

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE FÍSICA



TESIS DOCTORAL

OPTIMIZACIÓN DE LA CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE
LECHOS FIJOS Y FLUIDIZADOS DE ADSORBENTES
BASADOS EN CALCIO A ESCALA DE LABORATORIO

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

JOSÉ MANUEL PÉREZ EBRÍ

Directores

José Manuel Valverde Millán

Miguel Ángel Sánchez Quintanilla

© José Manuel Pérez Ebrí, 2016

OPTIMIZACIÓN DE LA CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE LECHOS FIJOS Y FLUIDIZADOS DE ADSORBENTES BASADOS EN CALCIO A ESCALA DE LABORATORIO

Memoria presentada por

José Manuel Pérez Ebrí

Para optar al grado de Doctor

Directores del trabajo

Dr. José M. Valverde Millán

Catedrático de
Electromagnetismo

Dr. Miguel Á. Sánchez Quintanilla

Profesor Titular de
Electromagnetismo

José Manuel Pérez Ebrí

Doctorando

DEPARTAMENTO DE ELECTRÓNICA Y ELECTROMAGNETISMO

FACULTAD DE FÍSICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

A mi mujer
A nuestros hijos

Resumen

El cambio climático es un problema mundial que cada vez nos preocupa más a todos. La principal causa del calentamiento global son los gases de efecto invernadero, siendo el CO_2 uno de los más importantes. Decenas de Gigatoneladas de este gas son emitidas cada día a la atmósfera. Este trabajo se focaliza en la técnica “Ca-Looping” cuyo objetivo es la captura de CO_2 emitido en procesos industriales mediante su quimisorción en un lecho de partículas de CaO a alta temperatura. En la investigación llevada a cabo se ha estudiado la modificación del material (CaO) usado para la captura de CO_2 mediante aditivos de mayor estabilidad térmica, se ha comprobado el efecto negativo de la presencia de SO_2 , se ha visto la reactivación de la muestra gracias al vapor de agua y se han utilizado ondas acústicas de alta intensidad para mejorar la eficiencia de la captura.

Prólogo

Esta Memoria de Tesis es el resultado de 4 años de investigación y no solo pretende cumplir con la normativa de la *Universidad de Sevilla* para optar al título de doctor, sino que es la culminación de un largo camino de aprendizaje, ilusiones, decepciones y éxitos que he experimentado durante todo el doctorado. Desde el primer momento este trabajo se planteó con la premisa de ser beneficioso para la sociedad y que no cayera en saco roto. Por este motivo, el objeto de esta Tesis es intentar aportar nuestro granito de arena para luchar contra el cambio climático investigando cómo mejorar una técnica de captura de CO₂ (gas de efecto invernadero) haciéndola más eficiente y utilizando una tecnología barata y que sea fácil de incorporar a la industria actual.

Publicaciones y datos de interés

Publicaciones:

- J. M. Valverde, F. Raganati, M.A.S. Quintanilla, J.M.P. Ebri, P. Ammendola, R. Chirone, «**Enhancement of CO₂ capture at Ca-looping conditions by high-intensity acoustic fields,**» *Applied Energy*, vol. 111, pp. 538-549, 2013.
- J. M. Valverde, J. M. P. Ebri, and M. A. S. Quintanilla. «**Acoustic streaming enhances the multicyclic CO₂ capture of natural limestone at Ca-looping conditions,**» *Environmental science & technology*, vol. 47, n° 16, pp. 9538-9544, 2013.
- J. M. P. Ebri, J. M. Valverde. M.A.S. Quintanilla, «**Pulsed sound enhances calcination and CO₂ capture capacity of limestone at Ca-Looping conditions**» →Enviado a *Industrial & Engineering Chemistry Research*.

Aportaciones a congresos:

- **Application of a high intensity acoustic field to promote CO₂ capture by carbonation of CaO.** 1st international conference on ultrasonic-based applications: from analysis to synthesis, (Lisboa) Portugal. Año 2014. Póster y presentación.
- **Sonoprocessing promotes fast CO₂ capture/decarbonation in fluidized beds at Ca-Looping conditions.** 13th International Conference on Multiphase Flow in Industrial Plant, (Génova) Italia. Año 2014. Póster

- **Intensification of post-combustion CO₂ capture by sonoprocessing.** 4th International Congress on Green Process Engineering, Sevilla. Año 2014. Póster.
- **A CaO/nano-silica composite powder with enhanced CO₂ capture capacity and mechanical stability.** International Congress on Particle Technology 2013, (Nürnberg) Germany. Coautor.
- **The yield Stress of CO₂ adsorbent preconditioned powders.** XVIth International Congress on Rheology Lisbon. Año 2012. Póster.

