos cinéticos que describen el comportamiento del **carbón y del sorbente** a diferentes condiciones de operación. En el modelo se han considerado los perfiles radiales y axiales de concentración de sólidos (1.5D) y se ha supuesto que el reactor de LFC se encuentra en estado estacionario e isotermo a nivel macroscópico. La Figura 5.1 muestra el esquema del LFC considerado.

Para desarrollar el **submodelo hidrodinámico** se ha supuesto que el reactor se encuentra dividido en 3 zonas: zona densa, zona *splash* y zona diluida.

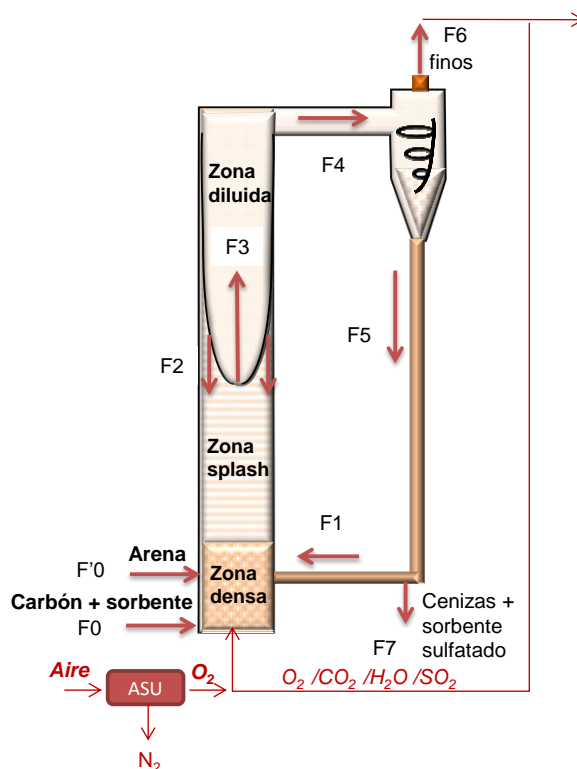


Figura 5.1. Esquema del LFC considerado para la simulación.

La alimentación de la mezcla carbón/sorbente y material inerte (arena) se realiza en la parte inferior del reactor, zona densa, junto con el flujo de sólidos procedente de la recirculación F1. A continuación se encuentra la zona *splash* y posteriormente la zona diluida, estando esta última caracterizada por presentar una estructura núcleo-anillo. En la zona diluida existen diferentes corrientes de flujos de sólidos tanto ascendente (F3) como descendente (F2) definidas por la hidrodinámica del propio reactor. En la parte superior de la caldera, existe un ciclón capaz de recoger los sólidos provenientes de la zona diluida (F4) y recircularlos de nuevo al reactor (F5). Los sólidos no recogidos por el ciclón salen del sistema (F6) pasando junto con los gases de combustión a la unidad de purificación y compresión. Finalmente, existe una corriente de purga compuesta por cenizas y sorbente sulfatado que evita la acumulación de sólidos en el sistema (F7).

Con respecto a los gases de alimentación, se ha considerado que los gases de combustión SO_2 , CO_2 , H_2O y O_2 se recirculan a la entrada de la caldera y que la concentración de oxígeno final alimentada a la misma es la combinación entre el oxígeno suministrado por la unidad de separación de aire y el aportado por la corriente de recirculación de gases, tal y como se observa en la Figura 5.1.

En el **submodelo de combustión** se ha considerado el proceso de desvolatilización del carbón y la posterior combustión de los volátiles y *char* en las diferentes partes del reactor. Además, se ha supuesto que no existe ningún proceso de combustión en las corrientes procedentes de la recirculación (F1 y F5).

Finalmente, para llevar a cabo el proceso de retención de SO_2 en el lecho, en el **submodelo de retención de SO_2** se ha tenido en cuenta por un lado el proceso de generación de SO_2 , procedente tanto de la combustión de los volátiles como del *char*, y por otro el proceso de retención propiamente dicho por la adición de sorbente cálcico.

El modelo desarrollado permite conocer los perfiles longitudinales de concentración de los diferentes gases presentes en el combustor, así como las eficacias de combustión y de retención de SO_2 finalmente obtenidas en función de los principales variables de diseño (pérdida de carga en el *riser* o diseño del ciclón) o de operación (temperatura, velocidad del gas, etc.) así como aquellas referidas al tipo de carbón (distribución de

tamaños de partícula de carbón en la alimentación, reactividad, etc.) o de sorbente (tamaño de partícula, reactividad, etc.).

El modelo matemático se realizó en lenguaje FORTRAN. A continuación se describen con más detalle los diferentes submodelos hidrodinámicos y cinéticos, así como el algoritmo de cálculo utilizado para su resolución.

5.1.1. Submodelo hidrodinámico.

Las características hidrodinámicas del LFC se basan en los trabajos de Johnson y cols. (1992), Johnson y Leckner (1995) y Pallarés y cols. (2000) que se desarrollaron a partir de los resultados obtenidos en la caldera LFC de 12 MW_t situada en la Universidad Tecnológica de Chalmers (Göteborg, Suecia). Como se ha visto en la Figura 5.1, la caldera se ha considerado dividida en tres zonas: zona densa, zona *splash* y zona diluida o de transporte.

La zona inferior o fase densa se caracteriza por ser un lecho denso, similar a un lecho fluidizado burbujeante. Para modelarlo se supone un modelo de dos fases, burbuja-emulsión, donde el flujo total de gas viene definido por la suma de tres flujos: el flujo en la fase emulsión, u_{mf} ; el flujo de burbuja visible, u_{vis} ; y el flujo transversal o *throughflow*, u_{th} , que es el flujo que circula a través y entre las burbujas. En el modelo se considera que la porosidad media de la zona densa es independiente de su altura y que la fase emulsión permanece siempre en condiciones de mínima fluidización. La Figura 5.2 muestra un esquema del intercambio de gas entre las fases burbuja y emulsión. Los volátiles generados por la pirólisis del carbón en la fase emulsión pasan a la fase burbuja, mientras que el oxígeno de la fase burbuja pasa a la fase emulsión que es donde se produce la combustión del *char*. Para calcular el coeficiente de intercambio burbuja-emulsión, k_{be} , se utilizó la ecuación propuesta por Sit y Grace (1978) junto con la ecuación propuesta por Darton y cols. (1977) para calcular el tamaño de la burbuja, d_b .

$$k_{be} = d_b \left\{ 2u_{mf} + 12 \left(\frac{D_g \varepsilon_{mf} u_b}{d_b} \right)^{0.5} \right\} \quad (5.1)$$

$$d_b = 0.54(u - u_{mf})^{0.4} (h + 4\sqrt{A_o})^{0.8} g^{-0.2} \quad (5.2)$$

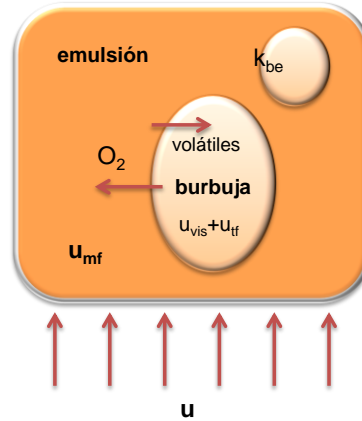


Figura 5.2. Esquema del intercambio de gas en la fase densa.

En la parte superior de la zona densa se encuentra la zona de *splash*, en donde predomina la formación de *clusters* (aglomerados de partículas) en un flujo homogéneo, y posteriormente, situada en la parte superior del combustor, se encuentra la zona diluida o de transporte caracterizada por presentar una estructura núcleo-anillo, con una transferencia neta de sólidos desde el núcleo hacia las paredes o anillo.

Tanto en la zona de *splash* como en la de transporte, la distribución vertical de sólidos se determina mediante un modelo de decaimiento exponencial. Para ello, se supone que la concentración de sólidos es la suma de las contribuciones de la fase *cluster* y la fase dispersa, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\rho = (\rho_b - \rho_{d,b}) \exp[-a(h - H_b)] + \rho_{exit} \exp[K(H_0 - h)] \quad (5.3)$$

$$\rho_{d,b} = \rho_{exit} \exp[K(H_0 - H_b)] \quad (5.4)$$

El límite superior de la zona *splash* se define como la altura en donde los dos términos (contribución de las fase *cluster* y dispersa) de la ecuación (5.3) se igualan.

Las constantes de decaimiento en la zona de *splash*, *a*, y diluida, *K*, se calculan en función de las condiciones de operación mediante las siguientes ecuaciones:

$$a = 4u_t / u \quad (5.5)$$

$$K = 0.23 / (u - u_t) \quad (5.6)$$

Para calcular los flujos ascendentes y descendentes de sólidos se define un parámetro en la zona de salida, la relación de reflujos, k_b , que cuantifica la recirculación interna de sólidos y que depende de la geometría de la salida y del flujo ascendente de sólidos por el núcleo en la parte superior del lecho. Johnson y cols. (1999) demostraron que el valor de k_b era similar para salidas con diferente geometría, siendo únicamente la presencia de tubos de intercambio cerca de la salida los que podían afectar a la relación entre el flujo de sólidos interno y externo. En este trabajo se ha utilizado el valor de $k_b=0.2$ propuesto por Pallarés y cols. (2000) para este tipo de sistemas. Asimismo mencionar que la velocidad de bajada de los sólidos por la pared se consideró constante e igual a 1.4 m/s.

La solución del modelo hidrodinámico proporciona para cada altura de lecho, la porosidad media, las porosidades del núcleo y del anillo, el radio del núcleo, el flujo de sólidos ascendente por el núcleo y descendente por el anillo así como el flujo externo de recirculación de sólidos.

5.1.2. Modelo de combustión de carbón.

Para la descripción del modelo de combustión de carbón utilizado en el modelo general de LFC se han tenido en cuenta los diferentes procesos que tienen lugar en las partículas de carbón cuando se alimentan en el reactor. Así, cuando se introduce una partícula de carbón en un combustor de lecho fluidizado a alta temperatura ésta experimenta un rápido calentamiento, lo cual produce su pirólisis o descomposición térmica, formando un sólido poroso rico en carbono (*char*) y desprendiéndose la humedad y la materia volátil. Simultáneamente se produce la combustión tanto de los volátiles como del *char*.

Por ello, el proceso de combustión de partículas de carbón se considera constituido por tres etapas:

- Secado de las partículas.
- Desprendimiento y combustión de los volátiles.
- Combustión del *char*.

El secado de las partículas se produce a bajas temperaturas y de forma muy rápida. El desprendimiento y combustión de los volátiles es un proceso relativamente rápido en

comparación con el de combustión del *char*. Sin embargo, las hipótesis adoptadas sobre cómo y dónde se produce la combustión de los volátiles pueden ser importantes de cara a predecir los perfiles longitudinales de concentración de los diferentes gases. La combustión del *char* es el proceso más lento, siendo el *char* inquemado que sale del combustor la principal causa de la disminución de la eficacia de combustión en un lecho fluidizado circulante. A continuación se describe con más detalle cada uno de estos procesos.

5.1.2.1. Secado y desvolatilización del carbón.

Para calcular la velocidad de generación de volátiles provenientes del carbón se ha utilizado el modelo desarrollado por de Diego y cols. (2002). En este modelo, el secado y la pirólisis de las partículas de carbón se considera como un proceso conjunto que se encuentra controlado por la cinética de desvolatilización y la transferencia de calor hacia y a través de las partículas. Para ello, las partículas de carbón se supusieron esféricas y caracterizadas por un diámetro de partícula equivalente (diámetro de la esfera que posee el mismo volumen que la partícula) y un factor de forma.

La velocidad de desprendimiento de volátiles generados durante el proceso de desvolatilización no isoterma se describió mediante el modelo de energías de activación distribuidas propuesto por Anthony y cols. (1975), y mostrado en las ecuaciones 5.7 y 5.8. Los parámetros cinéticos utilizados en el modelo fueron los determinados por Gayán y cols. (2004) para carbonos.

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = \int_0^\infty \exp(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt) f(E) dE \quad (5.7)$$

$$f(E) = [\sigma_E (2\pi)^{1/2}]^{-1} \exp[-(E - E_0)^2 / 2\sigma_E^2] \quad (5.8)$$

$$k_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}, E_0 = 235 \text{ kJ / mol}, \text{ y } \sigma_E = 35 \text{ kJ / mol}$$

5.1.2.2. Distribución de volátiles.

Los volátiles generados durante la pirólisis del carbón se han considerado como una mezcla de diferentes gases (CO, CO₂, CH₄, H₂, C₂H₄, C₃H₈ y H₂S). El resto de carbono que contiene la materia volátil y que no está en estos gases se ha considerado como

carbono elemental que se encontraba en los alquitranes y que instantáneamente se oxidaba a CO.

Para conocer la velocidad de generación de compuestos volátiles en las diferentes zonas de la caldera fue necesario conocer la distribución de edades de las partículas desvolatilizándose a lo largo del reactor. Para ello se supusieron dos clases de partículas: partículas de tamaño no elutriable y partículas más pequeñas de tamaño elutriable. Las partículas no elutriables eran aquellas que no eran arrastradas por el gas de fluidización, por tener una velocidad terminal mayor que la velocidad del gas de fluidización. Estas partículas se supuso que se desvolatilizaban de manera uniforme en la zona densa del lecho y en la zona de *splash* mientras que las partículas elutriables podían desvolatilizarse en cualquier parte del combustor. Para determinar la distribución de las partículas elutriables a lo largo del combustor se desarrollaron balances de población de partículas de carbón desvolatilizándose. Para ello se supuso el esquema que se muestra en la Figura 5.3.

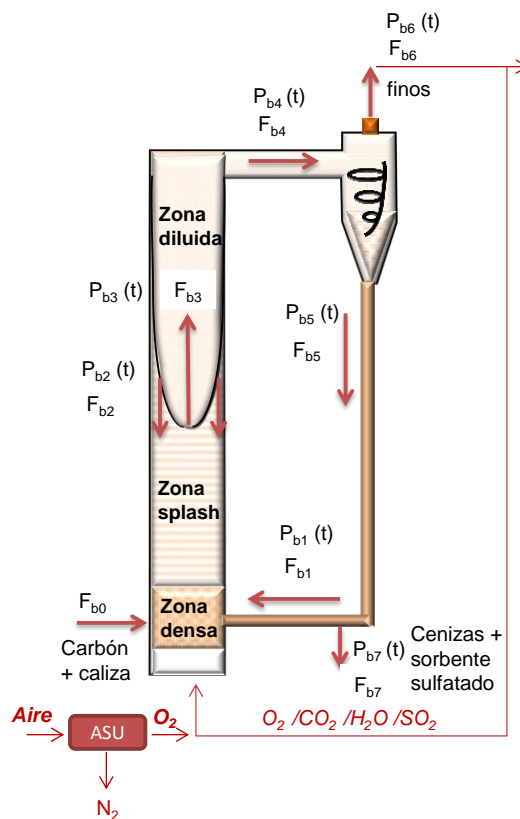


Figura 5.3. Distribución de sólidos desvolatilizándose.

Las corrientes de partículas de carbón en el lecho fueron: la alimentación de carbón, F_{b0} , el carbón que se encuentra desvolatilizándose en la corriente de recirculación, F_{b1} , con una función de distribución de edades $P_{b1}(t)$; el carbón desvolatilizándose que desciende por el anillo, F_{b2} , con su función de distribución de edades $P_{b2}(t)$; y la corriente de sólidos arrastrados, F_{b3} , con la función de distribución de edades $P_{b3}(t)$, que es igual a la distribución de los sólidos presentes en las zonas densa y *splash* (ya que se consideró que los sólidos estaban en mezcla perfecta en dichas zonas). Las funciones de distribución de edades $P_{b1}(t)$, $P_{b2}(t)$ y $P_{b3}(t)$ están definidas para tiempos comprendidos entre 0 y t_R (tiempo medio de residencia), estando todas normalizadas y siendo desconocidas a priori.

Debido a que en las zonas densa y *splash* existe una distribución amplia de partículas con diferentes edades y cada una con diferente velocidad de desvolatilización, para calcular la velocidad global de desvolatilización en cada zona fue necesario conocer la función de distribución de edades de desvolatilización $P_{b3}(t)$. Suponiendo que la distribución de edades en la corriente recirculada, F_{b1} , no variaba a lo largo de su retorno (es decir, el carbón no se desvolatilizaba en la línea de recirculación de sólidos), el balance de población de las partículas de carbón desvolatilizándose se resolvió mediante el siguiente sistema de ecuaciones para cada tamaño de partícula considerado desde $t = 0$ a $t = t_v$.

En las zonas densa y *splash*.

$$\frac{W_{bl,i,t}}{W_{bl,i}} = P_{b3,i}(t_i) = \frac{F_{bl,i,t}\Delta t_i + F_{b2,i,t}\Delta t_i + W_{bl,i,t-1}}{F_{b3,i}\Delta t_i + W_{bl,i}} \quad (5.9)$$

donde, para el primer intervalo de tiempo, $W_{bl,i,t-1} = F_{b0,i}\Delta t_i$.

En la zona diluida, para el núcleo y el anillo:

$$P_{b3,i,j}(t_i) = \frac{F_{b3,i,t,j}}{F_{3,i,j}} = \frac{F_{b3,i,t,j-1}\Delta t_i + W_{bc,i,t-1,j}}{F_{b3,i,j}\Delta t_i + T_{b3,i,j}\Delta t_i + W_{bc,i,j}} \quad (5.10)$$

$$P_{b2,i,j}(t_i) = \frac{F_{b2,i,t,j}}{F_{2,i,j}} = \frac{F_{b2,i,t,j+1}\Delta t_i + T_{b3,i,t,j}\Delta t_i + W_{bp,i,t-1,j}}{F_{b2,i,j}\Delta t_i + W_{bp,i,j}} \quad (5.11)$$

donde el subíndice “i” hace referencia al tamaño de la partícula y el “j” al número de compartimento correspondiente con una altura del reactor.

Este sistema de ecuaciones se resolvió para cada intervalo de tamaño de partícula elutriable. Acoplando la distribución de edades de partículas de carbón desvolatilizándose junto con el modelo de secado y desvolatilización del carbón, se obtuvieron las velocidades de generación de volátiles en las diferentes zonas del lecho. En las zonas densa y *splash*, la velocidad total de generación de compuestos volátiles a cada altura se determinó como la suma de los volátiles generados a partir de las partículas elutriables y no-elutriables.

5.1.2.3. Combustión de volátiles.

Para modelar la combustión de volátiles generados en la desvolatilización del carbón se consideraron las siguientes reacciones químicas, con sus correspondientes velocidades de reacción, en donde los hidrocarburos se oxidaban en dos etapas con CO como producto intermedio de la reacción y el azufre se generaba como H₂S que instantáneamente reaccionaba a SO₂.



En la zona densa, la combustión de volátiles se modela de acuerdo a las suposiciones propuestas por Srinivasian (1998), es decir, que la pirólisis del propano y la oxidación del hidrógeno generado se producen en la fase de emulsión, mientras que la oxidación de CO, etileno y metano se producen únicamente en la fase burbuja. Las constantes cinéticas para estas reacciones se obtuvieron de los trabajos de Dryer y Glassman (1973), Hautman y cols. (1981) y Van der Vaart (1988).

La velocidad global de desaparición de oxígeno y de cada componente volátil vienen dadas por las siguientes ecuaciones en función de las velocidades de reacción de cada compuesto individual.

$$-r_{c,CH_4} = (-r_1) \quad (5.12)$$

$$-r_{c,C_3H_8} = (-r_2) \quad (5.13)$$

$$-r_{c,C_2H_4} = (-r_3) - 3/2 (-r_2) \quad (5.14)$$

$$-r_{c,H_2} = (-r_4) - (-r_2) - 2 (-r_3) \quad (5.15)$$

$$-r_{c,CO} = (-r_5) - (-r_1) - 2 (-r_3) \quad (5.16)$$

$$-r_{c,H_2S} = (-r_6) \quad (5.17)$$

$$-r_{c,O_2} = 3/2 (-r_1) + (-r_3) + 1/2 (-r_4) + 1/2 (-r_5) + 3/2 (-r_6) \quad (5.18)$$

Los balances de materia para los “n” compuestos volátiles y el oxígeno se realizaron para las diferentes regiones definidas dentro del lecho. En la zona densa, el coeficiente de intercambio de gas entre las fases de burbuja y emulsión, k_{be} , se calculó con la ecuación propuesta por Sit y Grace (1978), obteniéndose un sistema de $2n + 2$ ecuaciones diferenciales de primer orden para las fases burbuja y emulsión.

- Balance de materia de oxígeno en la fase de burbuja:

$$\frac{dC_{0,b}}{dz} = \frac{k_{be}(C_{0,e} - C_{0,b}) - (-r_{c,o_2})}{u_{vis} + u_{tf}} \quad (5.19)$$

- Balance de materia de los volátiles en la fase burbuja:

$$\frac{dC_{i,b}}{dz} = \frac{k_{be}(C_{i,e} - C_{i,b}) - (-r_{c,i})}{u_{vis} + u_{tf}} \quad (5.20)$$

- Balance de materia de oxígeno en la fase emulsión:

$$\frac{dC_{0,e}}{dz} = \frac{\delta k_{be}(C_{0,b} - C_{0,e}) - \sum_i (1 - \varepsilon_{mf})(1 - \delta)\rho \frac{W_{cl,i} r_{shrink}(r_i)}{4W_i r_i} - (-r_{c,o_2})(1 - \delta)}{u_{mf}(1 - \delta)} \quad (5.21)$$

donde el término negativo es la velocidad de desaparición de oxígeno debido a la combustión del *char*.

- Balances de materia de los volátiles en la fase emulsión:

$$\frac{dC_{i,e}}{dz} = \frac{-\delta k_{be}(C_{i,e} - C_{i,b}) - (1 - \delta)[(-r_{c,i}) - (-r_{g,i})]}{u_{mf}(1 - \delta)} \quad (5.22)$$

Del mismo modo, para la zona *splash* y para el núcleo de la zona de transporte, se obtienen $n + 1$ ecuaciones suponiendo flujo pistón de gas en dichas zonas. Este sistema de ecuaciones se resolvió por el método de Runge–Kutta, empezando desde la parte inferior del lecho, junto con los balances de población del *char* de un modo iterativo hasta converger el balance de oxígeno en el combustor y permitió determinar las concentraciones de oxígeno y volátiles a lo largo del combustor.

5.1.2.4. Combustión del *char*.

Para resolver los balances de materia y determinar la eficacia de combustión en un LFC es necesario desarrollar los balances de población de partículas de *char* en las diferentes zonas del LFC (densa, *splash* y diluida). Los flujos de carbono en el combustor, como se muestra en la Figura 5.4, son los siguientes: (1) el carbono presente en el carbón alimentado, F_0 , que tiene la función de distribución de tamaño de partículas $P_0(r)$; (2) el carbono existente en la corriente de recirculación, F_1 , con la función de distribución de tamaño de partículas $P_1(r)$; el carbono existente en el anillo, F_2 , que tiene una función de distribución de tamaño de partícula $P_2(r)$; y el carbono existente en el núcleo, F_3 , con la función de distribución de tamaño de partículas $P_{3,j}(r)$ en cada compartimento j . En las zonas densa y *splash*, las distribuciones del tamaño de partícula son las mismas que para el comienzo del freeboard, $F_{3,1}$, con la función de distribución de tamaño $P_{3,1}(r)$.

Debido a que en las zonas densa y *splash* existía una amplia distribución de tamaños de *char*, con velocidades de reacción diferentes para cada tamaño de partícula, para el cálculo de las velocidades globales en estas zonas fue necesario conocer la función de

distribución de las partículas de *char*, $P_{3,1}(r)$. Para distribuciones discretas de tamaños de partícula, el balance de población implica el siguiente sistema de ecuaciones:

$$P_{3,1}(r_i)\Delta r_i = \frac{F_i^*\Delta r_i + W_{cl,i+1}r_{shrink}(r_{i+1})\frac{\Delta r_i}{\Delta r_{i+1}}}{F_3\Delta r_i + W_{cl}r_{shrink}(r_i) + 3W_{cl}r_{shrink}(r_i)\frac{\Delta r}{r_i}} \quad (5.23)$$

donde $F^* = F_{0i} + F_{1i} + F_{2i}$.

Este sistema de ecuaciones se resolvió de forma iterativa hasta alcanzar la convergencia definida en la ecuación (5.24) y permitió determinar el peso de carbono total existente en las zonas densa y *splash*, W_{cl} y los valores de $W_{cl,i}$ en cada intervalo de tamaño.

$$\sum_{i=1}^{Np} \frac{W_{cl,i}}{W_{cl}} = \sum_{i=1}^{Np} \frac{F_{3,i}}{F_3} = 1 \quad (5.24)$$

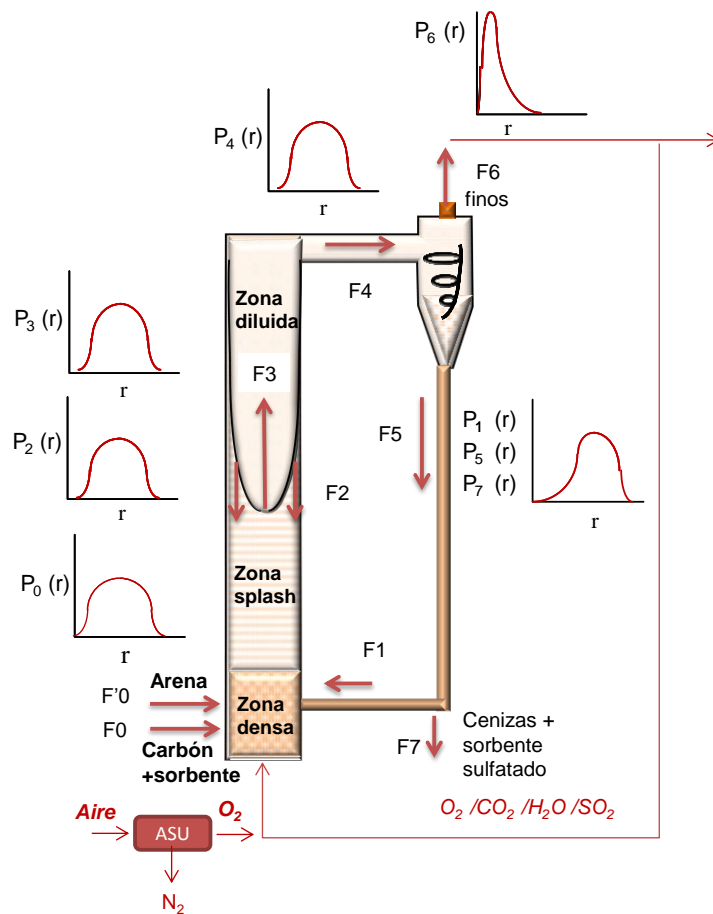


Figura 5.4. Funciones de distribución de tamaños de *char* en el LFC.

Para la resolución del modelo en la zona diluida, ésta se dividió en compartimentos. En cada compartimento se supuso que existía mezcla perfecta de sólidos, y que entre diferentes compartimentos existía flujo pistón de sólidos. Asimismo, en el anillo de la zona de transporte se consideró que no existía combustión de *char*, dado que la concentración de oxígeno en esta zona podía suponerse despreciable (Gayán y cols., 1997). El balance de población de partículas de *char* quemándose en cada compartimento “j” implicó la siguiente expresión para el núcleo:

$$P_{3,j}(r_i)\Delta r_i = \frac{F_{3i,j}}{F_{3,j}} = \frac{F_{3i,j-1}\Delta r_i + W_{cc,i+1,j}r_{shrink}(r_{i+1})\frac{\Delta r_i}{\Delta r_{i+1}}}{F_{3,j}\Delta r_i + W_{cc,j}r_{shrink}(r_i) + T_{3,j}\Delta r_i + 3W_{cc,j}r_{shrink}(r_i)\Delta r / r_i} \quad (5.25)$$

La resolución del balance de población en cada compartimento j permitió conocer el caudal de carbono que salía del combustor, F_4 , que correspondía con la salida del último compartimento, y el caudal de carbono que entraba en las zonas densa y *splash*, F_2 , que a su vez correspondía a la salida del primer compartimento del anillo. Conociendo estos valores y la eficiencia de recogida de sólidos en el ciclón se pudieron calcular los caudales de las corrientes F_5 , F_6 y F_7 y sus correspondientes funciones de distribución de tamaños $P_5(r)$, $P_6(r)$ y $P_7(r)$. Las corrientes F_5 , F_1 , F_7 presentaron la misma función de distribución de tamaño, ya que se supuso que el *char* no se quemaba en la línea de recirculación al lecho.

La curva de recogida de sólidos del ciclón se calculó como la de un ciclón de alto caudal adaptada a las condiciones de operación en cada caso (Coulson y cols., 1983). El proceso se repitió de forma iterativa hasta alcanzar la convergencia en la concentración de carbono en el sistema. La resolución del balance de población en las diferentes zonas permitió determinar los flujos de carbono en todas las corrientes del proceso (Adánez y cols. 1995).

5.1.2.5. Velocidades de encogimiento de las partículas de char.

Para la resolución de los balances de población es necesario conocer las velocidades de encogimiento $r_{shrink}(r_i)$ de las partículas de *char*. Suponiendo que se cumplía el modelo de núcleo decreciente con control mixto por la reacción química y la difusión de gas a través de la película gaseosa y suponiendo reacción de primer orden para la combustión,

las velocidades de encogimiento de las partículas de *char* vinieron definidas por la siguiente expresión:

$$(-r_{shrink}) = -\frac{dr}{dt} = \frac{12C_{O_2}}{j_c \rho_c (1/k_c + d_p / ShD_g)} \quad (5.26)$$

$$k_c = k_{c0} T_s \exp(-E / RT_s) \quad (5.27)$$

donde el término C_{O_2} hace referencia la concentración efectiva que rodea a las partículas de *char* quemándose en cualquier punto del combustor. Esta concentración depende del tipo de flujo de gas existente en la caldera, así como del proceso de desvolatilización y posterior combustión de los volátiles. Por tanto, la aplicación directa de las ecuaciones utilizadas para resolver los balances de población no era posible y estos balances tuvieron que resolverse simultáneamente a los perfiles de concentración de oxígeno en el combustor.

En las regiones densa y *splash* del lecho, el número de Sherwood, Sh , se calculó mediante la ecuación propuesta por Palchonok y cols. (1997) para lechos fluidizados densos, mientras que para su cálculo en el núcleo de la región diluida se utilizó la ecuación propuesta por Chakraborty y Howard (1981).

Aunque el lecho se consideró isoterma a nivel macroscópico, la temperatura de las partículas de *char* era diferente dependiendo de la velocidad de combustión y de la transmisión de calor con el exterior (Adánez y cols., 1993b). Asimismo, se supuso que la combustión de *char* producía una mezcla de CO y CO₂ (Ross y Davidson, 1982).

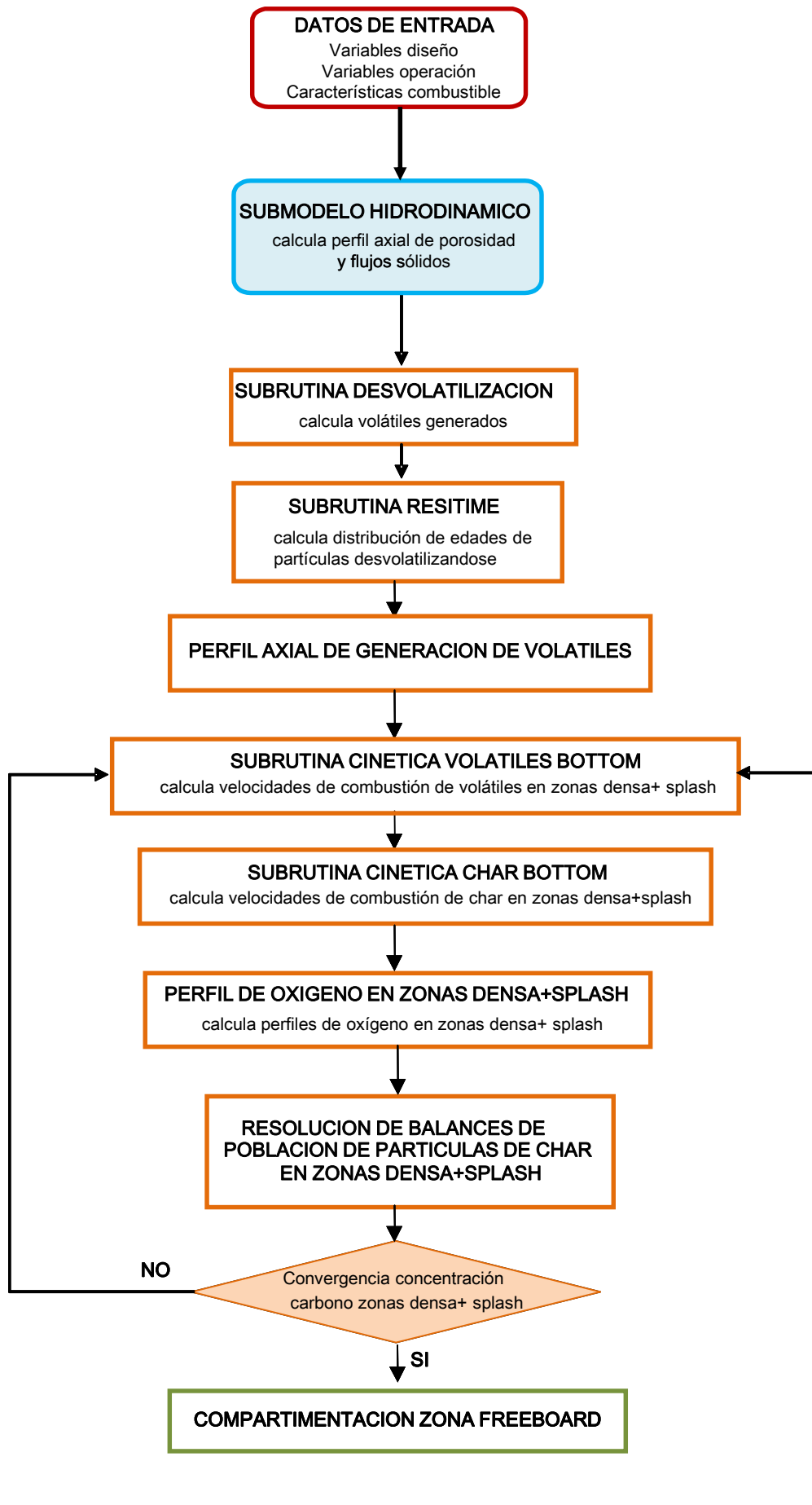
5.1.2.6. Estructura del modelo de combustión del carbón.

La resolución del modelo matemático implicó la convergencia simultánea del balance de población de partículas de *char* que se están quemando y el perfil de concentración de oxígeno en el lecho teniendo en cuenta el oxígeno utilizado en la combustión de los volátiles, del *char* y en el proceso de sulfatación.

La Figura 5.5 muestra el algoritmo general del modelo desarrollado. En primer lugar, se definieron las condiciones de diseño y de operación del combustor y se resolvió el submodelo hidrodinámico. Con las características hidrodinámicas determinadas, se

calculó la evolución de los volátiles en función del tiempo y la función de distribución de las partículas que se desvolatilizaban en cada zona del combustor lo que permitió calcular los volátiles generados en las distintas zonas del combustor (perfil axial de generación de volátiles). Después de la desvolatilización, se resolvieron los balances de materia para la combustión de los compuestos volátiles y el oxígeno en las diferentes zonas del lecho. Para calcular la concentración de partículas de *char* en las diferentes partes del combustor, se resolvió el balance de población de las partículas de *char*. Como la concentración de oxígeno a cada altura dependía de la combustión del *char* y de los volátiles, los balances de materia para *char*, oxígeno y volátiles se resolvieron de forma simultánea. Por último, se realizó el balance de materia global en todo el lecho teniendo en cuenta la eficacia de recogida de sólidos en el ciclón. La convergencia de los cálculos numéricos se obtuvo a través de la concentración de carbono en las zonas densa y *splash*.

El modelo fue capaz de predecir los perfiles longitudinales de los diferentes compuestos gaseosos (SO_2 generado, O_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_8 , CO , CO_2 , H_2O) a lo largo del lecho. El modelo también predice las concentraciones y distribución de tamaño de partículas de *char* en las diferentes zonas del combustor, así como la eficiencia de combustión alcanzada en diferentes condiciones de operación.



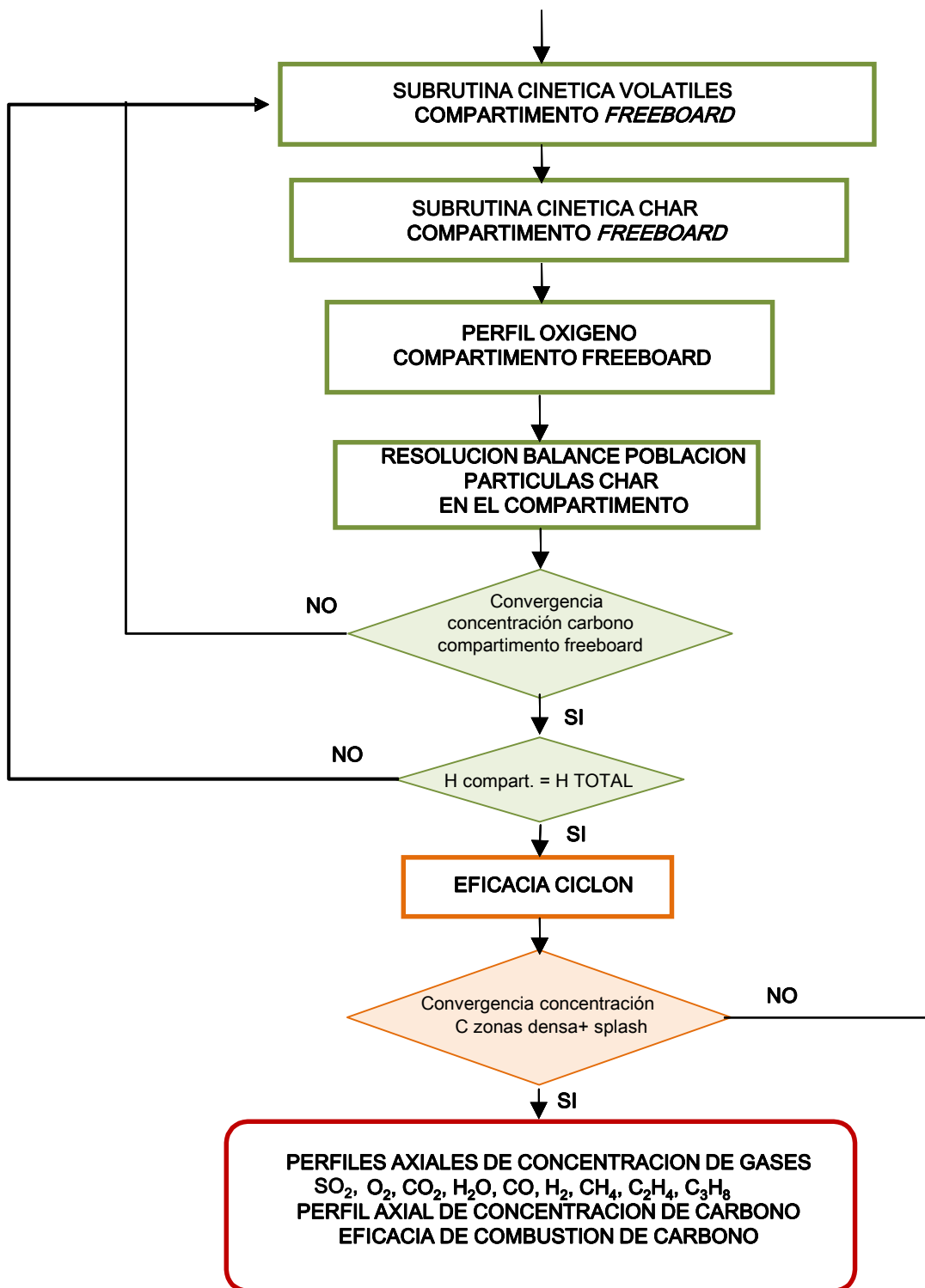


Figura 5.5. Algoritmo general para la resolución del programa de combustión en FORTRAN

5.1.3. Submodelo de Retención de SO₂.

En un combustor de lecho fluidizado se producen simultáneamente los procesos de generación de SO₂ por combustión del azufre presente en el carbón y la retención de SO₂ por parte del sorbente presente en el lecho. Tanto la generación como la retención del SO₂ pueden producirse en diferentes zonas del reactor. En este trabajo se supuso que la generación dependía de la forma de desvolatilización y de combustión del *char* del carbón. Ello permitió distinguir diferentes situaciones dependiendo del lugar en donde se producía la desvolatilización y la posterior combustión de los volátiles, así como la consideración de diferentes velocidades de generación de SO₂ en función de la altura del reactor debido a las diferentes velocidades de combustión de *char* a cada altura.

Además para la realización de los balances de materia y para conocer la concentración de SO₂ en cada punto del combustor fue necesario conocer tanto la generación como la desaparición de SO₂ en cada elemento de volumen considerado, por lo que la resolución de los balances se realizó de forma iterativa.

En primer lugar hay que distinguir entre el azufre que contienen los volátiles y el que permanece en el *char* después de la desvolatilización, ya que los perfiles de generación de SO₂ depende de dicha distribución.

5.1.3.1. Generación de SO₂ a partir de la combustión de los volátiles y del *char*.

La generación de SO₂ en el lecho debida al desprendimiento de volátiles depende de la forma y del lugar en donde se realiza la desvolatilización. Suponiendo que el azufre contenido en los volátiles es generado como H₂S y se quema instantáneamente a SO₂, la velocidad de generación de SO₂ procedente de los volátiles en un elemento diferencial de volumen viene dada por la distribución de volátiles calculada según la distribución de edades de partículas de carbón desvolatilizadas, como se mostró en la sección 5.1.2.2.

La generación de SO₂ a partir de la combustión del *char* depende de su velocidad de combustión en el lecho, que es diferente a cada altura del lecho y, por tanto, depende de

factores tales como la concentración de O_2 que ven las partículas de *char*, la temperatura, la distribución de tamaños, etc.

En el modelo se supuso que la velocidad de generación de SO_2 a partir de la combustión del *char* era proporcional a la velocidad de combustión de carbono. Por tanto, con la suposición de flujo pistón del gas en el reactor se generaron perfiles axiales de concentración de los gases que en principio eran desconocidos. Por ello, fue necesario resolver los balances de población de partículas de *char* y de concentración de SO_2 (sin retención) de forma simultánea.

Debido a que la dispersión radial de gas en la región diluida de los lechos fluidizados circulantes es pequeña, la concentración de oxígeno en el anillo es menor que la existente en el núcleo (Gayán y cols. 2004). Por ello, en este trabajo se consideró que la combustión del *char* en el anillo de la zona diluida era despreciable y por tanto la generación de SO_2 en dicha zona también lo era. De manera análoga, tampoco se consideró difusión alguna del SO_2 generado en el núcleo hacia el anillo, por lo que se consideró que tampoco existía retención de SO_2 en dicha zona del reactor por parte de la caliza.

Como la velocidad de combustión de las partículas de *char* varía con la altura en el reactor, se obtuvieron también perfiles longitudinales de generación de SO_2 en el mismo. La velocidad de generación por unidad de volumen en el lecho vino dada por la siguiente expresión:

$$(r)_{(g|char)}(z) = \frac{1}{A} \frac{dN_{(SO_2|char)}}{dz} = (-r_{shrink})(z) \frac{x_{S,char} M_C}{x_{C,char} M_S} \quad (5.28)$$

Para calcular las velocidades de combustión del *char* a cada altura fue necesario dividir el lecho en una serie de compartimentos en los que se supuso mezcla perfecta de los sólidos (algoritmo de cálculo mostrado en la sección anterior). Por resolución del balance de población de las partículas de *char* en unas determinadas condiciones de operación junto con la combustión de los volátiles pudo conocerse el perfil longitudinal de O_2 , así como el SO_2 procedente de la combustión del *char* a lo largo del reactor.

5.1.3.2. Retención de SO₂ en el lecho.

La velocidad de desaparición de SO₂ depende de la concentración de SO₂ existente en cada punto del reactor, que es función del SO₂ generado (descrito en las sección anterior) y del SO₂ retenido durante el proceso de sulfatación del sorbente. Para calcular la velocidad de sulfatación de los sorbentes cálcicos se utilizó el modelo descrito en el Capítulo 3, junto con los correspondientes parámetros cinéticos obtenidos para la caliza.

La reactividad del sorbente se definió mediante la siguiente expresión

$$\frac{dX_s}{dt} = \left. \frac{dX_1}{dt_{diff1}} \right|_{etapa1} + \left. \frac{dX_2}{dt_{diff2}} \right|_{etapa2} \quad (5.29)$$

en donde t_{diff1} y t_{diff2} se calcularon mediante las ecuaciones (5.30) y (5.31) comentadas anteriormente en el capítulo 3 para definir las dos etapas en que se produce la sulfatación de los sorbentes en un LF.

Etapas 1:

$$t_{diff1} = \frac{\rho_{m, CaO} (R_0^3 - r_c^3) (R_0 - r_c)}{3D_0 C_{SO_2} R_0 r_c (Z-1)} \left(\frac{1}{\varepsilon_0 - x_l (1 - \varepsilon_0)(Z-1)} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \quad t \leq t_1 \quad (5.30)$$

Etapas 2:

$$\frac{t_{diff2} - t_1}{\tau_{diff2}} = 3 \left[\left(1 - \frac{X_1}{X_{lim}} \right)^{2/3} - \left(1 - \frac{X_s}{X_{lim}} \right)^{2/3} \right] - 2 \left(\frac{X_s - X_1}{X_{lim}} \right) \quad t > t_1 \quad (5.31)$$

siendo t_1 y X_1 el tiempo y la conversión correspondientes al cambio de etapa controlante.

En un compartimento con una concentración de SO₂ determinada, suponiendo mezcla perfecta de los sólidos en todo el lecho, la reactividad media de la caliza se encuentra definida en función del tiempo medio de residencia, mediante la ecuación:

$$\left(\overline{\frac{dX_s}{dt}} \right) = \int_0^{t_1} \frac{dX_s}{dt} E(t) \Big|_{etapa1} dt + \int_{t_1}^{3\tau_{mr}} \frac{dX_s}{dt} E(t) \Big|_{etapa2} dt \quad (5.32)$$

siendo

$$E(t) = \frac{e^{-t/tR(ri)}}{tR(ri)} \quad (5.33)$$

Por lo tanto, la velocidad de desaparición de SO₂ conseguida por parte de las partículas de sorbente en el elemento de volumen (A dz), con una concentración de sólidos (1-ε_l) y con una determinada concentración de SO₂ se expresó como:

$$(r)_d = \frac{1}{A dz} \frac{dN_{SO_2}}{dt} = \frac{1}{A dz} A dz (1 - \varepsilon_l) x_{cat} \rho_{CaO} \left(\overline{\frac{dX_S}{dt}} \right) \quad (5.34)$$

Una vez calculada la velocidad de desaparición de SO₂, se realizó el balance entre la generación y desaparición de SO₂ en el elemento de volumen considerando que el flujo de gas en dicho compartimento estaba en mezcla perfecta. Por tanto, la concentración de SO₂ a la salida del elemento diferencial se calculó mediante el siguiente balance:

$$C_{SO_2,j+1} = C_{SO_2,j} + \frac{(r)_{g,j} - (r)_{d,j}}{u} dz \quad (5.35)$$

El cálculo se continuó de esta forma en cada compartimento considerado hasta alcanzar la altura final del reactor con lo que se conoció la concentración de SO₂ a la salida del mismo. Finalmente, la retención de azufre obtenida en el reactor, se calculó a partir del balance de materia global de azufre en el sistema considerando la relación entre el SO₂ generado por la combustión de los volátiles, *char* y alquitranes menos el que sale en en la corriente de gas y el introducido en el carbón.

$$RS (\%) = \frac{F_{0,carb} x_{S,carb} / M_S - Q C_{SO_2}}{F_{0,carb} x_{S,carb} / M_S} 100 \quad (5.36)$$

De esta manera se pudo conocer también la conversión media del sorbente en el lecho mediante la ecuación:

$$\overline{X_S} = \frac{RS}{Ca/S} \quad (5.37)$$

5.1.3.3. Estructura del modelo de retención de SO₂

La resolución global del modelo matemático implica la convergencia simultánea del modelo de combustión y de retención de SO₂ en el combustor, para lo que se desarrollaron diferentes subrutinas.

La Figura 5.6 muestra el algoritmo general del modelo desarrollado. En primer lugar, se definieron las variables de diseño y las condiciones de operación y se supuso una conversión media de sulfatación de las partículas de sorbente (que equivale a suponer una retención de SO₂ en el combustor). Posteriormente se resolvió el submodelo hidrodinámico, calculando los perfiles axiales de porosidad y flujo de sólidos en el combustor. Con las características hidrodinámicas determinadas se resolvió el programa de combustión por resolución del balance de población de las partículas de *char* y el perfil de oxígeno en el combustor. De esta manera se conocieron los perfiles axiales de concentración de los diferentes gases, así como de concentración de carbono y la eficacia de combustión de carbono.

A continuación se resolvió el programa de retención de SO₂. La velocidad de generación de SO₂ se calculó a partir de la velocidad de combustión del *char* y los volátiles en cada elemento diferencial del reactor. La velocidad de retención de SO₂ se obtuvo en base al modelo de sulfatación supuesto y de la reactividad de las partículas de sorbente (dependiente de los parámetros cinéticos, Tablas 3.1 y 3.2.) y de la concentración de SO₂ a cada altura. De esta manera se resolvió el perfil de concentración de SO₂ en las diferentes zonas del combustor (densa, *splash* y diluida) y por tanto, se conoció la concentración de SO₂ a la salida del reactor. Posteriormente se comprobó el consumo de oxígeno y se iteró hasta la convergencia del perfil de oxígeno en el programa de combustión. Una vez convergido, se calculó la retención de SO₂ obtenida por medio de un balance global de azufre en el combustor y, por tanto, la conversión media de sulfatación del sorbente en el lecho. Finalmente, se comparó la conversión media del sorbente calculada con la supuesta hasta alcanzar la convergencia en dicha variable.

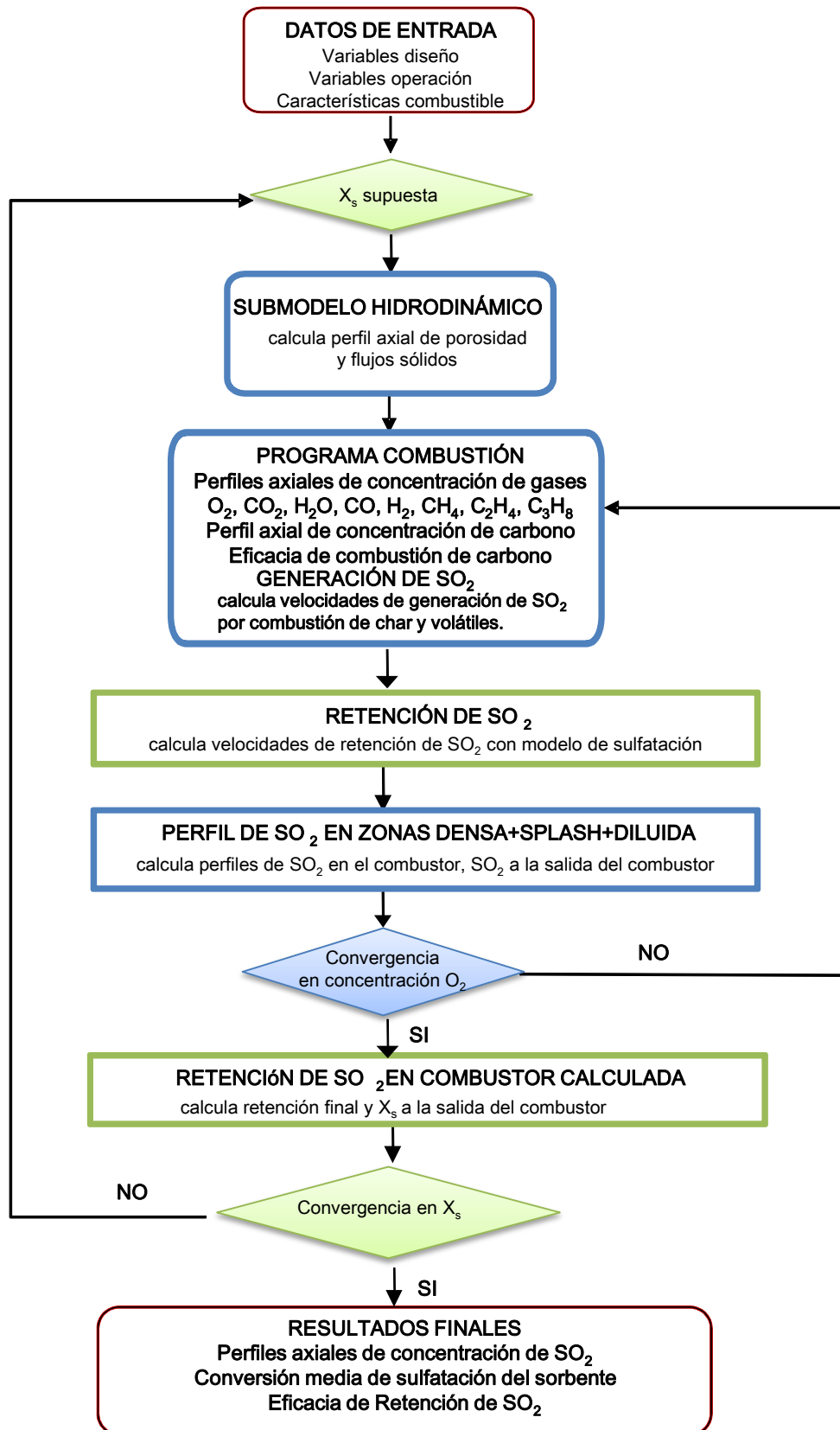


Figura 5.6. Algoritmo general para la resolución del programa en FORTRAN para la retención de SO₂.

El modelo desarrollado permite obtener gran cantidad de información como por ejemplo conocer los perfiles longitudinales de los diferentes compuestos gaseosos (O_2 , CO_2 , H_2O , SO_2 , etc.) a lo largo del combustor, las concentraciones y distribución de tamaño de partículas de *char* en las diferentes zonas del combustor, así como la eficacia de combustión y de retención de SO_2 lograda en diferentes condiciones de operación.

5.2. Simulación de una planta de oxidación de LFC.

Una vez desarrollado el modelo de LFC, en este apartado se ha realizado un análisis del efecto de las principales variables que afectan al proceso de retención de SO_2 en el lecho fluidizado circulante. En primer lugar se analizará la simulación del caso base (condiciones calcinantes) y posteriormente se analizará el efecto de las siguientes variables de operación:

- Relación molar Ca/S.
- Temperatura. Condiciones calcinantes / no calcinantes
- Reactividad de sorbente cálcico.
- Tamaño de partícula del sorbente.
- Concentración de O_2 alimentada al combustor.
- Tipo de carbón.
- Limpieza gases antes de su recirculación.
- Tiempo de residencia de los sólidos.