Premios y becas

- Primer premio a la mejor comunicación de póster. 4th International Congress on Green Process Engineering, Sevilla. 2014.
- Beca predoctoral de la Junta de Andalucía asociada al proyecto de excelencia FQM-5735.

Patentes

- **Procedimiento de captura de CO₂ por CaO a alta temperatura asistido por vibración acústica.** 2013. Inventores: Valverde Millan, José Manuel; Sánchez Quintanilla, Miguel Ángel; Pérez Ebrí, José Manuel; Chirone, Riccardo; Ammendola, Paola; Raganati, Federica. Entidad titular: Universidad de Sevilla (60%), Istituto di Ricerche sulla Combustione, Nápoles, Italia (26.7%), Università degli studi di Napoli Federico II, Nápoles, Italia (13.3%). Registro Nacional P201300227, 22/02/2013. Numero de solicitud internacional: PCT/ES2014/000012 (30.01.2014). WO2014128317 A1, 28 Ago 2014.

Estancias

- 3 meses de estancia en la universidad de Cranfield (Reino Unido), como “*visiting research student*” en la escuela de ciencias aplicadas y bajo la supervisión de Edward J. Anthony y Kumar Patchigolla. 2013.

Agradecimientos

Estoy profundamente agradecido a José Manuel Valverde Millán y a Miguel Ángel Sánchez Quintanilla por haberme acompañado en una de las mejores etapas de mi vida y darme la oportunidad de aprender de dos de los mejores investigadores que tiene este país.

Quisiera agradecer especialmente a José Manuel el haber depositado en mí su confianza cuando me propuso este reto hace ya más de 4 años, animándome a embarcarme en esta aventura que ha cambiado mi vida y que me hace sentir un privilegiado. José Manuel transmite continuamente esa energía e ilusión que tiene por la ciencia, su profesionalidad y rigurosidad en el trabajo y su preocupación por dejar un mundo mejor a nuestros hijos que hace que sea inevitable que me apasione lo que hago.

A Miguel Ángel quiero agradecerle la infinita paciencia que ha tenido conmigo, su esfuerzo y su dedicación. No importa lo cansado que estuviera que no ha habido momento que no pudiera contar con él para ayudarme eficazmente con los innumerables problemas surgidos en este trabajo, ya sea en el laboratorio, revisando cientos de líneas de código, con el análisis de los datos, etc. Siendo un gran investigador, es mejor persona y ha conseguido darme las fuerzas suficientes para continuar en los momentos en los que más lo necesitaba.

Quisiera agradecer también a Antonio Castellanos Mata todo lo que ha hecho por mí, empezando por el día que me propuso unirme al grupo de *Electrohidrodinámica y Medios Granulares Cohesivos* (EHD-MGC), comienzo de mi carrera científica, hasta sus últimos días en los que seguía preocupándose por mi trabajo y por mi futuro. Era una persona querida por todos los que lo conocíamos y a la que siempre llevaré en el corazón.

No habría suficientes páginas para expresarle a mi mujer todo mi agradecimiento por haberme apoyado y animado a realizar este sueño, por compartirme con el

experimento días, noches y fines de semana y todos los sacrificios que ha hecho para que esta Tesis sea una realidad. Sin su ayuda esta aventura no habría sido posible.

A mis padres y a mi hermana, gracias por todo el apoyo y cariño que me habéis dado sin los cuales no estaría hoy aquí. También agradecer a mi familia política, en particular a mis suegros, que cuidaran de mis hijos para que yo pudiese escribir esta Tesis y, sobre todo, por tratarme como un hijo más.

A Javier Pérez Vaquero quiero agradecerle su ayuda siempre desinteresada, su amistad y que todavía siga aguantándome después de tanto tiempo. Javier es un ejemplo de vocación por la ciencia y la investigación.