A continuación se definen los principales datos de entrada del modelo global, que se encuentran resumidos en la Tabla 5.1

Tabla 5.1. Datos de entrada del modelo.

	unidades	Caso base
Potencia	[MW _t]	20
Dimensiones de la caldera		
Diámetro	[m]	2.5
Altura	[m]	20
Diseño del ciclón		
Diámetro	[mm]	875
Parámetros operación		
Temperatura	[°C]	900
Velocidad	[m/s]	5.0
Pérdida de carga	[Pa]	25000
Concentración O ₂ entrada	[% vol.]	25
Exceso de O ₂	[% vol.]	5
Relación Ca/S	[mol/mol]	2
Parámetros físicos		
Tamaño de partícula del inerte	[mm]	0.2
Densidad inerte (arena)	[kg/m ³]	2600
Factor de forma del inerte	[--]	0.85
Densidad del carbón	[kg/m ³]	1440
Densidad de cenizas	[kg/m ³]	1500
Densidad del <i>char</i>	[kg/m ³]	750
Factor de forma del <i>char</i>	[--]	0.8
Tamaño de partícula del sorbente	[mm]	0.15
Factor de forma del sorbente	[--]	0.85
Composición del carbón (base húmeda)		
Humedad	[% peso]	2.3
Cenizas	[% peso]	31.8
C	[% peso]	52.6
H	[% peso]	1.7
N	[% peso]	0.93
S	[% peso]	1.52
Poder calorífico superior	[MJ/kg]	20
Distribución de tamaño de partícula del carbón (<i>char</i>)		n=2 (Rosin-Rammler)
Distribución productos pirólisis		
Rto <i>char</i>	[% peso]	90.0
Rto gases	[% peso]	5.0
Rto alquitranes	[% peso]	5.0

Composición del <i>char</i>		Antracita
C	[% peso]	95.8
H	[% peso]	1.1
N	[% peso]	1.4
S	[% peso]	1.7
Composición gases pirólisis		Antracita
CO	[% vol.]	23.43
CO ₂	[% vol.]	7.39
CH ₄	[% vol.]	28.2
H ₂	[% vol.]	10.45
C ₂ H ₄	[% vol.]	6.07
C ₃ H ₈	[% vol.]	1.21
H ₂ O	[% vol.]	11.92
SO ₂	[% vol.]	11.33
Cinética de pirólisis		Antracita
k ₀	[s ⁻¹]	10 ¹³
E ₀	[kJ / mol]	235
σ _E	[kJ / mol]	35
Cinética de combustión de <i>char</i>		
k _{co}	[s ⁻¹]	1
E _c	[kJ / mol]	75.4
Cinética de sulfatación del sorbente caliza “Granicarb”		
D ₀	[m ² /s]	1.35 10 ⁻⁵
e	(μm)	29
D _s	[m ² /s]	1.5 10 ⁻⁸

5.2.1. Parámetros de entrada del modelo.

En la Tabla 5.1 se muestran los parámetros de entrada del modelo cuyos valores se han definido para el caso base. Como se puede ver los parámetros de entrada constan de parámetros de diseño y operación de la instalación, parámetros de caracterización físico-químicos de los sólidos (combustible, sorbente e inertes) y parámetros cinéticos del combustible y sorbente cálcico.

A. Parámetros de diseño.

A.1- Dimensiones de la caldera.

Se tomó como base las dimensiones de la caldera de LFC de CIUDEN (El Bierzo, Ponferrada) de sección rectangular 2.9 x 1.7 m con una altura de 20 m. Sin embargo,

debido a que el modelado realizado en este trabajo es 1.5D se ha considerado una caldera cilíndrica con una sección equivalente de diámetro de 2.5 m.

A.2- Diseño del ciclón.

En los LFC, para la recuperación de los sólidos que suben por el *riser* y su recirculación al combustor se utilizan normalmente ciclones, que permiten separar la mayor parte de sólidos elutriados del gas de arrastre. Existen diferentes diseños de ciclones según las características deseadas aunque, debido a los grandes caudales de gas utilizados en los lechos fluidizados circulantes, el diseño más habitual es el ciclón de alto caudal.

En la Figura 5.7 se muestra la curva de eficacia de un ciclón de alto caudal trabajando en condiciones estándar ($d_{c1} = 203$ mm, $Q_1 = 669$ m³/h, $\Delta\rho_{s1} = 2000$ kg/m³, $\mu_1 = 0.018$ mNs/m²) (Coulson, 1983).

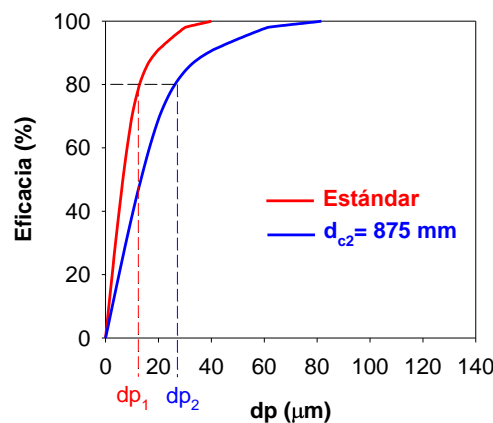


Figura 5.7. Eficacia de separación de sólidos en ciclones de alto caudal.

Sin embargo, normalmente los ciclones no trabajan en las condiciones estándar de diseño, por lo que hay que transformar esta curva a las condiciones de operación utilizadas en cada caso. Esta transformación se realiza con la siguiente ecuación (Coulson, 1983):

$$d_{p2} = d_{p1} \left[\left(\frac{d_{c2}}{d_{c1}} \right)^3 \frac{Q_1 \Delta\rho_{s1} \mu_2}{Q_2 \Delta\rho_{s2} \mu_1} \right]^{1/2} \quad (5.38)$$

en la que d_{c2} , Q , $\Delta\rho_s$ y μ corresponden con el diámetro del ciclón, caudal de gas y diferencia de densidad de sólido y el gas y viscosidad del gas, tomando los valores estándar con el subíndice 1 y en las nuevas condiciones con el subíndice 2. Esta ecuación se utilizó para construir la nueva curva de eficacias de recogida, de modo que dp_2 era el tamaño de partícula que tenía la misma eficacia de separación que el tamaño dp_1 en el ciclón estándar (ver Figura 5.7).

En el modelo matemático desarrollado se tomó como referencia la curva de eficacia de un ciclón de alto caudal trabajando en condiciones estándar y se utilizó la ecuación (5.38) para realizar el escalado a las diferentes condiciones de operación. El diámetro del ciclón (d_{c2}) utilizado durante la simulación ha sido de 875 mm y la curva de eficacia de recogida de sólidos por el ciclón se muestra en la Figura 5.7.

B. Variables de operación

Las variables de operación a definir fueron la temperatura de operación, la velocidad del gas, la pérdida de carga en el reactor, el porcentaje de oxígeno a la entrada del reactor, la composición de gases a la entrada del reactor (que dependerá de los gases recirculados, CO_2 y H_2O , etc.), el exceso de oxígeno (que marcará la capacidad de procesado de carbón y la potencia de la planta en las diferentes condiciones de operación) y la relación molar Ca/S utilizada en el proceso que determinó la cantidad de sorbente a alimentar a la caldera.

C. Parámetros físicos de los sólidos.

Las propiedades físicas de los sólidos (tamaño y densidad) afectan a la hidrodinámica existente en el lecho fluidizado. En este trabajo se ha utilizado una densidad de material inerte (arena) de 2600 kg/m^3 y una densidad de carbón, *char* y cenizas de 1440, 750 y 1500 kg/m^3 , respectivamente.

En cuanto a la densidad del sorbente en el reactor se calculó en función de su grado de calcinación y sulfatación, pudiendo existir variaciones muy importantes en su valor.

Para ello se han utilizado los siguientes valores de densidad de los compuestos puros:

- CaCO_3 : 2680 kg/m³
- CaO : 1456 kg/m³
- CaSO_4 : 3536 kg/m³

D. Parámetros cinéticos del proceso de sulfatación.

El proceso de sulfatación de los sorbentes utilizando el modelo cinético propuesto en el Capítulo 3, viene definido por tres parámetros, D_0 , e y D_s , los cuales servirían para definir el proceso a diferentes condiciones de operación. El coeficiente D_0 la difusión del gas a través del sistema poroso de la partícula en la primera etapa de la reacción de sulfatación, “ e ” es el espesor de la capa de producto formada a partir de la cual comienza la segunda etapa de reacción y D_s el coeficiente de difusión a través de la capa de producto en la segunda etapa de reacción. Para llevar a cabo la simulación, se han utilizado los valores mostrados en las Tablas 3.1 y 3.2. (Capítulo 3) correspondientes con la caliza “Granicarb”.

Tabla 5.2. Parámetros cinéticos de sulfatación de la caliza “Granicarb”.

D_0	[m ² /s]	$1.35 \cdot 10^{-5}$
e	[μm]	29
D_s	[m ² /s]	$1.5 \cdot 10^{-8}$

E. Características relacionadas con el combustible

E.1 - Composición del combustible.

Para la simulación se utilizó la composición de la antracita de El Bierzo, del lignito de la cuenca de Teruel y del carbón bituminoso mostradas en el Capítulo 4 (Tabla 4.1).

E.2. Distribución de productos obtenidos durante la pirólisis del carbón.

Debido a que para la realización del modelo era importante conocer dónde se producía la desvolatilización de las partículas y qué productos se obtenían, se realizaron experimentos de pirólisis con los tres carbones utilizados en este trabajo (antracita, bituminoso y lignito) en un reactor de lecho fluidizado. A partir de estos experimentos se obtuvo el rendimiento a *char* y por diferencia el rendimiento a volátiles (gases y

alquitranes), los cuales se muestran en la Tabla 5.4. La composición del *char* obtenido se determinó mediante análisis elemental e inmediato. El rendimiento a gases y su composición se obtuvo de bibliografía (Matthesius y cols., 1987) utilizando distribuciones típicas obtenidas con carbones. El rendimiento a alquitranes y su composición se calcularon por diferencia para cumplir el balance de materia. En la Tabla 5.3 se muestran los valores utilizados en la simulación.

Tabla 5.3. Distribución de productos durante la pirólisis.

	Antracita	Lignito	Bituminoso
Rto <i>char</i> [% peso]	90.0	64.0	64.0
Rto gases [% peso]	5.0	18.0	18.0
Rto alquitranes [% peso]	5.0	18.0	18.0
Composición del <i>char</i> (% peso)			
C	95.8	91.15	95.9
H	1.1	0.89	0.84
N	1.4	0.89	2.54
S	1.7	7.07	0.72
Composición gases pirolisis (% vol.)			
CO	23.43	27.52	32.16
CO ₂	7.39	4.28	6.91
CH ₄	28.20	11.31	18.29
H ₂	10.45	6.95	8.18
C ₂ H ₄	6.07	2.07	3.34
C ₃ H ₈	1.21	1.03	1.21
H ₂ O	11.92	16.17	26.71
SO ₂	11.33	30.67	3.20

E.3 - Distribución de tamaños de partícula de carbón

La distribución de tamaño de partícula de carbón utilizada en la simulación se consideró que seguía una distribución del tipo de Rosin-Rammler (5.39). Esta ecuación es una de las más utilizadas para ajustar distribuciones reales de tamaño de partículas sólidas (Snow, 1973). A continuación se muestra la ecuación en forma normalizada. Para ello se supuso que las partículas de carbón estaban comprendidas entre 0 y 2 mm:

$$f(dp) = nb \frac{d_p^{\max}}{d_p^{(1-n)}} \exp[-b d_p^n] \quad (5.39)$$

siendo n el parámetro ajustable que en este caso se utilizó como parámetro de simulación y b una constante que cuando $f(dp)$ está normalizada toma el valor:

$$b = -\frac{\ln 0.001}{d_p^{\max}} \quad (5.40)$$

Para llevar a cabo la simulación del caso base se seleccionó un valor de $n = 2$. La Figura 5.8a muestra la distribución de frecuencia obtenida para este valor de n . Las distribuciones de tamaño en forma acumulada se generaron mediante la ecuación propuesta por Yu y Standish (1990):

$$F_{R-R} = 1 - \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{d_p}{d_{p_{0.5}}} \right)^n \right] \quad (5.41)$$

siendo F_{R-R} la función acumulada de las distribuciones de Rosin-Rammler y $d_{p_{0.5}}$ la mediana de la función de distribución. En la Figura 5.8b se muestra el peso acumulado correspondiente al valor $n = 2$ junto con su correspondiente $d_{p_{0.5}}$

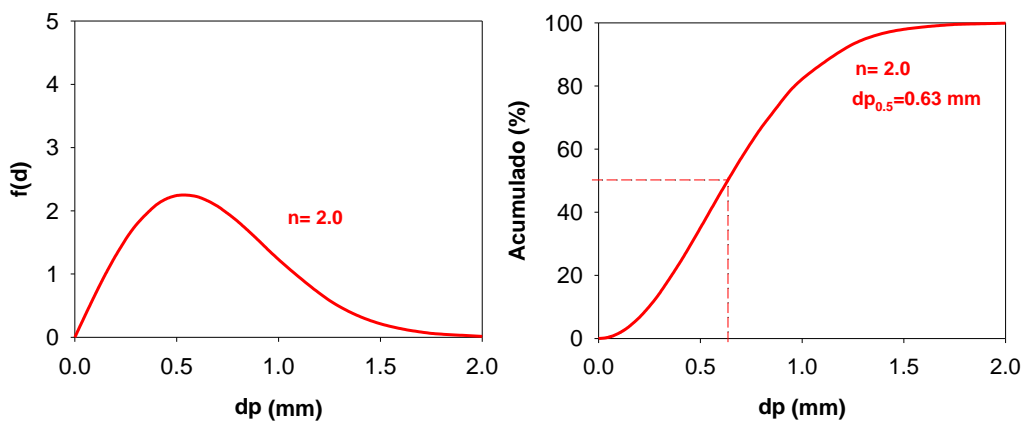


Figura 5.8. Distribución de tamaños de partícula de carbón utilizados en simulación. a) Distribución de frecuencia. b) Peso acumulado.

Para el modelado realizado se supuso que el carbón no cambiaba de tamaño durante la desvolatilización aunque sí de propiedades. De esta manera, las nuevas distribuciones de partícula de *char* en peso se calcularon a partir de las densidades del carbón y del *char* considerados. Posteriormente, las partículas de *char* se iban quemando y la nueva distribución de tamaños de partícula dentro del reactor se calculó a partir de los balances de población realizados en el modelo.

E.4 - Parámetros cinéticos de desvolatilización de carbón y combustión de *char*

Los parámetros cinéticos utilizados en el modelo para definir el proceso de desvolatilización del carbón (ecuaciones 5.7 y 5.8) corresponden a los determinados por Gayán y cols. (2004) para diferentes carbones:

$$k_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}, E_0 = 235 \text{ kJ / mol}, \text{ y } \sigma_E = 35 \text{ kJ / mol}$$

E.5 - Parámetros cinéticos de combustión del *char*

Los *char* obtenidos por desvolatilización de la antracita y del lignito se utilizaron para determinar su cinética de combustión mediante el método propuesto por de Diego y cols. (1993) y Adánez y cols. (2001). Los parámetros cinéticos determinados fueron los siguientes:

Antracita	$k_{co} = 1 \text{ s}^{-1}, E = 75.4 \text{ kJ/mol}$
Lignito	$k_{co} = 1 \text{ s}^{-1}, E = 58.6 \text{ kJ/mol}$

Para la simulación del carbón bituminoso se supuso que este tenía los mismos parámetros cinéticos que el lignito.

5.2.2. Resultados de la simulación.

La temperatura de operación en las plantas de combustión de lecho fluidizado se fija en función de determinados parámetros que intentan maximizar tanto la eficacia de combustión como la de retención de SO₂. Cuando se opera en condiciones convencionales de combustión con aire la temperatura habitual de operación se establece en torno a los 850 °C por tratarse de la temperatura óptima para la retención de SO₂. Sin embargo, en condiciones de oxicomustión esta temperatura debe ser superior

con el fin de permitir la calcinación del sorbente en atmósferas con una mayor concentración de CO_2 y así obtener una óptima retención de SO_2 en el reactor.

Tanto en trabajos previos llevados a cabo por el grupo como en este trabajo se ha observado que la conversión de sulfatación de los sorbentes era mayor cuando se operaba en condiciones calcinantes, alcanzándose un máximo a temperaturas alrededor de 900-920 °C (de Diego y cols., 2011, 2013a; García-Labiano y cols., 2011). Por ello, la mayor parte de la simulación realizada en este trabajo se ha centrado en este tipo de condiciones de operación, aunque también se realizó una comparación con los resultados obtenidos en condiciones no calcinantes (que simularían tests realizados a menores temperaturas de operación, en concreto 850 °C).

5.2.2.1. Retención de SO_2 en condiciones calcinantes. Caso Base.

El modelo desarrollado se ha utilizado para simular el comportamiento de un LFC operando en condiciones de oxidación, haciendo especial énfasis en el proceso de retención de SO_2 aunque también se considera el proceso de combustión. En primer lugar se simuló el comportamiento del reactor en las condiciones de referencia mostradas en la Tabla 5.1 utilizando antracita como combustible. Ello permite mostrar los resultados que pueden obtenerse del modelo y que luego servirán como punto de referencia para conocer el efecto de las diferentes variables simuladas. Las condiciones de referencia seleccionadas (T, CO_2 , etc.) corresponden a condiciones calcinantes para el sorbente, por lo que se utilizaron los parámetros cinéticos que definían el proceso de sulfatación de sorbentes calcinados y que fueron determinados en el Capítulo 3. Para estas condiciones del caso base la concentración de O_2 a la entrada fue del 25%. Además, para mantener constante el inventario y tiempo medio de residencia de sólidos (arena y caliza) en el combustor, se alimentó arena como sólido inerte. La cantidad total alimentada de arena y caliza fue de 1200 kg/h.

La hidrodinámica del lecho es la parte del modelo que define la distribución de sólidos en el reactor en función de las condiciones de operación (temperatura, velocidad gas, pérdida de carga en el reactor, etc.) así como la altura de las diferentes zonas en las que se considera dividido el mismo. La Figura 5.9 muestra los perfiles longitudinales de concentración de sólidos (ρ) presentes en el reactor obtenidos para el caso base

simulado. Dicho perfil viene determinado por la velocidad de operación y la pérdida de carga en el lecho, que es función de las características del sólido empleado. Se encontró que la zona de fase densa alcanzaba los 0.3 m de altura con una porosidad del 60%, la fase *splash* llegaba hasta los 3.3 m con un perfil creciente de porosidad, hasta alcanzar valores de $\approx 95\%$, mientras que a partir de ahí y hasta el final del reactor se encontraba la zona diluida con el perfil de concentración de sólidos que iba disminuyendo con la altura y que alcanzaba en la parte superior valores de porosidad cercanos al $\approx 99\%$.

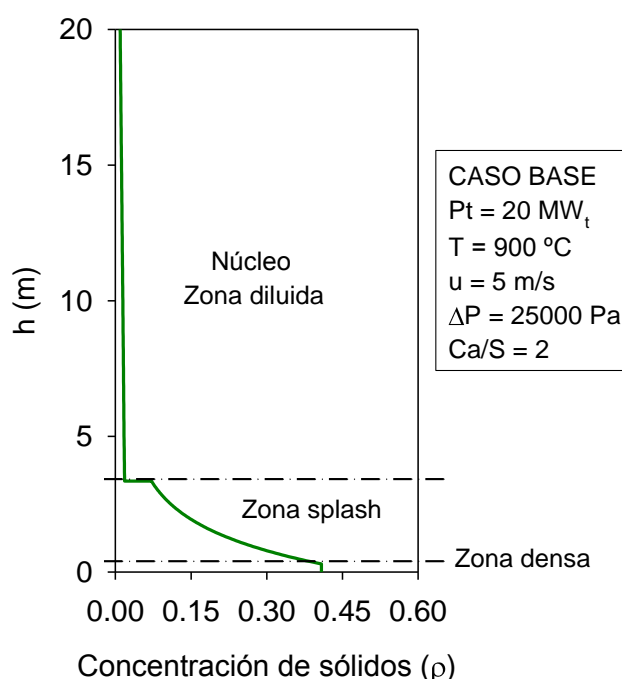


Figura 5.9. Perfil longitudinal de concentración de sólidos en el LFC.

La hidrodinámica del reactor también determina la distribución del carbón y del *char* en las diferentes partes del reactor y, por tanto, la distribución de los diferentes gases en el mismo. La Figura 5.10 muestra los perfiles longitudinales de concentración de los principales gases a lo largo del reactor. La Figura 5.10a corresponde a toda la longitud del combustor mientras que la Figura 5.10b corresponde a una ampliación de la parte inferior del mismo para mostrar con más detalle las zonas densa y *splash*.

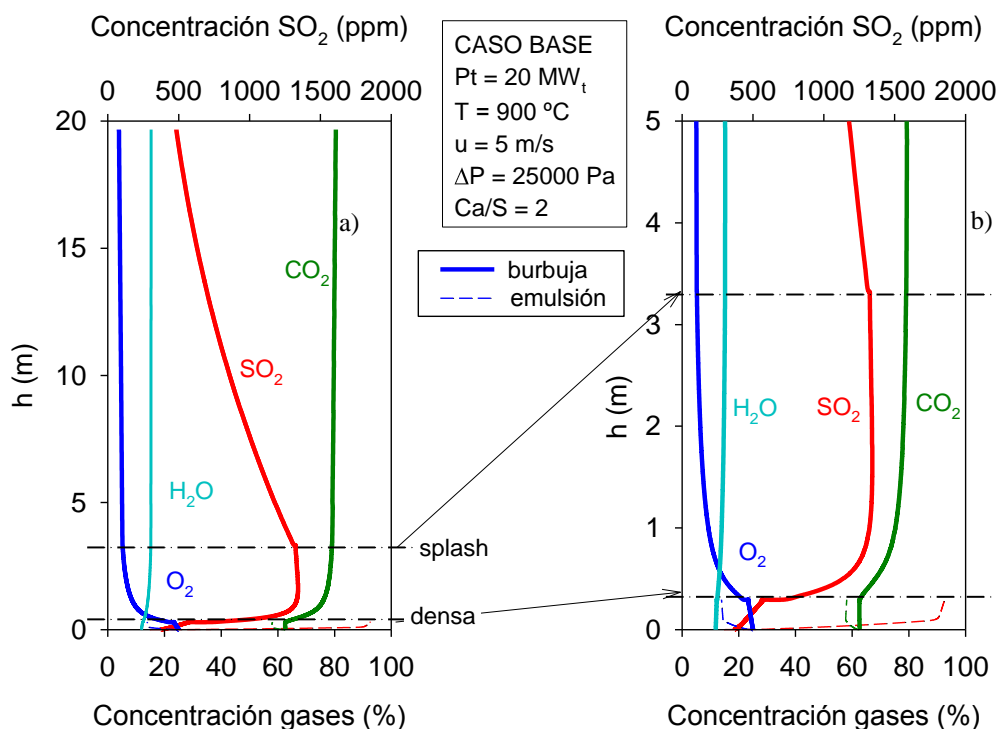


Figura 5.10. Perfiles longitudinales de concentración de gas en el reactor para el caso base.

Con respecto a los gases involucrados en el proceso de combustión (O_2 y CO_2) se observa que en la zona densa existe una pequeña variación de concentración en la fase burbuja. Hay que tener en cuenta que la combustión del *char* tiene lugar únicamente en la fase emulsión y que el O_2 proviene de la fase burbuja, existiendo una resistencia al intercambio de gas entre ambas fases. Posteriormente, en la zona *splash* existe una mejor mezcla de sólidos y gas de manera que existe una elevada concentración de sólidos que se encuentra en contacto con una elevada concentración de oxígeno. Esto lleva a que exista una elevada combustión en esta zona y un cambio brusco en las concentraciones de O_2 y CO_2 . Finalmente, en la zona diluida los perfiles de concentración sufren pequeñas variaciones de O_2 y CO_2 . Esto se debe a que en esta zona existe una pequeña concentración de sólidos a la vez que una menor concentración de oxígeno. Hay que tener en cuenta que el gas únicamente circula por el núcleo, no existiendo gas para reaccionar en el anillo más próximo a la pared del reactor.

En lo que respecta al perfil de SO_2 se observa que su variación es mucho más acusada que para los otros gases en las diferentes partes del combustor. En la zona densa existe una mayor concentración de SO_2 en la fase emulsión ya que es en esta zona donde se

produce la generación del mismo por los volátiles y por la combustión del azufre contenido en el *char* así como la retención por parte del sorbente existente en esta zona. En la fase burbuja existe una pequeña concentración debido al intercambio de gas entre ambas fases. A continuación, en la zona *splash* existe un aumento considerable de su concentración debido al alto grado de combustión del *char* en esta zona y, por tanto, de generación de SO₂. Posteriormente, se observa que la retención aumenta a medida que aumentamos la altura del combustor, lo que produce una disminución en la concentración de SO₂ a lo largo de la zona de *splash* y de la zona diluida. Esto se debe al mejor contacto que existe entre el gas y el sorbente, a pesar de que existe menor concentración de sólidos en esta zona con respecto a la fase densa.

Los perfiles de SO₂ obtenidos en el combustor van a depender del balance conseguido entre las velocidades de generación y de retención a lo largo del reactor en diferentes condiciones de operación. Para conocer los perfiles de generación de SO₂ se ha simulado el comportamiento del combustor sin adición de sorbente. La Figura 5.11 muestra los perfiles obtenidos en este caso. Se observa como el SO₂ se genera principalmente en la fase emulsión de la zona densa y en la zona de *splash* del reactor, donde tienen lugar principalmente los procesos de desvolatilización del carbón y de combustión del *char* generado, mientras que apenas existe generación en la fase diluida, siendo el perfil de SO₂ prácticamente constante en esta zona.

Cabe destacar que en el caso base la eficacia de combustión de carbono alcanzada fue del 96% y que esta eficacia de combustión no varió apreciablemente al cambiar las variables de operación simuladas. Así por ejemplo, el mayor efecto se debió al cambio de temperatura de operación, con eficacias del 95% a 850°C y 96.5% a 950 °C. Con el resto de carbones, debido a su mayor reactividad, las eficacias fueron mayores, en torno al 98%.

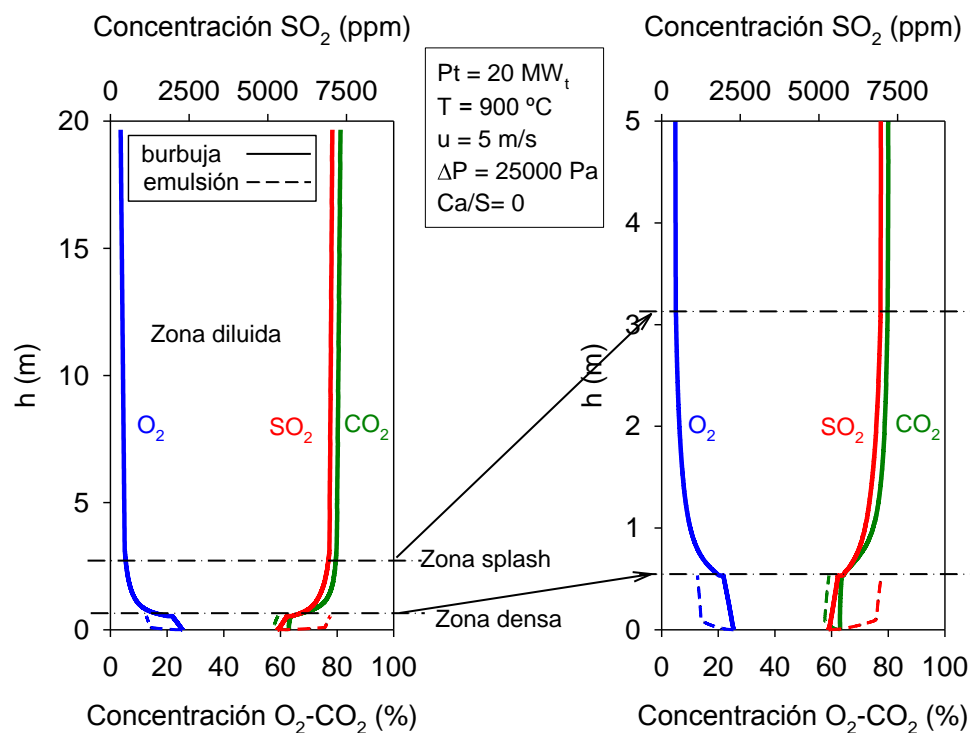


Figura 5.11. Perfiles de concentración de gases debido únicamente al proceso de generación de SO_2 por combustión del carbón (sin alimentación de sorbente).

5.2.2.2. Efecto de la relación molar Ca/S alimentada al reactor

La relación molar Ca/S alimentada al reactor es un parámetro básico en el proceso de retención de SO_2 . Por lo tanto, una vez analizado el proceso con el caso base ($\text{Ca/S} = 2$), se realizó una simulación analizando el efecto de la relación molar Ca/S o lo que es lo mismo, la relación sorbente/combustible a introducir en la caldera. La Figura 5.12 muestra la retención de SO_2 obtenida en función de dicha relación molar y la Figura 5.13 el perfil longitudinal de SO_2 obtenido en los diferentes casos. Se observó que, obviamente un aumento en la relación molar Ca/S producía un aumento en la retención de SO_2 alcanzada. Dicho aumento no fue lineal debido a la diferente reactividad media alcanzada por el sorbente en las diferentes condiciones de operación. Así, para alcanzar un valor de retención de SO_2 próximo al 99% sería suficiente utilizar una relación molar Ca/S igual a 2.5 o lo que es lo mismo introducir a la caldera 0.12 kg de caliza por cada kg de carbón alimentado.

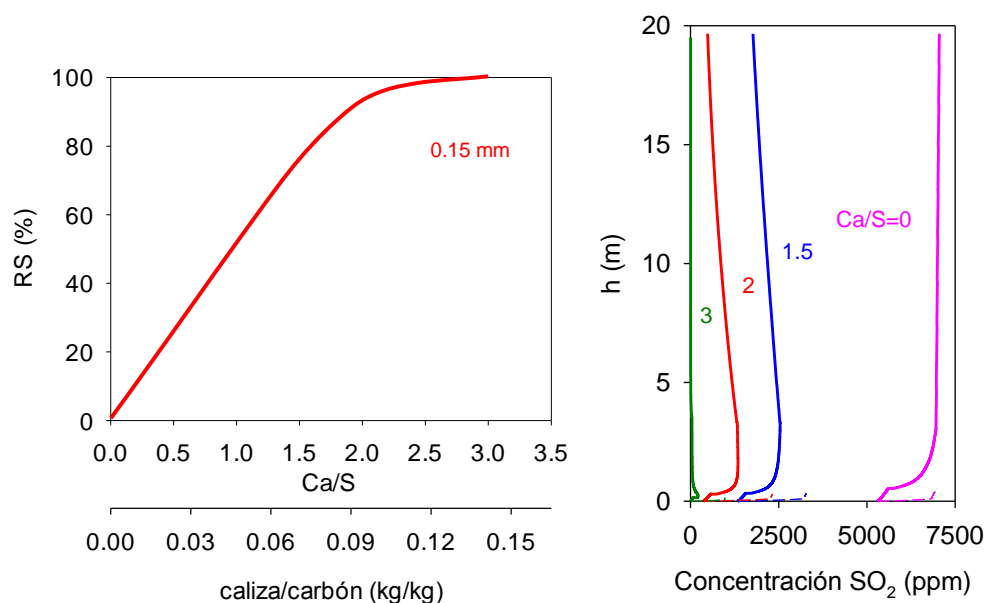


Figura 5.12. Efecto de la relación molar Ca/S sobre la retención de SO₂ en el combustor.

Figura 5.13. Perfil longitudinal de concentración de SO₂ para diferentes relaciones molares Ca/S utilizadas.

5.2.2.3. Efecto de la temperatura de operación.

Como se ha comentado anteriormente a lo largo de este trabajo, se encontró un óptimo de temperatura con respecto a la retención de SO₂ en torno a los 900-925 °C ya que debido a las altas concentraciones de CO₂ existentes durante el proceso de oxidación era necesario incrementar la temperatura de operación para trabajar con el sorbente cálcico bajo condiciones calcinantes. Sin embargo, tal y como se observa en la Figura 5.14, dependiendo de la temperatura de operación y de la concentración de CO₂ utilizada en la recirculación es posible que nos encontremos en condiciones donde el sorbente no calcine y se produzca la sulfatación directa del mismo (condiciones no calcinantes).

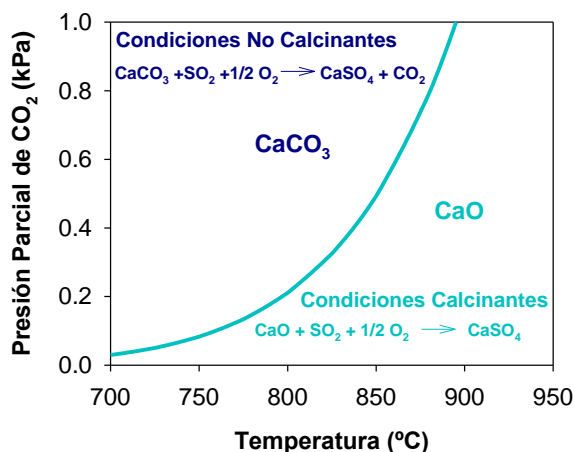


Figura 5.14. Diagrama de equilibrio CaCO_3 - CaO que define las condiciones calcinantes o no calcinantes para el sorbente cálcico.

Con objeto de simular el comportamiento del combustor en condiciones no calcinantes, 850°C , se ha utilizado la curva de sulfatación directa representativa del proceso mostrado en la Figura 5.15 que fue obtenida en ATG. Se ha ajustado la curva de sulfatación suponiendo que el sorbente sigue el mismo modelo de sulfatación que el descrito en el Capítulo 3 para condiciones calcinantes. En este caso a pesar de que el modelo no es físicamente válido para describir su comportamiento, matemáticamente sí puede considerarse útil para describir la evolución de la conversión de sulfatación con el tiempo. A modo comparativo se ha incluido también la curva de sulfatación de la caliza en condiciones calcinantes.

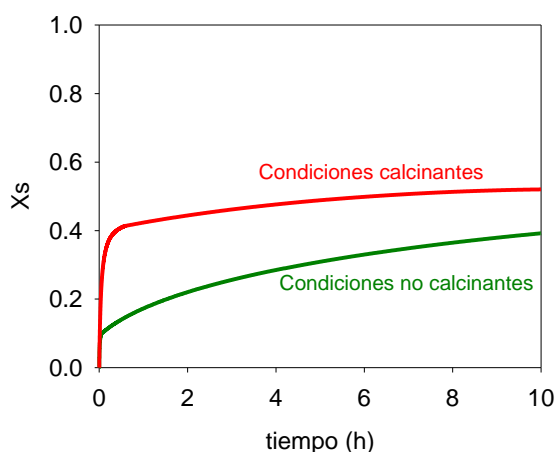


Figura 5.15. Curvas de sulfatación en condiciones calcinantes (sulfatación de calcinados) y en no calcinantes (sulfatación directa). Calcinantes: $T=900^\circ\text{C}$, $D_0=1.35 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_s=1.5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $e=29 \mu\text{m}$. No Calcinantes: $T=850^\circ\text{C}$, $D_0=2.15 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_s=8.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $e=7 \mu\text{m}$.

En la Figura 5.16 se muestran los resultados obtenidos en la simulación en donde se observa como con el modelo de LFC supuesto se obtienen similares conclusiones a las obtenidas experimentalmente en la planta en continuo de LFB, existiendo un óptimo de temperatura en torno a los 900-925 °C.

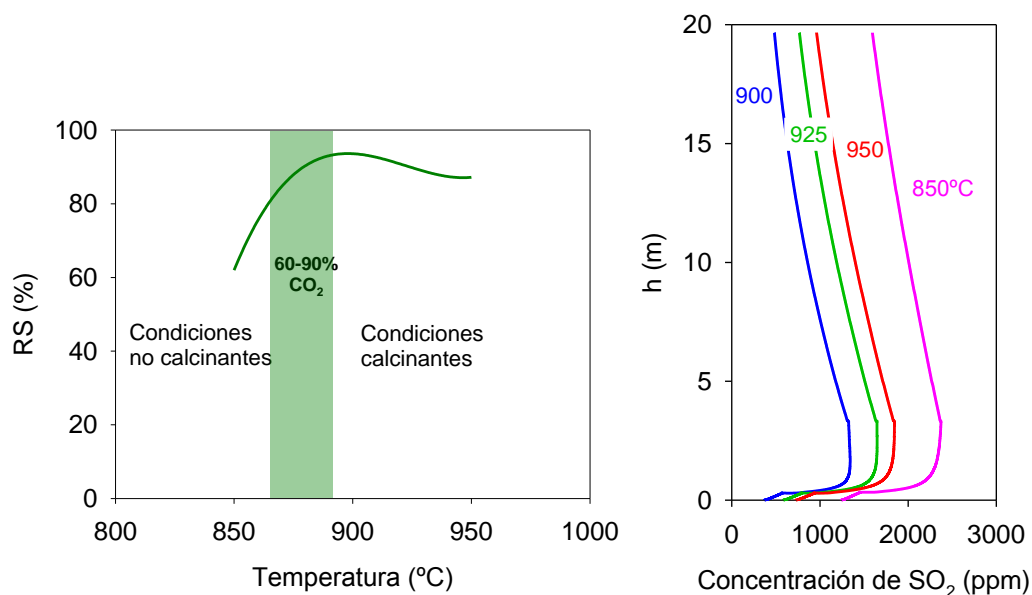


Figura 5.16. Efecto de la temperatura sobre la retención de SO₂.

Con el objetivo de analizar con mayor detalle la diferencia entre condiciones calcinantes y no calcinantes, en la Figura 5.17 se muestra el efecto de la relación molar Ca/S sobre la retención de SO₂ para condiciones no calcinantes (850 °C) y el caso base (900 °C). Se observa que la RS alcanzada en condiciones de sulfatación directa es inferior a la alcanzada en condiciones de sulfatación indirecta. Por ejemplo para una relación molar Ca/S= 2 hay prácticamente 15 puntos de diferencia. Esto se debe a que el grado de sulfatación obtenido con la caliza en condiciones no calcinantes es también inferior al obtenido mediante la sulfatación de calcinados. Sin embargo, se observa como en ambos casos se pueden obtener retenciones de SO₂ elevadas, aunque para ello sea necesario emplear altas relaciones molares Ca/S, próximas a 4. No obstante, este incremento en la alimentación de caliza, no supondría una gran ventaja desde el punto de vista operacional ya que implicaría además de una mayor generación de residuo y

disminución del tiempo medio de residencia del sólido, un menor aprovechamiento del sorbente con conversiones inferiores a 0.25.

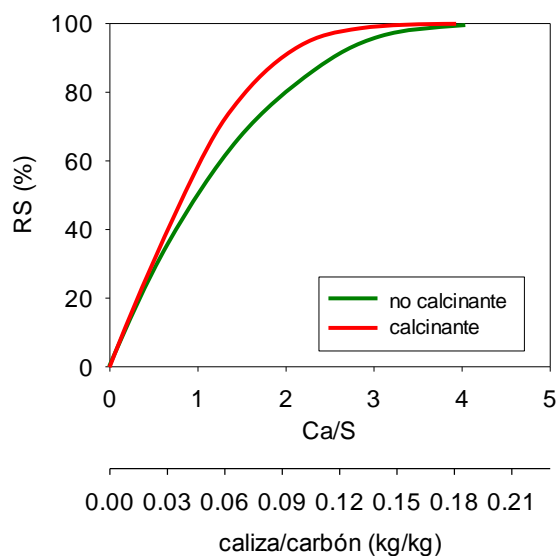


Figura 5.17. Efecto de la relación molar Ca/S sobre la retención de SO_2 para calizas reaccionando en atmósferas calcinantes o no calcinantes.

5.2.2.4. Efecto del tipo de sorbente.

Un variable importante a tener en cuenta a la hora de trabajar en LFC es la elección de un sorbente cálcico adecuado para llevar a cabo el proceso de sulfatación. Para retener el SO_2 generado durante la combustión de carbón en lecho fluidizado pueden utilizarse sorbentes cálcicos con diferente capacidad de sulfatación y reactividad (Adánez y cols., 1993; García-Labiano y cols., 2002; Stewart y cols., 2010, 2012). Como se ha visto en el Capítulo 3, la velocidad de sulfatación consta de dos etapas de reacción. La primera etapa está controlada por la difusión del gas a través del sistema poroso de la partícula y la segunda etapa está controlada por la difusión a través de la capa de producto. Esta segunda etapa tendrá una fuerte influencia sobre el proceso global de retención de SO_2 en el combustor, ya que se ha demostrado que la sulfatación residual (Abanades y cols., 2000), a pesar de su baja velocidad de reacción, juega un papel importante como consecuencia de los elevados tiempos medios de residencia existentes en los combustores de LFC.

En este apartado se ha simulado el proceso de retención de SO₂ para sorbentes de diferentes características variando los parámetros cinéticos que definen tanto la primera como la segunda etapa de reacción, tomando siempre como referencia el caso base.

En primer lugar se analizó el comportamiento del combustor simulando calizas con diferentes capacidades de sulfatación. La Figura 5.18 muestra las tres curvas de sulfatación utilizadas en la simulación en función del tiempo de reacción, suponiendo una concentración media en el reactor de 3000 ppm de SO₂. En este caso, se varió el valor del parámetro de difusión de la primera etapa de reacción D₀ (1.5 10⁻⁴, 1.35 10⁻⁵, 6.0 10⁻⁶ m²/s) manteniendo constante el coeficiente de difusión de la segunda etapa de reacción y el espesor de la capa de producto (CaSO₄) formada alrededor de la partícula de sorbente (D_s = 1.5 10⁻⁸ m²/s y e = 29 μm) para obtener mediante la ecuación 3.5 porosidades residuales comprendidas entre el 1 y 5%.

En la Figura 5.19 se muestra el efecto de la relación molar Ca/S sobre la retención de SO₂ para las diferentes calizas simuladas. Se observa que el efecto del coeficiente de difusión de la primera etapa de reacción sobre los valores de retención de SO₂ finales es pequeño con una ligera tendencia ascendente de la retención conforme mayor es el coeficiente de difusión D₀.

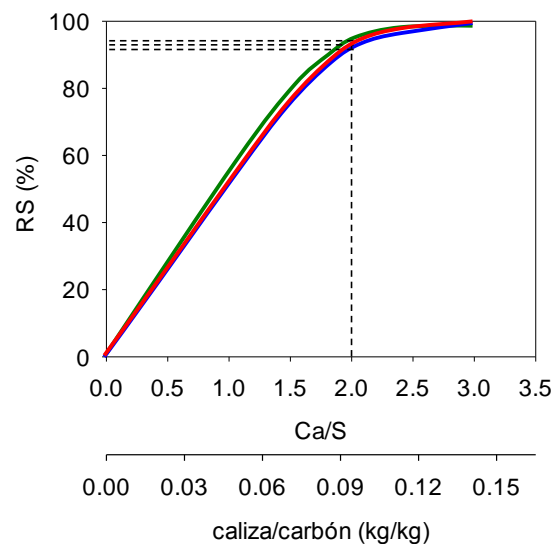
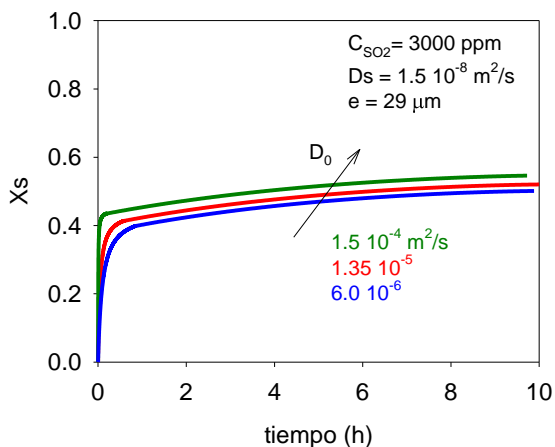


Figura 5.18. Curvas de sulfatación para calizas de diferente D₀ e igual “e” y D_s.

Figura 5.19. Efecto de la relación molar Ca/S sobre la retención de SO₂ para calizas con diferente D₀.

Por otro lado, también se analizó el comportamiento del reactor utilizando calizas con un mayor y un menor coeficiente de difusión que el del sorbente utilizado en el caso base para la segunda etapa de la reacción de sulfatación. La Figura 5.20 muestra las tres curvas de conversión de sulfatación utilizadas en la simulación en función del tiempo de reacción para una concentración media supuesta en el reactor de 3000 ppm SO₂. En este caso, se varió el valor del coeficiente de difusión que define la segunda etapa de reacción, D_s ($1.35 \cdot 10^{-9}$, $1.5 \cdot 10^{-8}$, $3.38 \cdot 10^{-8}$ m²/s), manteniendo constante el coeficiente de la primera etapa y el espesor de la capa de producto ($D_0 = 1.35 \cdot 10^{-5}$ m²/s y $e = 29$ μm), para que al igual que en el caso anterior se obtuviera una porosidad residual comprendida entre un 1 y un 5%.

Como se puede observar en la Figura 5.20, la curva con menor coeficiente de difusión ($1.35 \cdot 10^{-9}$) equivale al comportamiento de un sorbente cálcico que prácticamente carece de sulfatación residual, mientras que la curva con mayor coeficiente de difusión se encuentra limitada por la conversión máxima que puede alcanzar la partícula de sorbente sin sufrir un aumento de tamaño (≈ 0.52), de ahí que a partir de aproximadamente 4 horas de reacción la curva de conversión tome un valor asintótico próximo a 0.52 y no siga aumentando su valor. La Figura 5.21 muestra el efecto de la relación molar Ca/S sobre la retención de SO₂ para las diferentes calizas. Se observa que el coeficiente de difusión de la segunda etapa de reacción tiene mayor influencia que el de la primera etapa de reacción, y por tanto, como es obvio, la RS alcanzada es mayor cuanto más reactiva era la caliza, pudiendo existir diferencias de hasta 15 puntos para una misma relación molar Ca/S. Esto corrobora la importancia de la actividad residual de los sorbentes tal y como se había comentado en trabajos anteriores (Abanades y cols., 2000).

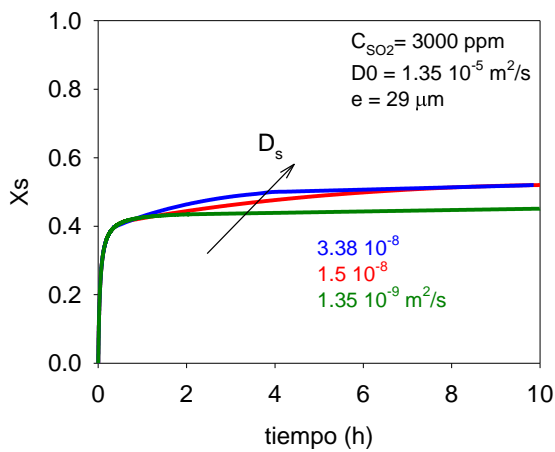


Figura 5.20. Curvas de sulfatación para calizas de diferente D_s .

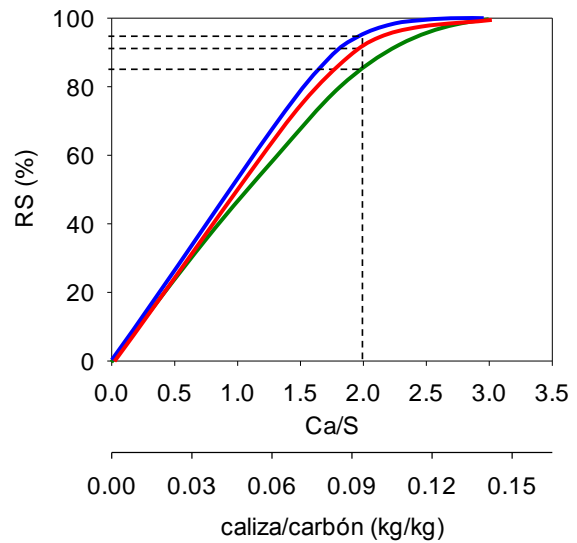


Figura 5.21. Efecto de la relación molar Ca/S sobre la retención de SO_2 para calizas con diferente D_s .

Otra variable que está relacionada con la reactividad de las calizas es el espesor de la capa de producto formada. Por ello, también se realizaron simulaciones empleando espesores de capa menores al supuesto en este trabajo. En la Figura 5.22 y 5.23 se muestran las curvas conversión tiempo estimadas para los espesores 10, 20 y 29 μm y los valores de retención de SO_2 obtenidos para las diferentes relaciones molares Ca/S o lo que es lo mismo para los kg de sorbente por kg de carbón alimentado al reactor.

Como se puede observar en la Figura 5.22 cuanto menor es el espesor formado de la capa de producto, la transición entre la primera y la segunda etapa de reacción se realiza a menores conversiones de sulfatación y a menores tiempos de reacción. No obstante, a pesar de estas diferencias, debido a que para los tiempos de residencia medios característicos de los LFC ≈ 10 horas, se alcanzan en todos los casos conversiones de sulfatación muy próximas a la conversión límite, y por tanto se obtienen valores de retención de azufre similares, tal y como se observa en la Figura 5.23.

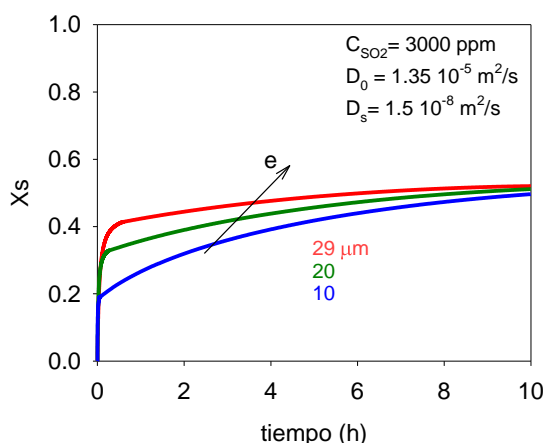


Figura 5.22. Curvas de conversión de sulfatación de calizas con diferentes espesores de capa de producto, e, en la primera etapa de reacción.

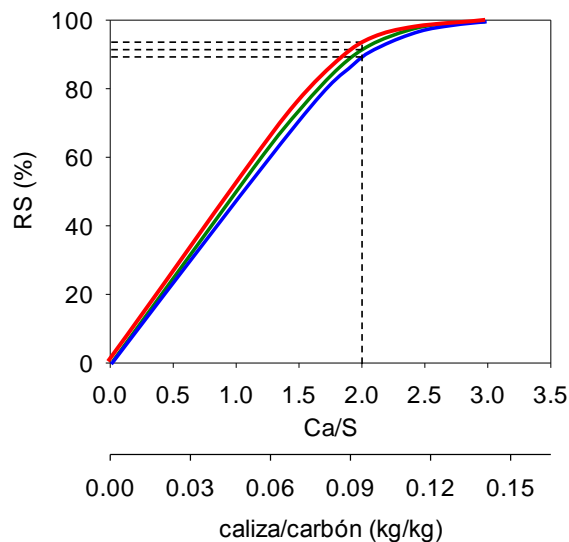


Figura 5.23. Efecto de la relación molar Ca/S sobre la retención de SO_2 para calizas con diferente espesor de capa de producto, e.

5.2.2.5. Efecto del tamaño de partícula del sorbente

Una variable importante a tener en cuenta en la operación de un LFC es el tamaño de partícula de los sólidos alimentados a la caldera, ya que ejerce una gran influencia sobre las propiedades hidrodinámicas del lecho. Por tanto, es necesario utilizar un tamaño de sorbente apropiado que permita una adecuada circulación de sólidos en el sistema. Además, como se ha visto en los Capítulos anteriores, cuanto menor es el tamaño de partícula del sorbente cálcico, mayores conversiones de sulfatación y, por tanto, mejores retenciones de SO_2 se obtienen. Para verificar tal efecto a mayor escala se ha simulado la influencia del tamaño de partícula del sorbente sobre el proceso de retención de SO_2 tomando como referencia el caso base y variando los tamaños de sorbente cálcico entre 0.15 y 0.5 mm.

La Figura 5.24 muestra los valores de retención de SO_2 obtenidos con los diferentes tamaños de partícula de caliza para diferentes relaciones molares Ca/S . Se observa como se alcanzan mayores retenciones de SO_2 cuanto menor es el tamaño de partícula de sorbente utilizado. Esto es debido a que para un mismo tiempo de reacción, la capa

externa de producto formada en las partículas de menor tamaño es proporcionalmente mucho mayor que en las de mayor tamaño, resultando en una conversión de sulfatación mayor, tal y como se ha comentado en los Capítulos 2 y 4.

Si se toma como referencia un valor de retención de SO₂ del 90%, se observa que para alcanzar dicho valor, es necesario utilizar relaciones molares Ca/S relativamente bajas, en torno a 2, en el caso de trabajar con tamaños de partícula pequeños (0.15 mm), mientras que para tamaños de partícula mayores (0.3, 0.5 mm) se necesitaría operar con relaciones molares Ca/S superiores, llegando incluso a ser mayores de 3 para los tamaños más grandes (0.5 mm).

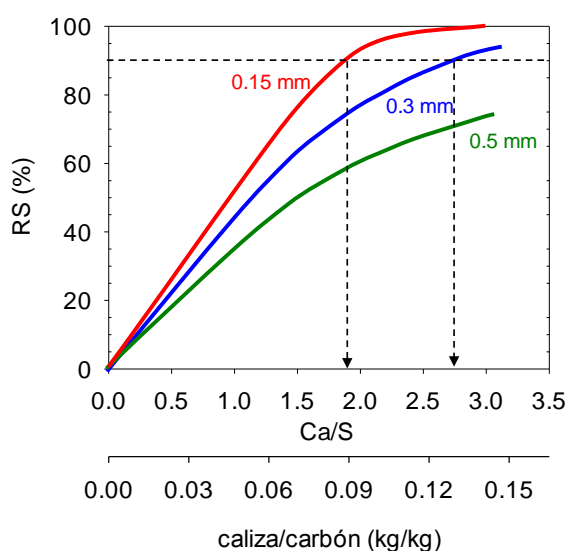


Figura 5.24. Efecto del tamaño de partícula del sorbente sobre la retención de SO₂.

5.2.2.6. Efecto de la concentración de O₂ alimentada al reactor.

Un parámetro de operación necesario a tener en cuenta en el proceso de oxidación es la concentración de O₂ suministrada al reactor, ya que un incremento de ésta conlleva a un aumento de la alimentación de carbón y por lo tanto a un aumento de la potencia térmica generada en la caldera. Asimismo, un incremento de la concentración de O₂ permite a su vez disminuir el caudal de la corriente de recirculación de gases y tener una menor penalización energética, siendo todos estos aspectos de gran relevancia para el proceso global de oxidación (Bolea y cols., 2012).

En este apartado se ha simulado, el efecto de alimentar a la caldera diferentes concentraciones de O_2 comprendidas entre un 25 y un 35%, típicas de los procesos de oxidación (Czakiert y cols., 2010; Gómez y cols., 2014; Hofbauer y cols., 2014).

La Figura 5.25 muestra los valores de retención de SO_2 obtenidos para distintas concentraciones de O_2 alimentadas en función de la relación molar Ca/S. Se observa como un incremento de la concentración de O_2 produce un ligero aumento en la retención de SO_2 . Este comportamiento se debe a que un incremento de la concentración de O_2 en la alimentación implica un aumento del carbón alimentado y por tanto de la concentración media de SO_2 generada en el lecho, incrementándose la velocidad de sulfatación del sorbente y la retención de SO_2 . Además, hay que tener en cuenta que en la simulación se ha mantenido constante el caudal de alimentación de caliza e inerte, por lo que al aumentar el carbón alimentado aumenta la cantidad alimentada de caliza y disminuye la de inerte. La mayor cantidad de sorbente presente en el lecho produce un aumento en la retención de SO_2 . Estos resultados concuerdan con los perfiles de SO_2 obtenidos para una relación molar Ca/S=2 y representados en la Figura 5.26. Cuanto mayor es la concentración de O_2 , mayor es la generación de SO_2 en la zona densa del lecho como consecuencia del aumento de combustible alimentado. Sin embargo, la concentración de SO_2 a la salida del reactor es menor, debido a la mayor relación sorbente/inerte, resultando en una mayor retención de SO_2 .

En la ampliación realizada a la Figura 5.25a (Figura 5.25b), este efecto se aprecia especialmente para relaciones molares Ca/S comprendidas entre 1.5 y 3. Por una parte, para valores inferiores a 1.5 el sorbente se encuentra muy sulfatado llegando prácticamente a su conversión máxima (≈ 0.52) en todos los casos. Por otra parte, para valores cercanos a 3, las retenciones de SO_2 alcanzadas son tan elevadas (cercanas al 99%) que están limitadas por la baja velocidad de reacción a concentraciones bajas de SO_2 por lo que apenas se advierte una influencia de la concentración de oxígeno.