A mi compañero más reciente de laboratorio, Francisco Gómez Aguilar, quiero agradecerle su ayuda incondicional y los buenos ratos que hemos pasado en el laboratorio.

Gracias a mi tutor, Luis A. Pérez Maqueda por ser tan amable y por tener siempre tiempo para ayudarme.

Quiero agradecer también a Manuel Medrano Muñoz, María José Guerrero Millán, Pablo García Sánchez y Francisco Gilabert Villegas que consiguieron que un lunes por la mañana fuera siempre un momento alegre y que hicieron que me interesase por estos estudios de doctorado.

A todos mis compañeros del *Departamento de Electrónica y Electromagnetismo* y a los del grupo EHD-MGC quiero agradecerles toda la ayuda que frecuentemente me han prestado. Siempre han estado ahí cuando lo he necesitado y me han ido proponiendo nuevos retos con los que he disfrutado. Gracias a Carlos Soria del Hoyo, Javier García García, Paco Pontiga Romero, Heliodoro González García, Antonio Ramos Reyes, Alberto Pérez Izquierdo, Manuel Espín Milla, Agustín Fernández Rueda, Pedro Vázquez González y a un largo etcétera por todo lo que me han aportado como persona y a los que les tengo mucho cariño. No puedo dejar de nombrar a las secretarías del departamento María Jesús Márquez Rosales y Ana Menudo Casado por ser tan competentes, eficaces, simpáticas, que siempre se

desviven por ayudar a los demás y que consiguen alegrarnos cada día con sus palabras amables y sus bonitas sonrisas.

Tengo que agradecer a la Universidad de Cranfield (Reino Unido) haberme invitado para hacer una estancia de investigación de 3 meses. En especial a Edward J. Anthony que destaca por su gran calidad humana, por la dedicación que me prestó y por ayudarme en lo que necesité. A Kumar Patchigolla por estar siempre dispuesto a concederme unos minutos. No podía acabar sin acordarme de Martin Roskilly al que debo que mi trabajo allí acabara siendo un éxito. Martin me acogió, me enseñó las palabras en inglés más importantes y me trató como uno más del grupo. No importaba lo ocupado que estuviera o lo tarde que fuera, siempre tenía tiempo para ayudarme y para invitarme a un café. Trabajar con él día a día ha sido una experiencia que siempre recordaré con mucha ilusión. Gracias también a Kumail Haider y a Nelia Jurado por su gran ayuda y amistad que hicieron que Cranfield pareciera como estar en casa.

Mi más sincero agradecimiento a la Junta de Andalucía por el apoyo económico (*proyecto de Excelencia FQM-5735*) sin el cual este trabajo no hubiera sido posible y a la Universidad de Sevilla a la que considero mi casa.

Por último, quisiera agradecer a todas las personas que han contribuido implícita o explícitamente en este trabajo y a las que pido disculpas por no haber mencionado personalmente.

Índice

Resumen	i
Prólogo	iii
Publicaciones y datos de interés.....	v
Agradecimientos	ix
Índice	xiii
Índice de tablas.....	xvii
Índice de figuras.....	xix
Capítulo 1. Estudio bibliográfico	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Introducción.....	7
1.2.1 Cambio climático.....	7
1.2.2 Procesos de captura de CO ₂	7
1.2.3 Elección del método	9
1.2.4 Proceso Ca-Looping	9
1.2.5 Funcionamiento industrial	11
1.2.6 Capacidad de captura multicíclica.	13
1.2.7 Degradación del sorbente.	14
1.2.8 Reducción de la cohesión.	15
1.2.9 Fundamento teórico del molino de bolas.....	21
1.2.10 Efecto de la presencia de H ₂ O y SO ₂ durante la calcinación y la carbonatación.....	24
1.2.11 Aplicación de sonido al proceso	26
1.3 Hipótesis y objetivos	28
1.4 Referencias capítulo 1	31
1.5 Lista de figuras	41

Capítulo 2. Dispositivo experimental	45
2.1 Introducción	45
2.2 Dispositivo para la captura de CO ₂	46
2.2.1 Sistema selector del gas circulante	46
2.2.2 Sistema de control de flujo y de presión	46
2.2.3 