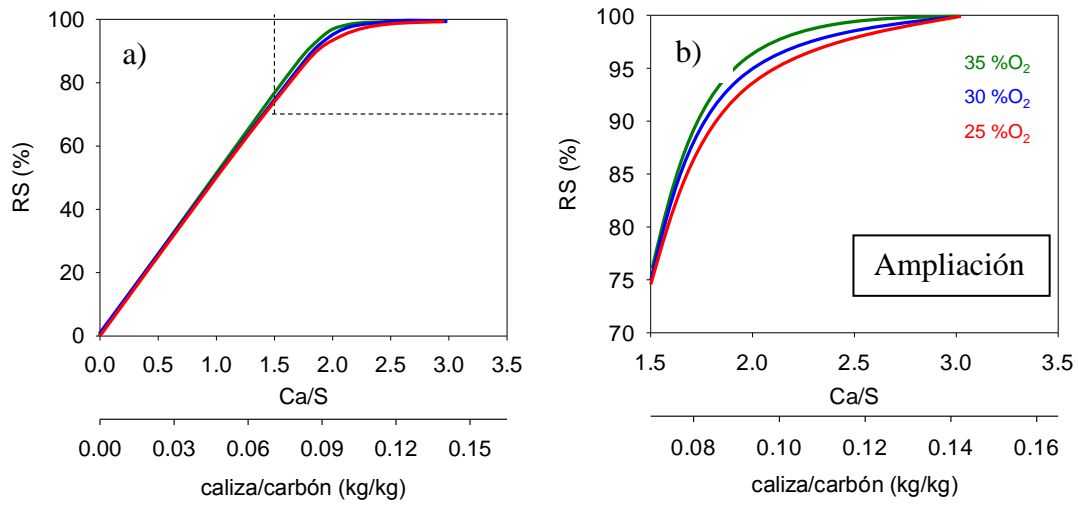


Figura 5.25. Efecto de la concentración de O₂ a la entrada de la caldera.

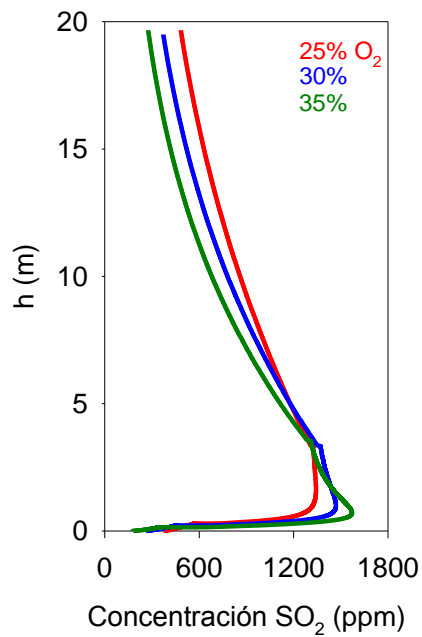


Figura 5.26. Perfiles de concentración de SO₂ para diferentes concentraciones de O₂ alimentadas al reactor. Ca/S= 2.

5.2.2.7. Efecto del tipo de carbón.

Una de las ventajas de los LFC es su versatilidad para trabajar con diferentes tipos de carbones, desde carbones poco reactivos como las antracitas hasta muy reactivos como

los lignitos, o carbones con bajo poder calorífico debido a su alto contenido en cenizas, e incluso con una gran variedad de combustibles como biomasa, carbón, etc.

En este apartado se han realizado simulaciones utilizando tres tipos de carbón con diferentes características previamente usados en este trabajo, una antracita, un lignito y un carbón bituminoso, cuya composición se ha mostrado en la Tabla 4.1. La antracita es un carbón de alto rango que se caracteriza por presentar un bajo contenido en volátiles y un alto porcentaje en carbono mientras que el lignito y el carbón bituminoso se caracterizan por presentar un elevado contenido en volátiles, lo que les confiere una mayor reactividad. También cabe destacar el diferente contenido de azufre de los carbones utilizados, siendo el lignito el de mayor contenido con un 5.17% (b.h.) y el carbón bituminoso el del menor con un 0.77% (b.h.). Las condiciones de operación seleccionadas para los carbones fueron las del caso base mostradas en la Tabla 5.1.

Inicialmente, para la simulación con antracita y carbón bituminoso se fijó una alimentación continua de sólidos (arena y sorbente) constante e igual a 1200 kg/h. Sin embargo, durante la simulación con el lignito, en algunos casos debido a su elevado contenido en azufre, la cantidad de caliza alimentada a la caldera ya era superior a los 1200 kg/h fijados no se pudieron realizar comparaciones con los mismos tiempos de residencia. La Tabla 5.4 muestra los kg/h de sólidos introducidos en el sistema para cada simulación junto con su correspondiente tiempo de residencia.

En la Figura 5.27 se muestran las retenciones de SO₂ obtenidas en función de la relación molar Ca/S para los 3 carbones con diferente contenido en azufre y para los dos tamaños de partícula de sorbente simulados.

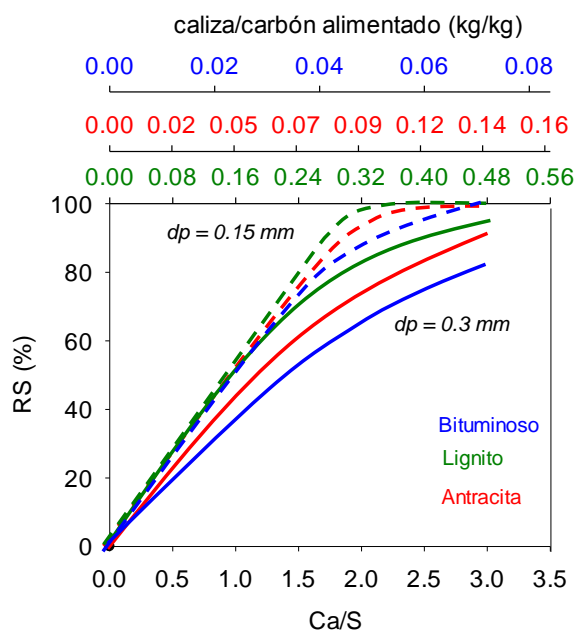


Figura 5.27. Retenciones de SO₂ en función de la relación molar Ca/S para los 3 carbones con diferente contenido en azufre y para los dos tamaños de partícula de sorbente estudiados. T= 900°C.

Tabla 5.4. Caliza alimentada al sistema para una potencia de 20 MW_t.

Ca/S	Antracita			Lignito			Bituminoso		
	Caliza (kg/h)	Caliza/carbón (kg/kg)	t _R (h)	Caliza (kg/h)	Caliza/carbón (kg/kg)	t _R (h)	Caliza (kg/h)	Caliza/carbón (kg/kg)	t _R (h)
1.5	255	0.07	10.0	1054	0.24	8.9	130	0.036	10.2
2	340	0.09	9.8	1406	0.32	7.4	173	0.048	10.1
3	510	0.14	9.6	2109	0.48	5.0	259	0.072	10.0

Cabe destacar que a pesar de contar con menores tiempos de residencia cuando se opera con el lignito, se obtienen mayores retenciones debido a las mayores velocidades de reacción en la caldera como consecuencia de las mayores concentraciones de SO₂ existentes alrededor de las partículas de sorbente. Sin embargo, como se observa en la Figura 5.28, para obtener una retención de SO₂ en torno a un 90-95%, con lignito es necesario introducir de 3 a 6 veces más sorbente que en el caso de operar con la antracita o carbón bituminoso respectivamente, conllevando un aumento en la generación de residuos sólidos tras el proceso.

La Figura 5.29 muestra la concentración de SO₂ a la salida del reactor por unidad potencia generada. Como cabía esperar en base al contenido en azufre de los carbones,

las emisiones o concentraciones de SO₂ generadas con el lignito son muy superiores a las obtenidas operando con la antracita y éstas a su vez mayores que para el carbón bituminoso, a pesar de que las retenciones iban en el mismo sentido.

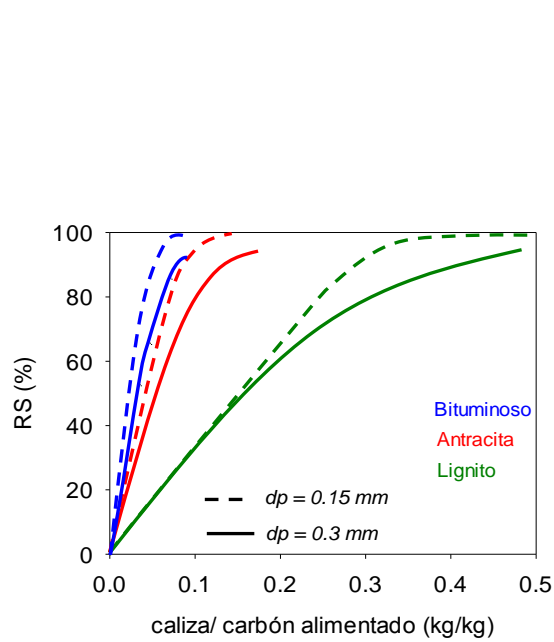


Figura 5.28. Cantidad de caliza necesaria a introducir al sistema según el tipo de carbón utilizado. T = 900°C

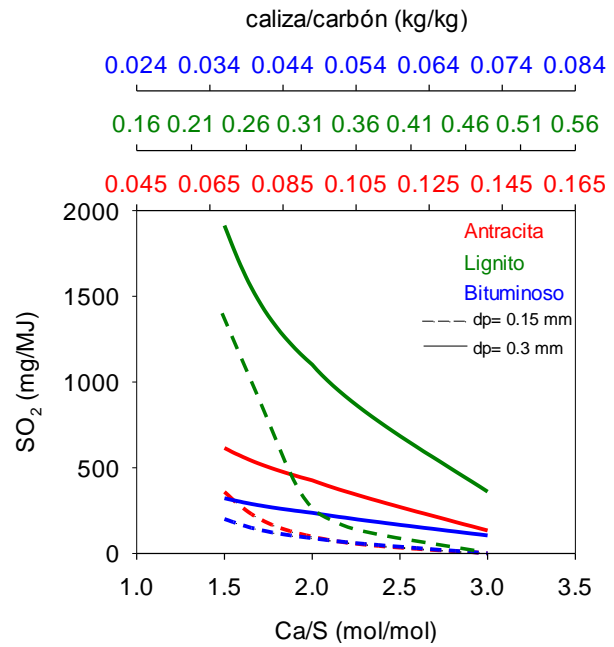


Figura 5.29. Concentraciones de SO₂ por MJ generado con un tamaño de partícula de sorbente. T=900°C

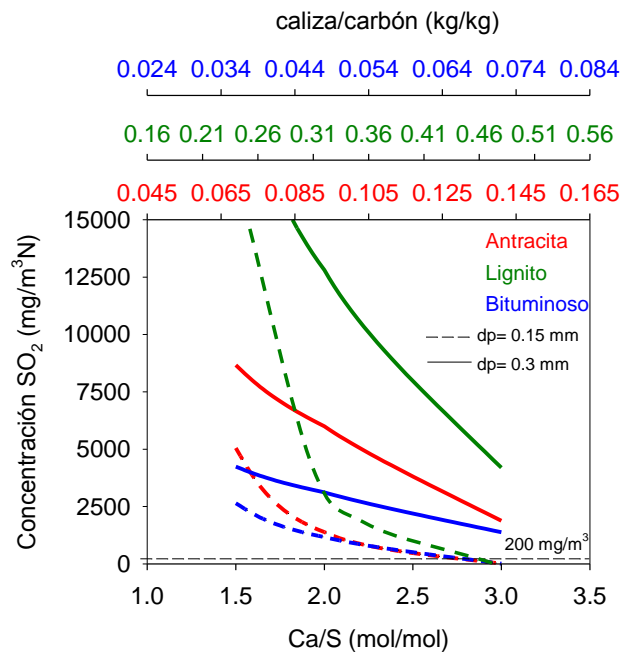


Figura 5.30. Concentración de SO₂ a la salida del reactor para los tres carbones simulados: Antracita, Lignito y Bituminoso. T=900°C

Según los valores publicados por Vattenfall (2004), para tener una corriente de CO₂ con un nivel de calidad medio para su transporte y almacenamiento, la concentración de SO₂ debería ser menor de 200 mg/m³N. En las últimas propuestas de composición de gases mediante el estudio Dynamis, todavía se han restringido más las especificaciones en cuanto a las concentraciones de SO₂ recomendadas para su transporte llegando a valores menores de 100 ppm (PTECO₂, Transporte de CO₂ 2013). Por lo tanto, a partir de los resultados observados en las Figuras 5.29-5.30, se puede deducir que para los tres carbones utilizados, no sería necesario un posterior tratamiento de purificación de gases de combustión si se utilizasen relaciones molares Ca/S superiores a 2.5-3.

5.2.2.8. Efecto de desulfurar los gases de combustión antes de recircular

Una de las características que definen el proceso de la oxidación es la recirculación de los gases de salida para controlar la temperatura y la concentración de O₂ a la entrada de la caldera. La recirculación de estos gases puede realizarse antes (húmeda) o después (seca). Asimismo puede realizarse una limpieza previa de los mismos antes de ser recirculados para evitar posibles problemas de corrosión en los materiales.

Hasta el momento en toda la simulación realizada se ha considerado el caso en el que se recircula junto con el CO₂ parte del SO₂ que se obtiene a la salida del combustor y que hace aumentar la concentración de SO₂ dentro del mismo. Por tanto, en este apartado se ha supuesto que existía una etapa de limpieza en la línea de recirculación que eliminaba completamente el SO₂ en la corriente de recirculación de CO₂ (Caso *a* de la Figura 5.31) y se han comparado las retenciones alcanzadas con el caso base en el que el SO₂ es recirculado junto con el CO₂ (Caso *b* de la Figura 5.31).

En la Figura 5.32 se muestra la retención de SO₂ obtenida en función de la relación molar Ca/S para los dos casos mostrados en la Figura 5.32. Se observa que la retención de SO₂ aumenta cuando se recircula el SO₂ obteniéndose valores de RS cercanos al 95% para Ca/S=2. Este aumento en la retención es debido principalmente a las mayores velocidades de la reacción de sulfatación obtenidas en el combustor derivadas de la mayor concentración de SO₂ existente en el mismo. Sin embargo, este aumento de concentración de SO₂ en la caldera supuso unas mayores concentraciones de SO₂ en la corriente del gas de salida del combustor debe enviarse al sistema de limpieza previa a

la compresión y almacenamiento, tal como se aprecia en la Figura 5.32 donde se muestran las cantidades de SO_2 por MW_t para los dos casos simulados. Asimismo, puede observarse a partir de los datos obtenidos en la simulación que, para trabajar en esta caldera con la antracita y la caliza seleccionada y conseguir concentraciones de SO_2 en el gas de salida inferior a $200 \text{ mg/m}^3\text{N}$ sería necesario operar con relaciones molares Ca/S superiores a 2.5-3 en ambos casos (desulfuración previa o no).

A modo de ejemplo, la Figura 5.33 muestra los perfiles longitudinales de concentración de SO_2 para los casos simulados, en donde se supuso que existía o no recirculación de SO_2 (casos a y b de la Figura 5.31), para diferentes relaciones molares Ca/S . Obviamente, la recirculación de SO_2 produjo una mayor concentración de SO_2 dentro del combustor y por tanto un incremento de la retención de SO_2 tal y como se ha visto en la Figura 5.33a)

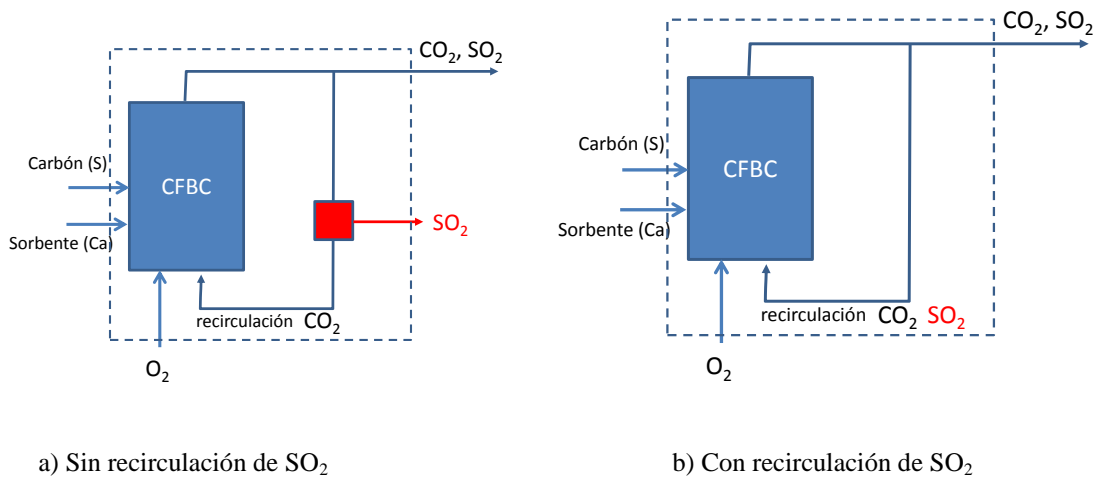


Figura 5.31. Esquema de los diferentes casos simulados.

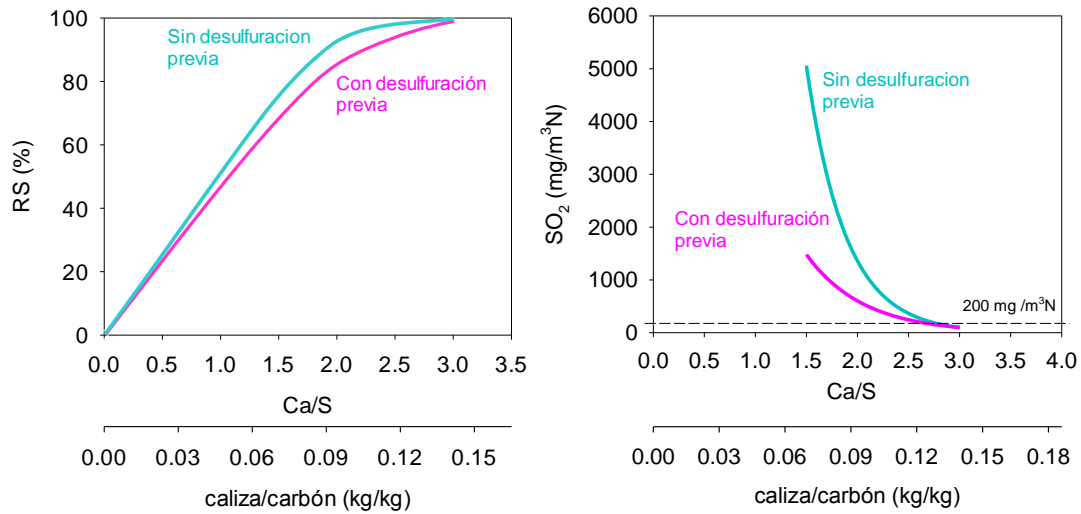


Figura 5.32. Efecto de la recirculación de SO₂ sobre la retención de SO₂ y sobre la concentración de SO₂ en la corriente de salida.

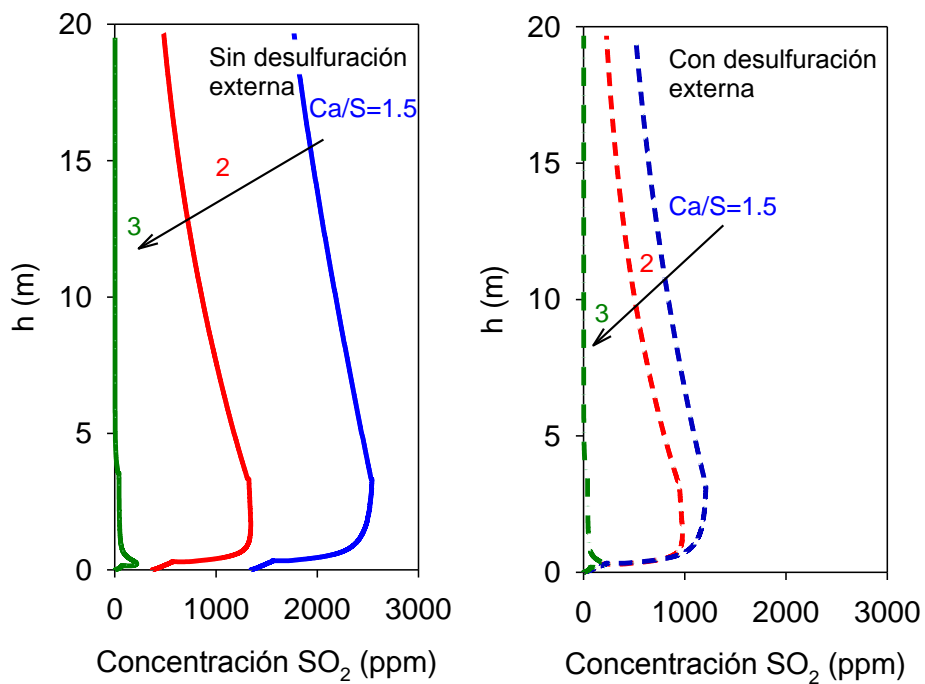


Figura 5.33. Perfiles longitudinales de concentración de SO₂ dependiendo de si se recircula o no SO₂ al reactor. T=900°C.

5.2.2.9. Efecto del tiempo medio de residencia.

Una variable característica de los LFC es el elevado tiempo de residencia de los sólidos durante el proceso. Como se ha comentado en el Capítulo 4, el tiempo medio de residencia de los sólidos en instalaciones industriales de lecho fluidizado oscila entre 10 y 15 horas (Lyngfelt y Leckner, 1992; Lyngfelt y cols., 1993; Mattisson, 1998). En trabajos previos (Abanades y cols., 2000; García-Labiano y cols., 2011) y en la simulación realizada en este trabajo, se ha demostrado que la actividad residual de los sorbentes tras el taponamiento de los poros puede ser significativa. Por lo tanto, 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. Además, la cantidad de azufre presente en el combustible tendrá un papel importante, ya que cuanto mayor es el contenido en azufre mayor es la cantidad de sorbente necesaria a introducir en el sistema para mantener una relación molar Ca/S constante y por tanto menores tiempos medios de residencia se alcanzarán, tal y como se ha mostrado en la Tabla 5.4 de la comparación entre lignito y antracita.

En este trabajo, para analizar el grado de influencia del tiempo de residencia del sorbente sobre la capacidad de sulfatación de las calizas, o lo que es lo mismo sobre la retención de SO_2 , se varió la cantidad de sólido inerte (arena) alimentada al reactor para modificar los tiempos de residencia entre 2.5 y 15 horas. El análisis se ha realizado con dos tamaños diferentes de partícula, 0.15 y 0.4 mm.

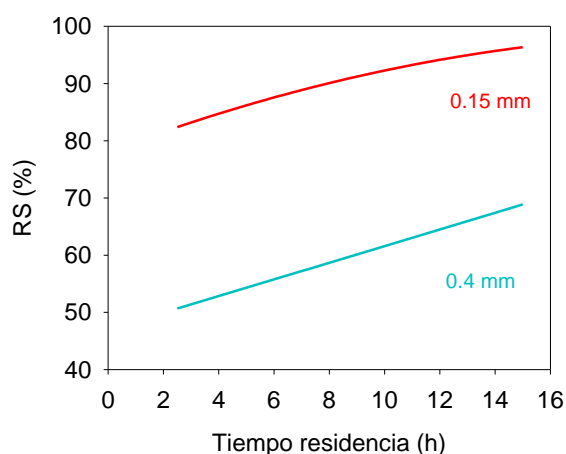


Figura 5.34. Efecto del tiempo de residencia sobre la retención de SO_2 para dos tamaños de partícula de sorbente cálcico diferentes. Antracita. $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Ca/S}=2$.

Como se observa en la Figura 5.34, para ambos tamaños de partícula, se obtuvieron mayores retenciones de SO₂ cuanto mayor era el tiempo de residencia de los sólidos ya que se produce un aumento del tiempo de contacto entre las partículas de sorbente y el SO₂ generado en la combustión del carbón. Esto corrobora la importancia de la actividad residual de los sorbentes en los LFC observada anteriormente para alcanzar altas retenciones de SO₂. Así, para los tamaños de partícula típicos utilizados en este tipo de combustores (≈ 0.15 mm) la retención de SO₂ llega a incrementarse en aproximadamente 10 puntos cuando se varía el tiempo medio de residencia entre 2.5 y 10 horas, alcanzando valores próximos al 95% con tiempos medios de residencia de 10 horas y con una relación Ca/S igual a 2.

5.2.3. Comparación con la planta experimental LF.

A lo largo de este capítulo, se ha observado como para relaciones molares Ca/S superiores a 2.5 se pueden obtener elevadas retenciones de SO₂ en LFC siempre y cuando se utilicen sorbentes cálcicos con características apropiadas (reactividad, tamaño de partícula...).

En la actualidad, todavía no se dispone de la suficiente información experimental referente a grandes plantas de LFC como para validar el modelo desarrollado en este trabajo. No obstante, debido a que las dimensiones del LFC simulado son muy similares a las de la planta de LFC del Bierzo (CIUDEN) (Lupion y cols., 2013a) y que la antracita utilizada en su caso presenta una composición química similar a la empleada en este trabajo (Tabla 5.5), se ha realizado una comparación de nuestros resultados con sus datos experimentales.

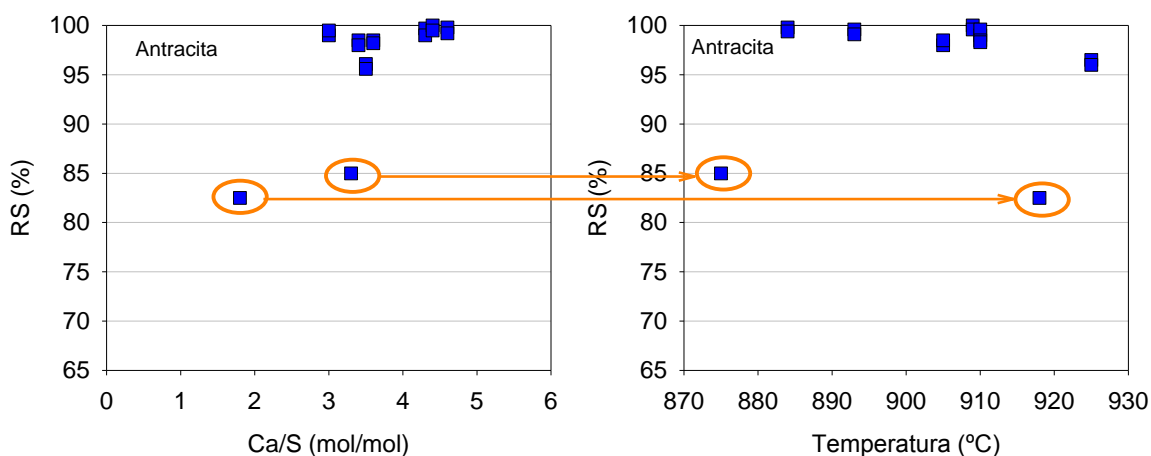
En la Figura 5.35 se muestran los resultados de retención de azufre obtenidos en la planta de oxidación de LFC de CIUDEN. Como se puede observar, para relaciones molares Ca/S mayores de 3 se logran retenciones de SO₂ muy elevadas ($\approx 99\%$), siendo estos resultados muy similares a los predichos por el modelo propuesto. De igual manera, el óptimo de temperatura con respecto a la retención de SO₂ encontrado durante su experimentación estuvo entre 880 y 910 °C, valores también muy próximos a los presentados en el Capítulo 2 y a los publicados en otros trabajos previos (de Diego y cols., 2011; García-Labiano y cols., 2011) 900-925 °C.

Tabla 5.5. Composición de la antracita utilizada en la planta de LFC de CIUDEN.

Análisis inmediato	(%)*
Humedad	4.95
Cenizas	34.14
Volátiles	11.51
Análisis elemental	(%)**
C	88.56
H	2.96
N	1.19
S	1.49
O	5.80

* a.r: Composición como recibida

** d.a.f: Composición libre de humedad y cenizas


Figura 5.35. Datos de la retención de SO_2 de la planta de LFC de 30 MW_t de CIUDEN. 3rd Oxyfuel Combustion Conference (Ramos y cols., 2013).

Por otra parte, puesto que no se disponían de valores reales de una planta de LFC en un amplio rango de condiciones de operación como para comparar directamente con los valores predichos por el modelo, se consideró que en los LFC, el comportamiento de la suma de la zona densa y *splash* puede asemejarse al de un lecho fluidizado burbujeante. Por ello, se realizaron a modo de comparación, simulaciones para tiempos de residencia de los sólidos de 2.5 h, similares a los obtenidos en la planta piloto de LFB descrita en el Capítulo 4.

Como se observa en la Figura 5.36 a pesar de las diferencias evidentes que existen entre los LFC y los LFB, los valores predichos por el modelo fueron muy similares a los resultados obtenidos durante la operación en la planta de LFB en continuo.

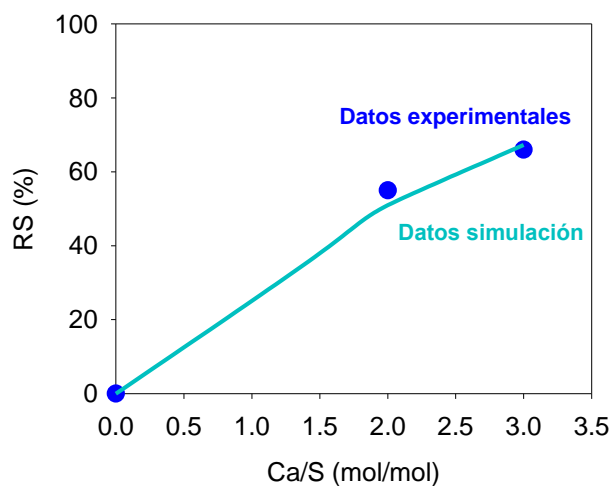


Figura 5.36. Comparación de los resultados experimentales obtenidos en planta piloto de LFB con los resultados obtenidos de la simulación para un el mismo tiempo de residencia.

En definitiva, se ha adaptado un modelo de combustión de carbón de LFC previamente desarrollado al caso específico del proceso de oxidación, para lo cual ha sido necesario incluir cambios en la configuración del mismo para tener en cuenta el gas recirculado típico del proceso de oxidación, así como en el modelo de sulfatación a nivel de partícula, para lo cual se ha utilizado un modelo desarrollado específicamente para incorporarlo de forma sencilla en el modelo global del combustor junto con los parámetros cinéticos determinados en este trabajo. Dicho modelo se considera una herramienta útil de cara a optimizar el proceso de retención de SO_2 en condiciones de oxidación en reactores de lecho fluidizado circulante mediante la utilización de sorbentes cálcicos.

Capítulo 6

Resumen y Conclusiones



6. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

6.1. *Resumen.*

La emisión de gases de efecto invernadero provenientes de la combustión de combustibles fósiles para la obtención de energía, especialmente CO₂, es uno de los principales problemas medioambientales al que actualmente tiene que hacer frente la comunidad internacional. Entre las opciones posibles y necesarias para mitigar estas emisiones a corto-medio plazo se encuentran las tecnologías de captura y posterior almacenamiento de CO₂ (CAC). Dependiendo del momento donde se produce la etapa de concentración de CO₂ las CAC se clasifican en tres grupos: Post-combustión, Pre-combustión y Oxidación, siendo esta última tecnología a la que hace referencia este trabajo.

La oxidación consiste en quemar el combustible, en este caso carbón, utilizando una mezcla de oxígeno puro y gas recirculado (principalmente compuesto por CO₂ y vapor de H₂O) proveniente de la salida del combustor. De esta manera, al no introducir aire al combustor se elimina la presencia de N₂ en la corriente de salida, obteniendo finalmente una corriente altamente concentrada en CO₂ y lista para su posterior transporte y confinamiento.

Durante la oxidación del carbón, además de la generación de CO₂, también hay que tener en cuenta la formación de otros gases contaminantes, tales como el SO₂ y NO_x, que si son emitidos a la atmósfera son causantes de la formación de lluvia ácida y en los procesos de CAC originan serios problemas de operación como consecuencia de su contribución a la corrosión de los materiales de la instalación y durante la etapa de presurización y bombeo en las líneas de transporte.

En las centrales térmicas, los dos tipos de calderas en donde se puede llevar a cabo el proceso de la oxidación de carbón son las calderas de carbón pulverizado y de lecho fluidizado circulante. Actualmente, las que se encuentran en un mayor estado de madurez son las calderas de carbón pulverizado, aunque en los últimos años las calderas de lecho fluidizado han comenzado a ser una buena alternativa ya que, entre otras muchas ventajas, permiten alimentar sorbentes cálcicos directamente al lecho para

llevar a cabo in situ el proceso de retención del SO₂ generado durante la combustión del carbón, siendo este tema el principal objeto de estudio en este trabajo.

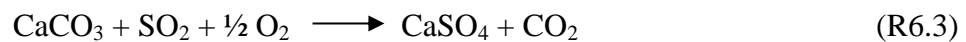
La reacción de sulfatación de los sorbentes cálcicos es una reacción sólido-gas entre el sorbente cálcico, CaCO₃ o CaO (reactante sólido) y el SO₂ y O₂ (reactante gas) para formar un compuesto sólido y estable, CaSO₄. De acuerdo con el equilibrio termodinámico de la reacción (R6.1) y según las condiciones de operación existentes en la caldera, en concreto la presión parcial de CO₂ y la temperatura, el sorbente cálcico puede reaccionar con el SO₂ como CaO (en condiciones calcinantes, R6.2) cuando la presión parcial de CO₂ en el sistema es más baja que la presión de equilibrio del CaCO₃ o como CaCO₃ (en condiciones no calcinantes, R6.3) cuando la presión parcial de CO₂ en el sistema es más alta que la presión de equilibrio del CaCO₃.



En las calderas de combustión convencional con aire las condiciones de operación son siempre calcinantes, ≈ 850 °C y 15% de CO₂, por lo que tiene lugar la sulfatación del sorbente calcinado:



Sin embargo, en condiciones de oxidación, la presión parcial de CO₂ en la caldera es mayor que en la combustión con aire, pudiendo existir condiciones calcinantes o no calcinantes. En condiciones no calcinantes tendrá lugar la sulfatación directa del sorbente:



Durante el desarrollo del proyecto se han llevado a cabo casi de manera simultánea la realización de dos tesis doctorales. La primera de ellas tuvo como objetivo principal el determinar la temperatura óptima de operación de los lechos fluidizados, operando en condiciones de oxidación para maximizar la retención del SO₂ (Rufas, 2013).

El objetivo principal de esta tesis es, una vez definida la temperatura óptima del combustor (condiciones calcinantes), analizar el efecto de las principales variables de operación (relación O₂/CO₂ alimentada, tipo de carbón, tipo de sorbente y su tamaño de

partícula, etc.) de los reactores de LF operando en condiciones de oxicomustión, para maximizar la retención del SO_2 generado en la combustión de diferentes carbones mediante la adición de sorbentes cálcicos. Además, se analizó en detalle el efecto de la recirculación de los gases de combustión, típica de estos procesos, sobre las emisiones de gases contaminantes (SO_2 , NO_x , Hg) a la salida del combustor.

Para ello, se han seleccionado cuatro sorbentes cálcicos, **tres calizas** (Granicarb, Brecal y Horcallana) con un elevado contenido en CaCO_3 (> 90% peso) y **una dolomía** (Sierra de Arcos) con un contenido similar de MgCO_3 y CaCO_3 , a los que se les ha realizado una **caracterización físico-química y estructural** mediante diversas técnicas instrumentales como la porosimetría de Hg para determinar su porosidad, la fisisorción de N_2 para la determinación de su 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 despreciable. Sin embargo, cuando se encontraban calcinados, los cuatro sorbentes desarrollaban una estructura mesoporosa con una distribución de poros unimodal, aumentando notablemente su porosidad.

Posteriormente, se analizó la **reactividad y capacidad de sulfatación de los sorbentes cálcicos** mediante **análisis termogravimétrico (ATG)** y en una instalación de lecho **fluidizado (LF) discontinuo**. En ATG se realizó un estudio de la etapa de calcinación mediante rampas de calentamiento a diferentes concentraciones de CO_2 . Estas pruebas experimentales permitieron conocer la existencia de una zona cercana a la curva de equilibrio termodinámico de la reacción de descomposición del CaCO_3 en la cual, aunque correspondía con condiciones de operación calcinantes, la velocidad de sulfatación era más rápida que la velocidad de calcinación y por tanto el sorbente tenía un comportamiento semejante a operar bajo condiciones no calcinantes. Además, en LF discontinuo se estudió la influencia de las principales variables de operación, como la temperatura, la concentración de CO_2 , la concentración de SO_2 y el tamaño de partícula, sobre la reacción de sulfatación de los sorbentes. En estos experimentos se observó como la reacción de sulfatación se producía en dos etapas. La primera etapa era relativamente rápida y controlada principalmente por la difusión del gas de reacción a

través del sistema poroso de la partícula. Durante esta primera etapa, conforme se producía la reacción de sulfatación, el volumen de poros iba disminuyendo debido a que el volumen molar del CaSO_4 es mayor que el del CaO hasta que se producía el bloqueo de los poros más externos formando una capa relativamente delgada de CaSO_4 en el exterior de la partícula de conversión aproximadamente uniforme. Posteriormente, tenía lugar una segunda etapa de reacción más lenta que estaba controlada por la difusión del gas reactante a través de la capa de producto y que reaccionaba de acuerdo con el modelo de núcleo decreciente.

En LF discontinuo se observó como la conversión de sulfatación alcanzada por los sorbentes cálcicos durante la primera etapa de reacción era mayor en condiciones calcinantes que en condiciones no calcinantes debido a que las partículas calcinadas son más reactivas por presentar una mayor porosidad.

Asimismo, se apreció un comportamiento diferente de los sorbentes cálcicos con la **temperatura** dependiendo de si éstos se encontraban operando en condiciones calcinantes o no calcinantes. Para condiciones no calcinantes se observó un aumento de la conversión de sulfatación con el aumento de la temperatura para las tres calizas estudiadas. Sin embargo, el efecto de la temperatura en condiciones calcinantes era diferente. En todos los casos la conversión de sulfatación aumentó con la temperatura hasta alcanzar un máximo en torno a los 900 °C. Posteriormente, a mayores temperaturas esta capacidad de sulfatación se mantuvo prácticamente constante con las calizas “Brecal” y “Horcallana”, mientras que disminuyó con la caliza “Granicarb”. Por otro lado, la dolomía no presentó un efecto tan marcado con la temperatura, alcanzando en todos los casos conversiones de sulfatación superiores a las calizas debido a la mayor porosidad por unidad de calcio que le confiere a la partícula la calcinación del MgCO_3 .

En el análisis del efecto de la **concentración de CO_2** en el gas de reacción sobre el proceso de sulfatación de los sorbentes cálcicos se observó que el principal efecto que produce el aumento de la concentración de CO_2 es el desplazamiento de la temperatura de descomposición del CaCO_3 a mayores valores. Ahora bien, una vez definidas las condiciones calcinantes o no calcinantes, la concentración de CO_2 en el gas de reacción no afectaba al proceso de sulfatación.

Como se esperaba, la velocidad de reacción y la conversión de sulfatación alcanzada por los sorbentes aumentaron con el aumento de la **concentración de SO₂**, tanto en condiciones calcinantes como no calcinantes. Asimismo, la tendencia general en ambos casos ha sido que, para un determinado tiempo de reacción, la conversión de sulfatación alcanzada por los sorbentes era mayor cuanto menor era el **tamaño de partícula** del sorbente. Una desviación de este comportamiento general se ha observado con la caliza “Brecal”. En este caso la conversión de sulfatación era independiente del tamaño de partícula en la primera etapa de reacción mientras que su comportamiento se asemejaba al resto de los sorbentes durante la segunda etapa. Esta diferencia en el comportamiento de la caliza “Brecal” fue debida a que esta caliza desarrolla micro y macro fracturas durante su calcinación.

Una vez realizada la caracterización de los sorbentes cálcicos, se ha elaborado un modelo **cinético a nivel de partícula de la reacción de sulfatación** y se ha aplicado a dos de las calizas, “Granicarb” y “Horcallana” a partir de los resultados obtenidos en lecho fluidizado discontinuo y termobalanza para condiciones calcinantes, ya que como se había determinado previamente estas condiciones eran las más favorables para llevar a cabo el proceso de retención de SO₂ con calizas. El modelo de sulfatación desarrollado consta de dos etapas de reacción. Una primera etapa donde la velocidad de reacción es rápida y está controlada por la difusión de SO₂ y O₂ a través del sistema poroso de la partícula hasta que se forma una capa de producto, CaSO₄, de pequeño espesor y conversión uniforme debido al bloqueo de los poros más externos de la partícula. A partir de ahí comienza la segunda etapa de reacción caracterizada por ser más lenta y por estar controlada por la difusión a través de la capa de producto, CaSO₄, formada alrededor de la partícula y que reacciona siguiendo el modelo de núcleo decreciente.

Debido a que la experimentación en LF discontinuo permite simular con más realismo el comportamiento del sorbente durante los primeros instantes de reacción en un combustor de LF, esta instalación se utilizó para obtener los parámetros cinéticos correspondientes a la primera etapa de reacción. Por otra parte, puesto que los resultados obtenidos en experimentos de larga duración tanto en LF discontinuo como en ATG fueron muy parecidos, para determinar los parámetros cinéticos de la segunda

etapa se utilizó la termobalanza como instalación experimental, debido a la mayor simplicidad de esta técnica para realizar los experimentos con largos tiempos de operación.

Con respecto a la experimentación en la planta en continuo de lecho fluidizado burbujeante (LFB) operando en condiciones de oxidación, se ha completado el estudio del proceso de retención de SO_2 partiendo de los resultados obtenidos previamente en otra tesis doctoral (Rufas, 2013). En dicha tesis se determinó que el óptimo de temperatura con respecto a la retención de SO_2 en condiciones de oxidación se encontraba en torno a los 900-925 °C, la cual corresponde a condiciones calcinantes para el sorbente aún en presencia de elevadas concentraciones de CO_2 como las existentes en el proceso de oxidación. Por tanto, en este trabajo, partiendo de este óptimo de temperatura se analizó el efecto de otras variables de operación como la concentración de oxígeno alimentado a la caldera, el tipo de carbón (antracita, lignito y carbón bituminoso), la reactividad y el tamaño de partícula del sorbente cálcico y el efecto de la recirculación de los gases de combustión (SO_2 , NO y vapor de H_2O) sobre el proceso de retención de SO_2 así como también su influencia sobre otros gases contaminantes como NO_x y Hg. Con fines comparativos algunos de estos experimentos se llevaron a cabo tanto en condiciones calcinantes (925 °C) como no calcinantes (850 °C).

A continuación se exponen de forma resumida el efecto de las principales variables estudiadas en la planta de LFB en continuo:

- **Relación O_2/CO_2 alimentada a la caldera.** Se observó que la concentración de oxígeno suministrado apenas influía en los valores de retención de SO_2 alcanzados. En cuanto a la generación de NO_x , en este caso, un incremento de la concentración de oxígeno en la alimentación produjo un aumento de las concentraciones de NO y N_2O a la salida del combustor, debido a la mayor cantidad de carbón alimentado a la caldera. Sin embargo, comparando las cantidades de NO y N_2O emitidas por unidad de energía generada se observó que ambas disminuyeron con el aumento de la concentración de O_2 . Respecto a las emisiones de Hg, se observó que un aumento de la concentración de O_2

alimentada al combustor produjo un ligero incremento del mercurio en la fase sólida como consecuencia del aumento de la cantidad de carbón y sorbente alimentados y un descenso de la concentración de mercurio gas (Hg^0 y Hg^{2+}).

- **Tamaño de partícula de sorbente.** Al igual que en los experimentos realizados en ATG y en LF discontinuo, una disminución del tamaño de partícula del sorbente produjo un aumento de la retención de SO_2 para los sorbentes estudiados. Asimismo se observó que, tanto para la caliza “Granicarb” como para la dolomía “Sierra de Arcos”, el tamaño de partícula del sorbente apenas influía sobre las emisiones de NO y N_2O .
- **Tipo de carbón.** Se observó que las retenciones de SO_2 alcanzadas durante la oxidación del lignito, definidas en porcentaje, fueron mayores que las alcanzadas con la antracita y éstas a su vez mayores que las conseguidas con el carbón bituminoso. Este orden fue directamente proporcional al contenido en azufre del carbón. En cuanto a las emisiones de NO_x , se observó que éstas eran mayores conforme mayor era el contenido en nitrógeno del carbón utilizado. Con los tres carbones empleados las emisiones de N_2O disminuyeron al aumentar la temperatura de operación, mientras que las emisiones de NO dependieron del tipo de carbón utilizado. Para el carbón bituminoso y la antracita, aumentaron al aumentar la temperatura de operación hasta llegar a un valor de 900 °C a partir del cual dichas emisiones de NO permanecieron prácticamente constantes. Sin embargo, con el lignito las emisiones de NO fueron prácticamente independientes de la temperatura empleada. Además, se encontró que la mayoría del **mercurio** desprendido del carbón durante el proceso de oxidación se encontraba asociado a los sólidos, ya que el CaSO_4 forma centros activos que favorecen su fijación.
- **Recirculación de SO_2 .** Se observó que la recirculación de SO_2 en el combustor produjo un aumento en la concentración de este gas en la caldera y, por tanto, un aumento en la velocidad de la reacción de sulfatación y en las retenciones de SO_2 alcanzadas. En lo referente a los NO_x y CO se observó un efecto diferente en condiciones calcinantes (925 °C) y no calcinantes (850 °C). A 850 °C después

de la inyección de SO_2 se produjo una reducción de la concentración de NO y un aumento en la concentración de CO a la salida del reactor. Sin embargo, a 925°C , la reducción de NO fue pequeña y el aumento de CO prácticamente despreciable. La recirculación de SO_2 no afectó la emisión de N_2O a ninguna de las dos temperaturas. Además, la recirculación de SO_2 produjo un incremento de la concentración de Hg^0 debido a que el SO_2 inhibe la oxidación del Hg^0 a Hg^{2+} en la fase homogénea.

- **Recirculación de NO .** Se observó que las emisiones de SO_2 y CO eran prácticamente independientes del NO recirculado concluyéndose que la recirculación de NO no afectaba al proceso de retención de SO_2 , independientemente de la temperatura de trabajo y del tipo de carbón utilizado. Analizando la influencia de esta recirculación sobre los NO_x , se observó que al aumentar la concentración de NO alimentada (recirculada) aumentaba la concentración de NO a la salida del reactor. Sin embargo, en todos los casos se produjo una reducción importante del NO recirculado a N_2 y N_2O , principalmente a N_2 . Además, se observó que la recirculación de NO apenas influyó en la distribución de las distintas especies de Hg .
- **Recirculación de vapor de H_2O .** Para realizar el estudio de la influencia de la recirculación de vapor de H_2O se sustituyó un 15% del CO_2 alimentado por un 15 % (en volumen) de vapor de agua quedando una composición de la corriente de gases alimentada al reactor compuesta por un 35% O_2 , 50% CO_2 y 15% vapor de agua. Se observó como la alimentación de vapor de H_2O apenas afectaba a las emisiones de SO_2 y por lo tanto a la capacidad de sulfatación del sorbente con ninguno de los carbones utilizados. Asimismo, tampoco afectó a las concentraciones de CO y N_2O . Por el contrario, la inyección del vapor de H_2O produjo un descenso importante en la concentración de NO trabajando con los tres carbones (antracita, lignito y carbón bituminoso) tanto para condiciones calcinantes, 925°C , como para no calcinantes, 850°C . En base a estos resultados se concluyó que la opción de utilizar una recirculación húmeda favorece la disminución de la concentración de NO a la salida de la caldera. En cuanto a las

emisiones de Hg, la recirculación del vapor de H₂O apenas influyó en la distribución de las distintas especies de Hg.

- **Recirculación conjunta de varios gases además del CO₂.** En la Recirculación conjunta de **vapor de H₂O y NO** se observó la misma disminución en la concentración de los gases contaminantes que cuando se realizó la recirculación de cada gas por separado. Por tanto, se pudo concluir que el vapor de H₂O sólo influía de forma apreciable durante la etapa de formación del NO. Ahora bien, una vez que este ya se había formado, la contribución del vapor de H₂O para reducir las emisiones de NO recirculado era prácticamente despreciable. De igual manera sucedió al simular otras **mezclas diferentes de NO/SO₂/H₂O_v**. Por tanto, se concluyó que el efecto global de las distintas mezclas sobre las emisiones de los gases contaminantes era muy similar a la influencia que ejercían dichos gases cuando se alimentaban por separado, no existiendo efectos sinérgicos entre ellos.

Finalmente con el objetivo de evaluar la retención de SO₂ mediante la adición de sorbentes cálcicos para diferentes condiciones de operación en un combustor a escala semi-industrial, se modificó un **modelo de LFC** de combustión convencional con aire, previamente desarrollado por el grupo de investigación, para adaptarlo a las condiciones de operación típicas de los **procesos de oxidación** además de incorporar el modelo cinético de sulfatación de calizas desarrollado en este trabajo.

Inicialmente se realizó la simulación del **caso base** (condiciones calcinantes) en cuyo análisis cabe destacar que se obtuvieron valores de retención de SO₂ elevados, **cercanos al 95%** con una relación molar Ca/S =2. Posteriormente se analizó, tomando como referencia este caso base, el efecto de las siguientes variables de operación:

- **Temperatura.** Se realizaron simulaciones en un intervalo de temperatura comprendido entre los 850 y 950 °C, observándose resultados cualitativamente similares a los obtenidos operando en la planta en continuo de LFB, es decir, los valores de conversión de sulfatación alcanzadas fueron mayores en condiciones calcinantes que en no calcinantes. Así se determinó una temperatura mínima de operación con respecto a la retención de SO₂ en torno a los 900 °C para lograr elevadas retenciones de SO₂.

- **Tipo de sorbente** (Reactividad). Se realizaron simulaciones analizándose sorbentes cálcicos con diferente reactividad. Para ello, se variaron los parámetros cinéticos de la reacción de sulfatación determinados con el modelo de sulfatación a nivel de partícula desarrollado en este trabajo. Como cabía esperar, se encontró que cuanto más reactivos eran los sorbentes cálcicos mayores valores de retención de SO_2 se alcanzaban. Cabe destacar la importancia que tenía sobre las retenciones de SO_2 alcanzadas el coeficiente de difusión de gas a través de la capa de producto formada, es decir, la importancia de la segunda etapa de reacción o actividad residual del sorbente en procesos de larga duración como los existentes en los combustores de LFC.
- **Relación molar Ca/S**. Se simularon distintas relaciones molares Ca/S alimentadas al reactor. Como era de esperar, cuanto mayor era la relación Ca/S introducida al sistema mayores retenciones de SO_2 se obtenían. Con un tamaño de partícula de 0.15 mm se obtuvieron retenciones de SO_2 próximas al 95% con una relación molar $\text{Ca/S} = 2$.
- **Tamaño de partícula del sorbente**. Al igual que lo observado durante los experimentos realizados en las distintas instalaciones experimentales, se alcanzaron mayores valores de retención de SO_2 cuanto menor era el tamaño de partícula del sorbente simulado, debido a su mayor capacidad de sulfatación.
- **Concentración de O_2** alimentada al combustor. En este apartado se realizaron simulaciones con diferentes concentraciones de O_2 a la entrada del reactor comprendidas entre el 25-35%. El modelo predijo que un aumento de la concentración de oxígeno produce un ligero aumento de la retención de SO_2 , aunque hay que tener en cuenta que también se produce un aumento de la potencia de la planta (MW_t).
- **Tipo de carbón** (antracita, lignito y carbón bituminoso). En la simulación se obtuvieron mayores valores de retención de SO_2 cuanto mayor era el contenido en azufre del carbón, debido a la mayor velocidad de reacción derivada de la mayor concentración de SO_2 . Sin embargo, a pesar de esta mayor velocidad de

sulfatación, también fueron mayores las concentraciones de SO_2 a la salida del combustor.

- **Limpieza de gases antes de su recirculación.** La instalación de un sistema de desulfuración de gases en la corriente de recirculación produjo una disminución en la retención de SO_2 alcanzada debido a la menor concentración de SO_2 existente en el interior del combustor.
- **Tiempo de residencia de los sólidos.** El tiempo de residencia del sorbente cálcico en el combustor de un LFC es normalmente elevado (≈ 10 -15 horas) y depende de la cantidad de sorbente e inerte alimentada al combustor. Por ello, se simuló el efecto del tiempo de residencia de los sólidos en el combustor variando la relación arena/sorbente, observándose un importante aumento de la retención de SO_2 al aumentar el tiempo de residencia del sorbente en el mismo.

6.2. Conclusiones.

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

De la caracterización de sorbentes cálcicos:

- Los cuatro sorbentes cálcicos estudiados, tres calizas y una dolomía, tienen marcadas diferencias en sus propiedades físico-químicas y morfológicas, 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 dolomía que en las calizas.
- Las conversiones de sulfatación obtenidas con las calizas en condiciones calcinantes son siempre mayores que las obtenidas en condiciones no calcinantes debido a que la mayor porosidad del sorbente calcinado mejora el acceso del SO_2 y O_2 al interior de la partícula. Sin embargo, en el caso de la dolomía las conversiones de sulfatación han sido similares en ambas condiciones, debido a que la calcinación del MgCO_3 aumenta la porosidad de este sorbente incluso en condiciones no calcinantes para el CaCO_3 .

- 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 y termina cuando el sistema poroso más externo de la partícula se bloquea por la formación de una capa de CaSO_4 . La segunda etapa es más lenta que la primera debido a la influencia de la difusión del gas reactante a través de la capa de producto de CaSO_4 formada alrededor de la partícula.
- Durante la sulfatación directa del sorbente, la velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura. En la sulfatación indirecta del sorbente calcinado, 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 CaSO_4 y/o a un bloqueo más rápido de los poros.
- El único efecto que produce el aumento de la concentración de CO_2 en el proceso de sulfatación de los sorbentes es el desplazamiento del proceso de calcinación del CaCO_3 a mayores temperaturas. Una vez definidas las condiciones de operación (calcinantes o no calcinantes), la concentración de CO_2 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 SO_2 .

Del estudio cinético:

- La sulfatación del sorbente en condiciones calcinantes se produce en dos etapas.
- La primera etapa de reacción está controlada principalmente por la difusión del gas reactivo a través del sistema poroso de la partícula hasta formar una capa de producto de espesor “e” de conversión uniforme en la parte externa de la partícula.
- En las calizas, un aumento en la temperatura de reacción produce una disminución en el espesor de la capa de producto formada, mientras que un

aumento de la concentración de SO_2 produce un incremento de dicho espesor. Sin embargo, una variación en el tamaño de partícula de la caliza no produce ningún cambio significativo en el espesor de la capa de sulfato formada.

- La segunda etapa de reacción comienza cuando se produce el bloqueo de los poros más externos de la partícula debido a la formación del CaSO_4 , cuyo volumen molar es mayor que el volumen molar del CaO . Esta etapa se encuentra controlada por la difusión del gas reactante a través de la capa de producto siguiendo el modelo de núcleo decreciente (MND).
- El valor del coeficiente de difusión determinado de la primera y segunda etapa de reacción, D_0 y D_s , disminuyen ligeramente con el aumento de la temperatura de operación.
- El modelo de sulfatación a nivel de partícula desarrollado permite predecir en función del tiempo la curva de conversión de sulfatación completa de los sorbentes en dos etapas y es de fácil integración en un modelo global de LFC.

De la operación en continuo en LFB:

- La **relación O_2/CO_2** alimentada a la caldera tiene poca influencia sobre los valores de retención de SO_2 alcanzados. Por el contrario, un incremento de la concentración de oxígeno en la alimentación produce un aumento de las concentraciones de NO y N_2O en los gases de salida de la caldera, debido a la mayor cantidad de carbón alimentado. Sin embargo, estas concentraciones disminuyen con la concentración de O_2 alimentada cuando se calculan por unidad de energía generada.
- Una disminución del **tamaño de partícula** del sorbente cálcico produce un aumento de la retención de SO_2 y no afecta a la generación de NO_x .
- Analizando el efecto del **tipo de carbón**, se observó que las retenciones de SO_2 alcanzadas durante la oxicomustión del lignito son mayores que las alcanzadas usando la antracita y éstas a su vez mayores que las conseguidas usando el

carbón bituminoso. Este orden en las retenciones de SO_2 obtenidas es directamente proporcional al contenido en azufre del carbón.

- Las **concentraciones de NO_x** emitidas son mayores cuanto mayor es el contenido en nitrógeno del carbón. Con los tres carbones se observó un aumento del NO con la temperatura hasta los 900 °C aproximadamente para posteriormente alcanzar un valor constante. Las emisiones de N_2O disminuyeron con la temperatura. En ninguno de los experimentos se observaron emisiones de NO_2 .
- La **recirculación de SO_2** , típica de los procesos de oxidación, aumenta la retención de SO_2 y por tanto la utilización del sorbente cálcico debido a la mayor concentración de SO_2 presente en el interior del combustor.
- El efecto de la **recirculación de SO_2** sobre las emisiones de NO_x y CO es diferente para condiciones calcinantes y no calcinantes. En condiciones no calcinantes (850 °C) se produce una reducción de la concentración de NO y un aumento en la concentración de CO a la salida del reactor. Sin embargo, en condiciones calcinantes (925 °C), la reducción de NO es menor y el aumento de CO despreciable. Además, la recirculación de SO_2 no afecta a la emisión de N_2O a ambas temperaturas.
- La **recirculación de NO** apenas influye en las emisiones de CO y SO_2 por lo que se puede concluir que la recirculación de NO no afecta al proceso de retención de SO_2 . Sin embargo, esta recirculación aumenta la concentración de NO a la salida del reactor aunque en todos los casos se produce una reducción importante del NO recirculado a N_2 y N_2O , principalmente a N_2 .
- La **recirculación de vapor de H_2O** apenas afecta a las emisiones de SO_2 y por lo tanto, a la capacidad de sulfatación del sorbente con ninguno de los carbones utilizados. Sin embargo, tras la inyección del vapor de H_2O se produce una importante disminución en la concentración de NO.

- Un efecto muy similar a la recirculación de vapor de H₂O tiene el contenido en **humedad del carbón**. Así, para un carbón determinado un aumento de su humedad produce una disminución en la generación de NO_x.
- La **recirculación conjunta de vapor de H₂O y NO** no aumenta la reducción del NO recirculado respecto a la recirculación de NO sin H₂O por lo que se puede concluir que el vapor de agua sólo influye de forma apreciable durante la etapa de formación de NO pero, una vez que éste ya se ha formado, la contribución del vapor de H₂O para reducir las emisiones de NO es muy pequeña.
- El efecto global de recircular distintas mezclas de gases **NO/SO₂/H₂O_v** sobre las emisiones de los gases contaminantes es muy similar a la influencia que ejercen dichos gases cuando se recirculan por separado, no existiendo efectos sinérgicos entre ellos.
- La mayoría del **mercurio** generado en el proceso de oxidación de carbones se encuentra asociado a los sólidos presentes en el lecho, ya que el CaSO₄ forma centros activos que favorecen la fijación del Hg. Un aumento de la **concentración de O₂** en la alimentación produce un ligero incremento del mercurio en la fase sólida y un descenso de la concentración de mercurio gas (Hg⁰ y Hg²⁺), lo cual podría estar relacionado con el hecho de suministrar una mayor cantidad de caliza al reactor al alimentar una mayor cantidad de carbón. **La recirculación de SO₂** produce un aumento de la concentración de Hg⁰ debido a que el SO₂ inhibe la oxidación del Hg⁰ a Hg²⁺ en la fase homogénea. **La recirculación de NO y la recirculación del vapor de H₂O** apenas influyen en la distribución de las distintas especies de Hg.

Del modelado y simulación de un LFC operando en condiciones de oxidación:

- La simulación realizada con el modelo de un combustor de LFC operando en condiciones de oxidación ha permitido conocer el efecto de las principales variables de operación que influyen sobre el proceso de retención de SO₂ tales como la temperatura (distinción entre condiciones calcinantes y no calcinantes),

el tiempo de residencia de los sólidos, la relación molar Ca/S, el tipo de carbón y el tipo de sorbente en cuanto a reactividad y tamaño de partícula.

- Las variables de operación que más influyen en el proceso de retención de SO₂ en un LFC en condiciones de oxidación son la temperatura, el tiempo medio de residencia de los sólidos, el tipo de carbón (especialmente su contenido en azufre), el tipo de sorbente (reactividad) y su tamaño de partícula. Por el contrario, la concentración de O₂ alimentada apenas influye en el proceso de retención de SO₂.
- En la simulación se han obtenido resultados cualitativamente similares a los observados durante la experimentación en LFB en continuo, por lo que se puede concluir que de los resultados obtenidos en la planta de LFB se pueden extraer conclusiones útiles de cara a su aplicación en un LFC.

Capítulo 7

Acrónimos y Nomenclatura

a	b	c	d	e	f	g	h	i
j	k	l	m	n	o	p	q	r
s	t	u	v	w	x	y	z	

7. ACRÓNIMOS Y NOMENCLATURA

7.1 Acrónimos

ASU	Air Separation Unit
ATG	Análisis termogravimétrico
CAC/CCS	Captura y Almacenamiento de CO ₂ / Carbon Capture and Storage
CLC	Chemical Looping Combustion
CP	Carbón Pulverizado
CPU	Cryogenic Purification Unit
ECBM	Enhanced Coal Bed Methane
EGR	Enhanced Gas Recovery
EEA	European Environmental Agency
EOR	Enhanced Oil Recovery
EPA	Environmental Protection Agency
GEI	Gas Efecto Invernadero
GLP	Gas Licuado del Petróleo
GWP	Global Warming Potential
IEA	International Energy Agency
IPCC	Intergovernmental Panel on Climatic Change
LF	Lecho Fluidizado
LFB	Lecho Fluidizado Burbujeante
LFC	Lecho Fluidizado Circulante
MDEA	Metil Di-Etanol Amina
MEA	Metil-Etanol Amina
OMS	Organización Mundial de la Salud
PSA	Pressure Swing Adsorption
RFCS	Research Fund for Coal and Steel
SEM-EDX	Microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X
SER	Sorption Enhanced Reaction
TO	Transportador de Oxígeno
UE-15	Los 15 países de la Unión Europea firmantes del Protocolo de Kyoto
VSA	Vacuum Swing Adsorption

WGS	Water Gas Shift
WGSMR	Water Gas Shift Membrane Reaction

7.2 Nomenclatura

Letras romanas

a	constante de decaimiento de la fase <i>cluster</i> (m^{-1})
A_0	área del orificio del distribuidor (m^2)
b	constante de la ecuación $f(dp)$
C_i	concentración del componente i (mol/m^3)
$C_{NO,e\ rec}$	concentración de NO recirculado (mol/m^3)
$C_{NO,s\ rec}$	concentración de NO a la salida del reactor en los experimentos con recirculación de NO (mol/m^3)
$C_{NO,s}$	concentración de NO a la salida del reactor (mol/m^3)
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)
d_b	diámetro de burbuja (m)
d_c	diámetro del ciclón (m)
d_p	diámetro de partícula (m)
D_e	difusividad efectiva del SO_2 a través del sistema poroso de la partícula (m^2/s)
D_g	coeficiente de difusión del SO_2 u O_2 (m^2/s)
D_s	coeficiente de difusión en la capa de producto (m^2/s)
D_0	coeficiente de difusión en el sistema poroso de la partícula (m^2/s)
e	espesor de la capa de producto (m)
E	energía de activación (J/mol)
$E(t)$	función de distribución de edades en el lecho de las partículas de tamaño "i" (s)
E_0	media de la distribución de energías de activación (J/mol)
$f(dp)$	función de distribución de tamaños de partícula de Rosin-Rammler
$f(E)$	función de distribución Gaussiana
F_b	flujo de carbón desvolatilizándose (g/s)
F_{R-R}	función acumulada de distribución de tamaños de partícula de Rosin-Rammler

$F_{\text{sólidos}}$	caudal másico de sólidos alimentados al lecho (g/h)
$F_{0,\text{carb}}$	caudal másico de alimentación de carbón (g/h)
F_0	caudal de alimentación de carbono o caliza (g/s)
F_1	caudal de carbono o caliza que entra del lecho auxiliar al combustor (g/s)
F_2	caudal de carbono o caliza que baja por la pared del lecho (g/s)
F_{2j}	caudal de carbono o caliza que baja por la pared del lecho en el elemento diferencial “j” (g/s)
F_3	caudal de carbono o caliza que sube por el núcleo del lecho (g/s)
$F_{3,j}$	caudal de carbono o caliza que sube por el núcleo del lecho en el elemento diferencial “j” (g/s)
F_4	caudal de carbono o caliza que sale del lecho (g/s)
F_5	caudal de carbono o caliza que entra al lecho auxiliar (g/s)
F_6	caudal de carbono o caliza que sale del ciclón (g/s)
F_7	caudal de carbono o caliza que sale del lecho auxiliar al exterior (g/s)
g	fuerza de la gravedad (m/s^2)
h	altura (m)
H_b	altura fase densa (m)
H_0	altura del reactor (m)
j_c	contenido en carbono del <i>char</i> (g/g)
k_{be}	coeficiente de intercambio burbuja-emulsión (s^{-1})
k_c	constante cinética aparente de combustión de <i>char</i> (s^{-1})
k_{c0}	constante pre-exponencial de combustión de <i>char</i> (s^{-1})
k_s	constante cinética (m/s)
k_0	factor pre-exponencial cinética de desvolatilización (s^{-1})
K	constante de decaimiento fase dispersa (m^{-1})
$K_{\text{eq C}}$	constante de equilibrio de la calcinación del CaCO_3 (Pa)
m	masa de CaCO_3 introducida en el LF discontinuo (mol)
M_i	peso molecular del compuesto “i” (g/mol)
n	orden de reacción (-)
n'	parámetro ajustable de la ecuación de Rosin-Rammler
N_i	moles del compuesto “i” (mol)
P	presión total (atm o Pa)
$P_b(t)$	función de distribución de edades de partículas de carbón desvolatilizándose

$P_{CO_2}^{eq}$	presión parcial de CO ₂ en el equilibrio de la reacción CaCO ₃ /CaO (Pa)
$P_i(r)$	función normalizada de distribución de tamaños de <i>char</i> o caliza en el la corriente F_i (m ⁻¹)
$P_0(r)$	función normalizada de distribución de tamaños de <i>char</i> o caliza en la alimentación (m ⁻¹)
Q	caudal de gas a la salida del combustor (m ³ /h)
Q_m	caudal molar de gas de fluidización (mol/h)
Q_0	caudal de gas a la entrada del combustor (m ³ /h)
r	radio de partícula genérico (m)
r_c	radio del núcleo sin reaccionar (m)
$(-r_{c,i})$	velocidad de desaparición del compuesto volátil i (mol/m ³ s)
$(r)_d$	velocidad de desaparición de SO ₂ (mol/m ³ s)
$(r)_g$	velocidad de generación de SO ₂ (mol/m ³ s)
$(-r)_s$	velocidad de reacción de sulfatación (mol/m ³ s)
r_{shrink}	velocidad de encogimiento de las partículas de <i>char</i> (mol/m ³ s)
R	constante universal de gases ideales (J/mol K)
RS	retención de SO ₂ (%)
R_0	radio inicial de partícula de sorbente (m)
Sh	número de Sherwood (-)
t	tiempo (s)
t_{chem}	tiempo genérico de la primera etapa de reacción suponiendo control de la reacción química (s)
t_{diff1}	tiempo genérico de la primera etapa de reacción suponiendo control de la difusión a través del sistema poroso de la partícula (s)
t_{diff2}	tiempo genérico de la segunda etapa de reacción suponiendo control de la difusión a través de la capa de producto (s)
t_R	tiempo de residencia de los sólidos en el lecho (h)
$t_R(r_i)$	tiempo de residencia de las partículas de tamaño “ i ” (h)
t_v	tiempo para la desvolatilización completa (s)
t_1	tiempo de inicio de la segunda etapa de reacción (s)
T	temperatura (°C o K)
T_{b3}	flujo de carbón desvolatilizándose transferido del núcleo al anillo de la zona diluida (g/s)
T_S	temperatura en la superficie de la partícula (K)
T_3	flujo de carbono transferido del núcleo al anillo de la zona diluida (g/s)

u	velocidad del gas (m/s)
u_b	velocidad de burbuja (m/s)
u_{mf}	velocidad de mínima fluidización (m/s)
u_t	velocidad terminal de una partícula libre (m/s)
u_{tf}	velocidad del gas de paso entre las burbujas (m/s)
u_{vis}	velocidad visible del gas (m/s)
V	masa de volátiles generados (g/g)
V_0	masa de volátiles iniciales (g/g)
w	peso muestra (g)
$w_{CaCO_3}^0$	peso inicial de $CaCO_3$ (g)
w_{CaO}^0	peso inicial de CaO (g)
w_{CaSO_4}	peso de $CaSO_4$ (g)
W_{bc}	peso de partículas de carbón desvolatilizándose en el núcleo (g)
W_{bl}	peso de partículas de carbón desvolatilizándose en las zonas densa y <i>splash</i> (g)
W_{bp}	peso de partículas de carbón desvolatilizándose en la pared (g)
$W_{cc,j}$	peso de carbono en el núcleo en el compartimento j (kg)
W_{cl}	peso de carbono en el lecho (kg)
W_i	peso del compuesto i (g)
W_{lecho}	peso de los sólidos del lecho (g)
W_t	peso total de sólidos (kg)
x_{cal}	fracción de caliza en el combustor (-)
$x_{c,i}$	contenido en carbono del compuesto i (-)
x_{inerte}	fracción de inertes en la muestra (-)
x_l	conversión de sulfatación en la capa de producto (-)
$x_{S,i}$	contenido de azufre en el compuesto i (-)
X_c	conversión de calcinación del $CaCO_3$ (-)
X_{lim}	conversión de sulfatación límite o máxima del sorbente (-)
X_s	conversión de sulfatación (-)
\bar{X}_s	conversión media del sorbente en el lecho (-)
X_l	conversión de sulfatación a tiempo t_1 (-)
z	altura (m)
Z	relación entre los volúmenes molares del producto y reactante sólidos (-)

Letras griegas

δ	fracción de burbuja (-)
ΔH^0	entalpía de reacción (J/mol)
$\Delta \rho_s$	diferencia de densidad entre el sólido y el gas (g/m^3)
Δr_i	intervalo de población de radio medio r_i (m)
ε	porosidad del sorbente cálcico calcinado (-)
ε_0	porosidad inicial del sorbente cálcico calcinado (-)
ε_l	porosidad del lecho (-)
ε_{mf}	porosidad de mínima fluidización (-)
ε_r	porosidad residual del sorbente cálcico calcinado (-)
ρ	densidad de sólidos en el lecho (kg/m^3)
ρ_b	densidad de sólidos en la fase densa (kg/m^3)
ρ_c	densidad media del <i>char</i> (kg/m^3)
$\rho_{d,b}$	densidad de sólidos en la fase <i>cluster</i> de la zona <i>splash</i> (kg/m^3)
ρ_{exit}	densidad sólidos a la salida del LFC (kg/m^3)
$\rho_{m,i}$	densidad molar del compuesto i (mol/m^3)
τ	tortuosidad (-)
τ_{chem}	tiempo necesario para alcanzar la conversión límite de la caliza cuando la reacción está controlada por la reacción química (s)
τ_{diff1}	tiempo para alcanzar la conversión límite de la caliza cuando la reacción está controlada por la difusión a través del sistema poroso de la partícula (s)
τ_{diff2}	tiempo para alcanzar la conversión límite de la caliza cuando la reacción está controlada por la difusión a través de la capa de producto (s)
μ	viscosidad del gas (kg/m s)
σ_E	desviación estándar en la función de distribución de energías de activación (J/mol)

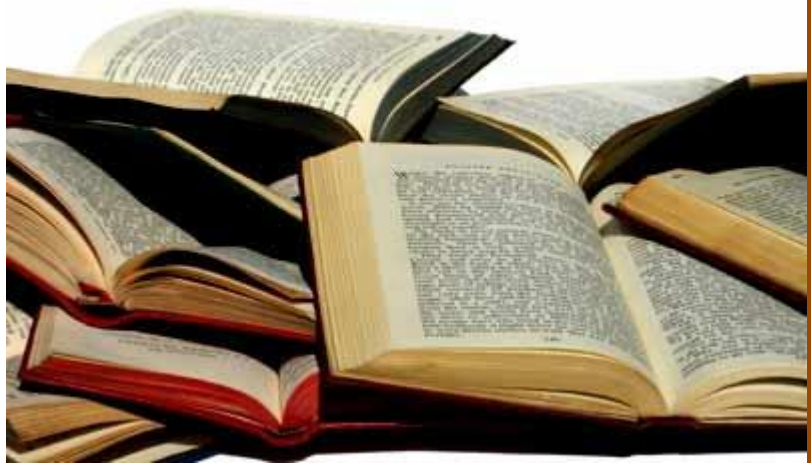
Subíndices y superíndices

b	relativo a la fase burbuja
e	relativo a la fase emulsión
i	relativo al intervalo de tamaño de partícula (carbón/sorbente)

j	compartimento j
k	relativo al número de iteraciones
t	relativo al intervalo de tiempo

Capítulo 8

Bibliografía



8. BIBLIOGRAFÍA.

- Abanades, J. C., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Adánez, J. (2000). "Residual Activity of Sorbent Particles with a Long Residence Time in a CFBC." *AICHe Journal* **46**, 1888-1893.
- Abanades, J. C., Anthony, E. J., García-Labiano, F., Jia, L. (2003). "Progress of Sulfation in Highly Sulfated Particles of Lime." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42**, 1840-1844.
- Adánez, J. and Abanades, J. C. (1991). "Minimum fluidization velocities of fluidized-bed coal-combustion solids." *Powder Technology* **67**, 113-119.
- Adánez, J., García-Labiano, F., Gayán, P. (1993a). "Sulfur retention in AFBC. Modelling and sorbent characterization methods." *Fuel Processing Technology* **36**(1-3): 73-79.
- Adánez J, Abanades J.C., Gayán, P. (1993b). "Effect of formulation of steady-state heat balance for char particles on AFBC modelling." *Fuel* **72**, 1335-1342.
- Adánez, J., García-Labiano, F., Abanades, J.C., de Diego, L.F. (1994). "Methods for characterization of sorbents used in fluidized bed boilers." *Fuel* **73**, 355-362.
- Adánez, J., de Diego, L.F., Gayán, P., Armesto, L., Cabanillas A. (1995). "A model for prediction of carbon combustion efficiency in circulating fluidised bed combustors." *Fuel* **74**, 1049-1056.
- Adánez, J., Gayán, P., García-Labiano, F. (1996a). "Comparison of Mechanistic Models for the Sulfation Reaction in a Broad Range of Particle Sizes of Sorbents." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **35**, 2190-2197.
- Adánez, J., Gayán, P., de Diego, L.F. (1996b). "Modelling and simulation of the sulphur retention in circulating fluidized bed combustors." *Chemical Engineering Science* **11**, 3077-3082.
- Adánez, J., de Diego, L.F., Gayán, P., Armesto, L., Cabanillas, A. (1996c). "Modelling of sulphur retention in circulating fluidized bed combustors." *Fuel* **75**, 262-270.
- Adánez, J., García-Labiano, F., Fierro, V. (2000). "Modelling for the high-temperature sulphation of calcium-based sorbents with cylindrical and plate-like pore geometries." *Chemical Engineering Science* **55**, 3665-3683.
- Adánez, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Abad, A., Abanades, J.C. (2001). "Determination of biomass char combustion reactivities for FBC applications by a combined method." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **40**, 4317-4323.
- Adánez, J., Abad, A., García-Labiano, J., Gayán, P., de Diego, L.F. (2012). "Progress in Chemical Looping Combustion and Reforming technologies." *Progress in Energy and Combustion Science* **38**, 215-282.

- Alvarez, I., Gutiérrez, M., Pardo, J.M., Redondo, D., Arteaga, V.M. (2013). "Experiences in commissioning and operation of CIUDEN's Technological Development Plant under oxicomustión conditions". IEAGHG OCC3 Conference. Ponferrada, Spain.
- Amand, L. E., Leckner, B., Andersson, S. (1991). "Formation of nitrous oxide in circulating fluidized-bed boilers." *Energy & Fuels* **5**, 815-823.
- Amand, L.-E., Leckner B., Dam-Johansen, K. (1993). "Influence of SO₂ on the NO/N₂O chemistry in fluidized bed combustion: 1. Full-scale experiments." *Fuel* **72**, 557-564.
- Anthony, D.B., Howard, J.B., Hottel, H.C., Meissner, H.P. "Rapid devolatilisation of pulverised coal." Proc. 15th Symposium (International) on Combustion; The Combustion Institute: Pittsburg, 1975PA, pp. 1303.
- Anthony, E. J. and Granatstein, D. L. (2001). "Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems." *Progress in Energy and Combustion Science* **27**, 215-236.
- Anthony E.J. (2013a). "Oxyfuel CFBC: status and anticipated development". *Greenhouse Gases Science and Technology* **3**, 116-123.
- Anthony E.J. (2013b). "Current state of development in Oxy-CFB Technology for coal fired Power Plants." 3rd Oxy-Fuel Combustion Conference, Ponferrada, España.
- Anthony, E.J, Johnsson, J.E, Dam-Johansen, K. (1991). "Formation and reduction of NO_x in a fluidized bed combustor." Proceedings of the 11th international conference on fluidized bed combustion. New York.p 1389-96
- Arias, B., Diego, M.E., Abanades, J.C., Lorenzo, M., Díaz, L., Martínez, D., Álvarez, J., Sánchez-Biezma, A. (2013). "Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7MWth calcium looping pilot." *International Journal Of Greenhouse Gas Control* **18**, 237-245.
- Barin, I. "Thermochemical data of pure substances." (1989). VCH, Weinheim, Germany
- Bhatia, S. K. and. Perlmutter, D. D. (1981). "The effect of pore structure on fluid-solid reactions: Application to the SO₂-lime reaction." *AIChE Journal* **27**, 226-234.
- Bhattacharya, A. and Purohit, P. (2004). "Predicting reaction rates for non-catalytic fluid-solid reactions in presence of structural changes in the solid phase." *Chemical Engineering Journal* **102**, 141-149.
- Borgwardt, R. H. (1970). "Kinetics of the Reaction of SO₂ with Calcined Limestone." *Environmental Science & Technology* **4**, 59-63.
- Bolea I., Romeo L.M., Pallarés D. (2012). "The role of external heat exchangers in oxy-fuel circulating fluidized bed". *Applied Energy* **90**, 215-223.
- Burchhardt, U., Griebe, S. (2013). "Tests and Results of Vattenfall's Oxyfuel Pilot Plant." IEAGHG OCC3 Conference, Ponferrada, Spain.

- Chadwick, A., Arts, R., Eiken, O., Williamson, P., Williams, G. (2006). "Geophysical monitoring of the CO₂ plume at Sleipner, North Sea: an outline review." En Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide, S. Lombardi, L.K. Altunina y S.E. Beaubien, Editors. Springer: Netherlands.
- Chakraborty, R.K., Howard, J.R. (1981). "Combustion of char in shallow fluidised bed combustors: Influence of some design and operation parameters." Journal of the Energy Institute **54**, 48-54.
- Chan, L. K., Sarofim, A. F., Beér, J. M. (1983). "Kinetics of the NO carbon reaction at fluidized bed combustor conditions." Combustion and Flame **52**, 37-45.
- Christman, P. G. and Edgar T. F. (1983). "Distributed pore-size model for sulfation of limestone." AIChE Journal **29**, 388-395.
- Compostilla Project. OXYCFB-300. España
<http://www.ciuden.es/index.php/es/tecnologias>.
- COP 18, Conference of the parties. (2014). www.cop18.qa
- Copin, D. (2013). "The storage dimension of the Oxy-Combustion Based on Integrated CCS Project of Laqc and Rousse." 3^{er} Oxy-Fuel Combustion Conference. Ponferrada. España.
- Coulson, J.M., Richardson, J.F., Sinnott, R.K. (1983). "Chemical Engineering." Volumen VI. Pergamon Press. Oxford.
- Czakiert, T., Bis Z., Muskala W., Nowak W. (2006). "Fuel conversion from oxy-fuel combustion in a circulating fluidized bed." Fuel Processing Technology **87**, 531-538.
- Czakiert, T., Sztekler, K., Karski, S., Markiewicz, D., Nowak W. (2010). "Oxy-fuel circulating fluidized bed combustion in a small pilot scale test ring." Fuel Processing Technology **91**, 1617-1623.
- Dam-Johansen, K. and Østergaard K. (1991). "High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone—II. An improved experimental basis for a mathematical model." Chemical Engineering Science **46**, 839-845.
- Dam-Johansen, K., Åmand L.-E., Leckner B. (1993). "Influence of SO₂ on the NO/N₂O chemistry in fluidized bed combustion: 2. Interpretation of full-scale observations based on laboratory experiments." Fuel **72**, 565-571.
- Darton, R.C, La Nauze, R.D, Davidson, J.F, Harrison, D. (1977). "Bubble growth due to coalescence in fluidised beds." Transactions of the Institution of Chemical Engineers **55**, 274-280.
- Davison, J. (2007). "Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂." Energy **32**, 1163-1176.
- de Diego, L.F. (1993). "Combustión de carbón en lecho fluidizado circulante, modelado y simulación de la eficacia de combustión." Tesis doctoral.

- de Diego, L. F., Londono C. A., Wang, X. S., Gibbs, B. M. (1996a). "Influence of operating parameters on NO_x and N₂O axial profiles in a circulating fluidized bed combustor." *Fuel* **75**, 971-978.
- de Diego, L.F., Adánez, J., Gayán, P. (1996b). "Modelling and simulation of the sulphur retention in circulating fluidized bed combustors." *Chemical Engineering Science* **51**, 3077- 3082.
- de Diego, L.F., García-Labiano, F., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J. (2002). "Modeling of the devolatilisation on nonspherical wet pine wood particles in fluidised beds." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41**, 3642-3650.
- de Diego, L.F., Abad, A., García-Labiano, F., Adánez, J., Gayán, P. (2004). "Simultaneous Calcination and Sulfidation of Calcium-Based Sorbents." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **43**, 3261-3269.
- de Diego, L. F., de las Obras-Loscertales, M., García-Labiano, F., Rufas, A., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J. (2011). "Characterization of a limestone in a batch fluidized bed reactor for sulfur retention under oxy-fuel operating conditions." *International Journal of Greenhouse Gas Control* **5**, 1190-1198.
- de Diego, L. F., Rufas, A., García-Labiano F., de las Obras-Loscertales, M., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J. (2013a). "Optimum temperature for sulphur retention in fluidised beds working under oxy-fuel combustion conditions." *Fuel* **114**, 106-113.
- de Diego, L. F., de las Obras-Loscertales, M., García-Labiano, F., Rufas, A., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J. (2013b). "Pollutant emissions in a bubbling fluidized bed combustor working in oxy-fuel operating conditions: Effect of flue gas recirculation." *Applied Energy* **102**, 860-867.
- de las Obras-Loscertales, M, de Diego, L.F., García-Labiano, F., Rufas, A., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J. (2013). "Modelling of limestone sulfation for typical oxy-fuel fluidized bed combustion conditions". *Energy & fuels* **27**, 2266-2274
- de las Obras-Loscertales, M., de Diego, L. F., García-Labiano F., Rufas A., Abad A., Gayán P., Adánez J. (2014). "Sulfur retention in an oxy-fuel bubbling fluidized bed combustor: Effect of coal rank, type of sorbent and O₂/CO₂ ratio." *Fuel* **137**, 384-392.
- Dennis, J. S. and Hayhurst, A. N. (1986). "A simplified analytical model for the rate of reaction of SO₂ with limestone particles." *Chemical Engineering Science* **41**, 25-36.
- Dryer, F.L., Glassman, I. "High temperature oxidation of CO and CH₄." 14th Symposium (International) on Combustion; The Combustion Institute: Pittsburg, PA, **1973**, pp. 987.
- Duan L., Zhao C., Zhou W., Qu C., Chen X. (2011a). "Effects of operation parameters on NO emission in a oxy-fired CFB combustor." *Fuel Processing Technology* **92**, 379-384.
- Duan L., Zhao C., Zhou W., Qu C., Chen X. (2011b). "O₂/CO₂ coal combustion characteristics in a 50 kWth circulating fluidized bed." *International Journal of Greenhouse Gas Control* **5**, 770-776

- EEA, European Environment Agency, (2013). Technical report: European Union emission inventory report 1990–2011 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP). No 10/2013.
- EEA, European Environment Agency, <http://www.eea.europa.eu/es/>, 2014.
- EPA, Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/espanol/>, 2014.
- European Commission. Climate Action.
http://ec.europa.eu/clima/policies/2030/index_en.htm, 2014.
- Fang, H., Haibin, L., Zengli, Z. (2009). "Advancements in development of chemical looping combustion: a review." International Journal of Chemical Engineering. doi:10.1155/2009/710515.
- Font, O., Córdoba, P., Leiva, C., Romeo, L.M, Bolea, I, Guedea, I., Moreno, N., Querol, X., Fernández, C., Díez, L.I. (2012). "Fate and abatement of mercury and other trace elements in a coal fluidised bed oxy combustion pilot plant." Fuel **95**, 272-281.
- Fuertes, A. B., Velasco, G., Fernandez, M.J., Alvarez, T. (1994a). "Analysis of the direct sulfation of calcium carbonate." Thermochemica Acta **242**, 161-172.
- Fuertes, A. B., Velasco, G., Fuente, E., Alvarez T. (1994b). "Study of the direct sulfation of limestone particles at high CO₂ partial pressures." Fuel Processing Technology **38**, 181-192.
- Fuertes, A.B., Velasco, G., Álvarez, T., Fernández, M.J. (1995). "Sufation of dolomite particles at high CO₂ partial pressures." Thermochemica Acta **254**, 63-78
- Furusawa, T., Tsunoda, M., Tsujimura, M., Adschiri, T. (1985). "Nitric oxide reduction by char and carbon monoxide: Fundamental kinetics of nitric oxide reduction in fluidized bed combustion of coal." Fuel **64**, 1306-1309.
- Galbreath, K. C. and Zygarlicke, C. J. (2000). "Mercury transformations in coal combustion flue gas." Fuel Processing Technology **65–66**, 289-310.
- García, F.y Coca, P. (2011). "ELCOGAS IGCC. Towards zero emissions power plants." Fith International Conference on Clean Coal Technologies, Zaragoza. España.
- García-Labiano, F., Hampartsoumian, E., Williams, A. (1995). "Determination of sulphur release and its kinetics in rapid pyrolysis of coal. Fuel **74**, 1072-1079.
- García-Labiano, F., Abad, A., de Diego, L.F., Gayán, P., Adánez, J. (2002). "Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations." Chemical Engineering Science **57**, 2381-2393.
- García-Labiano, F., Rufas, A., de Diego L.F., de las Obras-LoCERTALES, M., Abad, A., Gayán, P., Adánez, J. (2011). "Calcium-based sorbents behaviour during sulphation at oxy-fuel fluidised bed combustion conditions." Fuel **90**, 3100-3108.
- Gayán, P., de Diego, L.F., Adánez, J. (1997). "Radial gas mixing in a Fast fluidized bed." Powder Technology **94**, 163-171.

- Gayán, P., Adánez, J., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Cabanillas, A., Bahillo, A., Aho, M., Veijonen, K. (2004). "Circulating fluidised bed co-combustion of coal and biomass." *Fuel* **83**, 277-286.
- Georgakis, C., Chang, C. W., Szekely, J. (1979). "A changing grain size model for gas—solid reactions." *Chemical Engineering Science* **34**, 1072-1075.
- Giménez-López, J., M. Martínez, Millera A., Bilbao, R., Alzueta, M. (2011). "SO₂ effects on CO oxidation in a CO₂ atmosphere, characteristic of oxy-fuel conditions." *Combustion and Flame* **158**, 48-56.
- Global Carbon Capture Storage Institute. Global CCS Institute.
<http://www.globalccsinstitute.com/projects/browse>
- Global CCS Institute. a). White Rose CCs Project (Formerly UK oxy CCS demonstration) <http://www.globalccsinstitute.com/project/white-rose-ccs-project-formerly-uk-oxy-ccs-demonstration>
- Global CCS Institute. b) Boundary Dam integrated CCS Project. Canadá.
<http://www.globalccsinstitute.com/project/shanxi-international-energy-group-ccus-project>
- Global CCS Institute. c) Future Gen 2.0 Illinois
<http://www.globalccsinstitute.com/project/futuregen-20-project>
- Global CCS Institute. e) Datang Daqing CCS Project. China.
<http://www.globalccsinstitute.com/project/datang-daqing-ccs-project>
- Goel, S., Zhang B., Sarofim A.F. (1996). "NO and N₂O formation during Char combustion: Is it HCN or surface attached nitrogen?" *Combustion and Flame* **104**, 213-217.
- Goldberg, P. (2001). "CO₂ mineral sequestration studies: introduction, issues, and plans." En Mineral Carbonation Workshop., available on <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/mincarb/goldberg.pdf>.
- Gómez, M., Fernández, A., Llavona, I., Kuivalainen, R. (2014). "Experiences in sulphur capture in a 30 MWth Circulating Fluidized bed boiler under oxy combustion conditions." *Applied Thermal Engineering* **65**, 617-622.
- Guedea, I., Pallarès, D., Díez, Luis I., Johnsson, F. (2013a). "Conversion of large coal particles under O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres—Experiments and modeling." *Fuel Processing Technology* **112**, 118-128.
- Guedea, I., Díez, L. I, Pallarés, J., Romeo, L.M. (2013b). "On the modeling of oxy-coal combustion in a fluidized bed." *Chemical Engineering Journal* **228**, 179-191
- Guerrero, M., Millera, A.N., Alzueta, M.A.U., Bilbao, R. (2011). "Experimental and Kinetic Study at High Temperatures of the NO Reduction over Eucalyptus Char Produced at Different Heating Rates." *Energy & Fuels* **25**, 1024-1033.

- Hajaligol, M. R., Longwell J. P., Sarofim A.F. (1988). "Analysis and modeling of the direct sulfation of calcium carbonate." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **27**, 2203-2210.
- Han, K., C. Lu, Cheng S., Zhao G., Wang Y., Zhao J. (2005). "Effect of characteristics of calcium-based sorbents on the sulfation kinetics." *Fuel* **84**, 1933-1939.
- Hartman, M. and Coughlin R. W. (1976). "Reaction of Sulfur Dioxide with Limestone and the grain model." *AIChE Journal* **22**, 490-498.
- Hautman, D.J., Dryer, F.L., Shug, K.P., Glassman, I. (1981). "A multiple-step overall kinetic mechanism for the oxidation of hydrocarbons." *Combustion Science & Technology* **25**, 219- 235
- Hofbauer, G., Beisheim, T., Dieter, H., Scheffknecht, G. (2014). "Experiences from Oxy-fuel Combustion of Bituminous Coal in a 150 kWth Circulating Fluidized Bed Pilot Facility." *Energy Procedia*, **51**, 24-30.
- Hosoda, H., Hirama, T., Azuma, N., Kuramoto, K., Hayashi, J.I., Chiba, T. (1998). "NO_x and N₂O Emission in Bubbling Fluidized-Bed Coal Combustion with Oxygen and Recycled Flue Gas: Macroscopic Characteristics of Their Formation and Reduction." *Energy & Fuels* **12**, 102-108.
- Hossain, M.M, de Lasa, H.I. (2008). "Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations-a review". *Chemical Engineering Science* **63**, 4433-4451
- Hu, G., Damjohansen, K., Wedel, S., Hansen, J.P. (2006). "Review of the direct sulfation reaction of limestone." *Progress in Energy and Combustion Science* **32**, 386-407.
- IEA, (2009). International Energy Agency, "World Energy Outlook (WEO)"
- IEA, (2010). International Energy Agency, "World Energy Outlook (WEO)"
- IEA, (2012). International Energy Agency, "World Energy Outlook (WEO): Resumen ejecutivo."
- IEA ,(2013a). International Energy Agency, "World Energy Outlook (WEO)"
- IEA, (2013b). International Energy Agency, "IEA Statistic 2013 . CO₂ combustion from fuel combustion. Highlights."
- IPCC, (2000). "Informe especial del IPCC. Escenarios de emisiones". Publicado por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático.
- IPCC, (2005). "Special report on carbon dioxide capture and storage." Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)].
- IPCC, (2007). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Editores: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. Cambridge University Press, Cambridge, UK y New York, NY, USA.

- IPCC, (2011). Intergovernmental Panel on Climate Change, “*Special report: Renewable Energy and Climate Change Mitigation*”,. Summary for Policy Makers, Cambridge University Press (Ed.), Cambridge, UK and New York, USA, 2011.
- Jia, L., Tan, Y., Wang, C., Anthony, E.J. (2007). “*Experimental Study of Oxy-Fuel Combustion and Sulfur Capture in a Mini-CFBC.*” *Energy & Fuels* **21**, 3160-3164.
- Jia, L., Tan, Y., Anthony, E.J. (2010). “*Emissions of SO₂ and NO_x during Oxy-Fuel CFB Combustion Tests in a Mini-Circulating Fluidized Bed Combustion Reactor.*” *Energy Fuels* **24**, 910-915.
- Jia, L., Tan, Y., McCalden, D., Wu, Y., He, I., Symonds, R., Anthony, E.J. (2012). “*Commissioning of 0.8 MWth CFBC for oxy-fuel combustion.*” *International Journal of Greenhouse Gas Control* **7**, 240-243.
- Johnsson, F, Svensson, A, Leckner, B. (1992). “*Fluidisation regimes in circulating fluidised bed boiler.*” *Fluidisation VII*, Potter, O., Nicklin, D. eds., pp. 471
- Johnsson, F, Leckner, B. (1995). “*Vertical distribution of solids in a CFB-furnace.*” *Proc. 13rd International Conference on FBC*. ASME: Fairfield, NJ, pp. 671.
- Johnsson, F., Vrajer, A., Leckner, B. (1999). “*Solids flow pattern in the exit region of a CFB-furnace - influence of exit geometry.*” *Proc. 15th International Conference on FBC*, ASME: New York.,
- Kather, A., Klostermann, M. (2011). “*Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants.*” ed. D. Stolen., 271-292
- Kilpinen, P. and Hupa, M. (1991). “*Homogeneous N₂O chemistry at fluidized bed combustion conditions: A kinetic modeling study.*” *Combustion and Flame* **85**, 94-104.
- Kolker, A., Senior, C. L., Quick, J. C. (2006). “*Mercury in coal and the impact of coal quality on mercury emissions from combustion systems.*” *Applied geochemistry* **21**, 1821-1836.
- Kramlich, J. C., Cole, J. A., McCarthy, J.M., Lanier, W.S., McSorley, J.A. (1989). “*Mechanisms of nitrous oxide formation in coal flames.*” *Combustion and Flame* **77**, 375-384.
- Krzywanski, J., T. Czakiert, Muskala, W., Sekret, R., Nowak, W (2010a). “*Modeling of solid fuel combustion in oxygen-enriched atmosphere in circulating fluidized bed boiler. Part 1: The mathematical model of fuel combustion in oxygen-enriched CFB environment.*” *Fuel Processing Technology* **91**, 290-295.
- Krzywanski, J., T. Czakiert, Muskala, W., Sekret, R., Nowak, W (2010b). “*Modeling of solid fuel combustion in oxygen-enriched atmosphere in circulating fluidized bed boiler. Part2: Numerical simulations of heat transfer and gaseous pollutant emissions associated with coal combustion in O₂/CO₂ and O₂/N₂ atmospheres enriched with oxygen under circulating fluidized bed conditions*” *Fuel Processing Technology* **91**, 364-368.

- Krzywański, J., Czakiert T., Muskala, W., Nowak, W. (2011). "Modelling of CO₂, CO, SO₂, O₂ and NO_x emissions from the oxy-fuel combustion in a circulating fluidized bed." *Fuel Processing Technology* **92**, 590-596.
- Kuivalainen, R., Lantto, J., Petra, P., Álvarez, J., Fernández, A., Gómez, M. (2013). "Characterization of 30 MWth Circulating Fluidized Bed Boiler under Oxy-Combustion Conditions." IEAGHG OCC3 Conference, Ponferrada, Spain.
- Laudal, D. L. y. Heidt, M. K (1997). "Evaluation of Flue Gas Mercury Speciation Methods." Electric Power Research Institute (EPRI): Palo Alto, CA, USA.
- Laursen, K., Duo W., Grace, J.R., Lim, J. (2000). "Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones." *Fuel* **79**, 153-163.
- Lee, D. C., Georgakis, C. (1981). "A single, particle-size model for sulfur retention in fluidized bed coal combustors." *AIChE Journal* **27**, 472-481.
- Levenspiel, O., Ed. (1999). "Chemical Reaction Engineering." New York.
- Liu, H., Katagiri, S., Kaneko, U., Okazaki, K. (2000). "Sulfation behavior of limestone under high CO₂ concentration in O₂/CO₂ coal combustion." *Fuel* **79**, 945-953.
- Lohuis, J. A. O., Tromp, P. J. J., Moulijn, J.A. (1992). "Parametric study of N₂O formation in coal combustion." *Fuel* **71**, 9-14.
- Lupiañez, C., Guedea, I., Bolea, I., Díez, L. I., Romeo, L. M. (2013a). "Experimental study of SO₂ and NO_x emissions in fluidized bed oxy fuel combustion." *Fuel Processing Technology* **106**, 587-594.
- Lupiañez C., Díez, L I., Romeo, L. M. (2013b). "NO emissions from anthracite oxy firing in a fluidized bed combustor. Effect of the temperature, limestone and O₂." *Energy & Fuels* **27**, 7619-7627.
- Lupión M., Pérez, A., Torrecilla, F., Merino, B. (2013a). "Lessons learned from the public perception and engagement strategy- Experiences in CIUDEN's CCS facilities in Spain." GHGT-11. *Energy Procedia* **37**, 7369-7379.
- Lupión M., Alvarez, I., Otero, P., Kuivalainen, R., Lantto, J., Hotta, A., Hack, H. (2013b). "30 MWth CIUDEN oxy-CFB boiler- First experiences." GHGT-11. *Energy Procedia* **37**, 6179-6188.
- Lyngfelt, A., Leckner, B. (1989). "Sulphur capture in fluidised-bed combustors: Temperature dependence and lime conversion." *Journal of the Institute of Energy* **62**, 62-72.
- Lyngfelt, A., Leckner B. (1992). "Residence time distribution of sorbent particles in a circulating fluidised bed boiler." *Powder Technology* **70**, 285-292.
- Lyngfelt, A., Bergqvist, D., Johnsson, F., Amand, L.E., Leckner, B. (1993). "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, Cuilfoord, UK.
- Lyngfelt, A. (2011). "Oxygen carriers for chemical looping combustion - 4000 h of operational experience." *Oil Gas Science Technology* **66**, 161-172.

- Mahuli, S. K., R. Agnihotr, Jadhav, R., Chauk, S., Fan, L.S. (1999). "Combined calcination, sintering and sulfation model for $\text{CaCO}_3\text{-SO}_2$ reaction." *AICHE Journal* **45**, 367-382.
- Markewitz, P., Kuckshinrichs, W., Leitner, W., Linssen, J., Zapp, P., Bongartz, R., Schreiber, A., Müller, T.E. (2012). "Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO_2 ." *Energy & Environmental Science* **5**, 7281-7305.
- Matthesius, G.A., Morris, R.M, Desei, M.J. (1987). "Prediction of the volatile matter in coal from ultimate and proximate analyses." *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy* **87**, 157-169.
- Mattisson, T. (1998). "Sulfur Capture during combustion of coal in circulating fluidized bed boilers." PhD Thesis, Göteborg University, Sweden.
- Merkel, T.C., Lin, H., Wei, X., Baker, R. (2010). "Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes." *Journal of Membrane Science* **359**, 126-39.
- Myöhänen K., Hyppänen, T., Loschkin, M. (2005). "Converting measurement data to process knowledge by using three-dimensional CFB furnace model" K. Cen (Ed.), Proceedings of the 8th international conference on circulating fluidized beds. Hangzhou, China, International Academic Publishers, Beijing pp. 306–312 Jouni Ritvanen,
- Myöhänen, K., T. Hyppänen, et al. (2009). "Near Zero CO_2 Emissions in Coal Firing with Oxy-Fuel Circulating Fluidized Bed Boiler." *Chemical Engineering & Technology* **32**, 355-363.
- Myöhänen K., Hyppänen, T. (2011). "A three-dimensional model frame for modelling combustion and gasification in circulating fluidized bed furnaces." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **9**, 1542-6580
- Naciones Unidas, (1998). "Protocolo de Kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático."
- Observatorio Mauna Loa Hawaii. http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/#mlo_full
- OMS. Organización Mundial de la Salud. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/es/>
- Palchonok, G.I., Dikalenko, V.A, Stanchits, L.K. Borodulya ,V.A, Werther, J., Leckner, B. (1997). "Kinetics of the main stages of fluidised bed combustion of a wet biomass particle", Proc. 14th International Conference on FBC, ASME: Fairfield, NJ, pp. 125.
- Pallares, I., Tella, D., Johnsson, F. (2000). Project report JOR3CT980306, Department of Energy Conversion, Chalmers University of Technology.
- PTECO2. (2013). "Transporte de CO_2 . Estado del arte, alternativas y retos."
- PTECO2. (2013). "Almacenamiento de CO_2 : Tecnolías, oportunidades y expectativas."

- Rahmani, M., Sohrabi, M. (2006). "Direct Sulfation of Calcium Carbonate Using the Variable Diffusivity Approach." *Chemical Engineering & Technology* **29**, 1496-1501.
- Ramachandran, P.A., Smith, J.M. (1977). "Single-pore model for gas-solid noncatalytic reactions." *AIChE Journal* **23**, 353-361.
- Rahiala, S., Myöhänen, K., Hyppänen, T. (2014). "Modeling the behavior of limestone particles in oxy-fuel CFB processes." *Fuel* **127**(0): 141-150.
- Ramos, J., Muñoz, F., Fernández, A., Diego, R., Kuivalainen, R., Petra, P. (2013). "Sulphur retention in CFB oxycombustion burning local Spanish fuel: CIUDEN's experience". IEAGHG OCC3 Conference, Ponferrada, Spain.
- Romeo, L. M., Diez, L. I., Guedea, I., Bolea, I., Lupiañez, C., González, A., Pallarés, J., Teruel, E. (2011). "Design and operation assessment of an oxyfuel fluidized bed combustor." *Experimental Thermal and Fluid Science* **35**, 477-484.
- Ross, I.B., Davidson, J.F. (1982). "The combustion of carbon particles in a bubbling fluidized bed." *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* **60**, 108-114.
- Rubiera, F., Fuertes, A. B., Pis, J.J., Artos, V., Marbán, G. (1991). "Changes in textural properties of limestone and dolomite during calcination." *Thermochimica Acta* **179**, 125-134.
- Rufas, A. (2013). "Optimización de la temperatura en el proceso de retención de SO₂ durante la oxicomustión de carbón el Lecho Fluidizado Burbujeante." Tesis Doctoral.
- Sánchez-Biezma, A., Paniagua, J., Diaz, L., Lorenzo, M., Alvarez, J., Martínez, D., Arias, B., Diego, M.E., Abanades, J.C.(2013). "Testing postcombustion CO₂ capture with CaO in a 1.7 MWt pilot facility." *Energy Procedia* **37**, 1-8.
- Scheffknecht, G., L. Al-Makhadmeh, Schnell, U., Maier, J. (2011). "Oxy-fuel coal combustion—A review of the current state-of-the-art." *International Journal of Greenhouse Gas Control* **5**, Supplement 1(0): S16-S35.
- Silvestre, L. S., Nsakala ya Nsakala, Scott, L. D. (2009). "Alstom Oxyfuel CFB boilers: a promising option for CO₂ capture." *GHGT-9 Energy & Procedia* **1**, 543-548. *Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16–20 November 2008, Washington DC, USA*
- Sit, S.P., Grace, J.R. (1978). "Interphase mass transfer in an aggregative fluidized bed." *Chemical Engineering Science* **33**, 1115-1122
- Snow, R.H. *Chemical Engineers's Handbook*. Cap. 8. Ed. Perry RH, Chilton, CH. McGraw-Hill, 1973.
- Snow, M.J.H., Longwell, J.P., Sarofim, A.F. (1988). "Direct Sulfation of Calcium Carbonate". *Industrial & Engineering Chemistry Research* **27**, 268-273.
- Srinivasan, R.A., Sriramulu, S., Kulasekaran, S., Agarwal, P.K. (1998). "Mathematical modeling of fluidised bed combustion- 2: Combustion of gases." *Fuel* **77**, 1033-1049

- Sotirchos, S. V. and. Yu, H.-C (1985). "Mathematical modelling of gas-solid reactions with solid product." *Chemical Engineering Science* **40**, 2039-2052.
- Sotirchos, S. V., Zarkanitis, S. (1993). "A distributed pore size and length model for porous media reacting with diminishing porosity." *Chemical Engineering Science* **48**,1487-1502.
- Stanger, R., Wall, T. (2011). "Sulphur impacts during pulverized coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage." *Progress in Energy and Combustion Science* **37**, 69-88.
- Stewart, M. C., Manovic, V., Anthony, E.J., Macchi, A. (2010). "Enhancement of Indirect Sulphation of Limestone by Steam Addition." *Environmental Science & Technology* **44**, 8781-8786.
- Stewart, M. C., Symonds, R. T., Manovicb, V., Macchia, A., Anthony E. J. (2012). "Effects of steam on the sulfation of limestone and NOx formation in an air- and oxy-fired pilot-scale circulating fluidized bed combustor." *Fuel* **92**, 107-115.
- Strömberg, L., Lindgrena, G., Jacobyby, J., Gieringb, R., Anhedena, M., Burchhardtc, U., Altmannc, H., Klugerd, F., Stamatelopoulos, G.-N. (2009). "Update on Vattenfall's 30 MWth Oxyfuel Pilot Plant in Schwarze Pump." *GHGT-9. Energy Procedia* **1**, 581-589
- Strömberg, L. (2013). "Discussion on the "big picture" for the development of the Oxyfuel technology." The 5th Oxyfuel Capacity Building Course, Ponferrada, Spain
- Spero C, Yamada, T, Rees, G, Court, P. (2013). "Callide Oxyfuel Project – Overview of Commissioning Experience." IEAGHG OCC3 Conference, Ponferrada, Spain.
- Suyadal, Y., Erol, M., Oguz, H. (2005). "Deactivation model for dry desulphurization of simulated flue gas with calcined limestone in a fluidized-bed reactor." *Fuel* **84**, 1705-1712
- Tan, Y., Croiset, E., Douglas, M.A., Thambimuthu, K.V. (2006). "Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas." *Fuel* **85**, 507-512
- Tan, Y., Jia, L., Wu, Y., Anthony, E.J. (2012). "Experiences and results on a 0.8 MWth oxyfuel operation pilot scale circulating fluidized bed." *Applied Energy* **92**, 343-347.
- Toftegaard, M.B., Brix, J., Jensen, P.A., Glarborg, P., Jensen, A.D. (2010). "Oxy-fuel combustion of solid fuels." *Progress in Energy and Combustion Science* **36**, 581-625.
- Tullin, C., Ljungstroem, E. (1989). "Reaction between calcium carbonate and sulfur dioxide." *Energy & Fuels* **3**, 284-287.
- Tullin, C., Nyman, G., Ghardashkhani, S. (1993). "Direct sulfation of calcium carbonate: the influence of carbon dioxide partial pressure." *Energy & Fuels* **7**, 512-519.

- Uchida, T., Goto, T., Yamada, T., Kiga, T., Spero, C. (2013). "Oxyfuel combustion as CO₂ capture technology advancing for practical use- Callide Oxyfuel Project." GHGT-11. Energy Procedia **37**, 1471-1479
- Ulerich, N. H., Newby, R. A., Keairns, D.L. (1980). "A thermogravimetric study of the sulfation of limestone and dolomite — prediction of pressurized and atmospheric fluidized-bed desulfurization." Thermochemica Acta **36**, 1-16.
- UNEP Chemical Branch, (2008). "The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport." UNEP-Chemicals, Geneva.
- Uyanga, I. J. e Idem, R. O. (2007). "Studies of SO₂- and O₂-Induced Degradation of Aqueous MEA during CO₂ Capture from Power Plant Flue Gas Streams." Industrial & Engineering Chemistry Research. **46**, 2558-2566
- Van der Vaart, R.D. (1988). "The chemistry of premixed hydrocarbon/air combustion in a fluidised bed." Combustion & Flame **71**, 35-39.
- Varonen M. (2011). "4MWth Oxy CFB test Runs." 63rd IEA FBC meeting, Ponferrada, Spain. Metso.
- 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. U04:64.
- Vattenfall (2008). "Vattenfall & CCS - Carbon Capture and Storage Soon a Reality", www.vattenfall.com
- Wall, T., Liu, Y., Spero, C., Elliott, L., Khare, S., Rathnam, R., Zeenathal, F., Moghtaderi, B., Buhre, B., Sheng, C., Gupta, R., Yamada, T., Makino, K., Yu, J. (2009). "An overview on oxyfuel coal combustion—State of the art research and technology development." Chemical Engineering Research & Design **87**, 1003-1016.
- Wall T, Stanger R, Liu Y. (2013). "Gas cleaning challenges for coal-fired oxy-fuel technology with carbon capture and storage." Fuel **108**, 85-90.
- Wang, C., Jia L., Tan, Y., Anthony, E.J. (2010). "The effect of water on the sulphation of limestone." Fuel **89**, 2628-2632.
- White V. (2013). "ASU and CO₂ Processing Units for Oxyfuel CO₂ Capture Plants." Air Products, UK . The 5th Oxy-fuel Capacity Building Course. Ponferrada. España.
- Wilcox, J., Rupp, E., Ying, S. C., Lim, D.-H., Negreira, A. S., Kirchofer, A., Feng, F., Lee, K. (2012). "Mercury adsorption and oxidation in coal combustion and gasification processes." International Journal of Coal Geology **90**, 4-20.
- Wójtowicz, M. A., Pels J. R., Moulijn, J.A. (1994). "N₂O emission control in coal combustion." Fuel **73**, 1416-1422.
- Yave, W., Car, A., Funari, S.S., Nunes, S.P., Peinemann, K.-V. (2010). "CO₂-Philic Polymer Membrane with Extremely High Separation Performance." Macromolecules **43**, 326–333.

- Yu, H.-C., Sotirchos, S. V. (1987). "A generalized pore model for gas-solid reactions exhibiting pore closure." *AIChE Journal* **33**, 382-393.
- Yu, A.B., Standish, N. (1990). "A study of particle size distributions." *Powder Technology* **62**, 101-118.
- Zevenhoven, C. A. P., Yrjas, K. P., Hupa, M.M (1998a). "Sulfur dioxide capture under PFBC conditions: the influence of sorbent particle structure." *Fuel* **77**, 285-292.
- Zevenhoven, C. A. P., Yrjas, K. P., Hupa, M.M. (1998b). "Product Layer Development during Sulfation and Sulfidation of Uncalcined Limestone Particles at Elevated Pressures." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **37**, 2639-2646.
- Zheng, J., Yates J. G., Rowe, P.N. (1982). "A model for desulphurisation with limestone in a fluidised coal combustor." *Chemical Engineering Science* **37**, 167-174.
- Zhou, W., Zhao C. S., Duan, L.B., Qu, C.R., Chen, X.P. (2011). "Two-dimensional computational fluid dynamics simulation of coal combustion in a circulating fluidized bed combustor." *Chemical Engineering Journal* **166**, 306-314.

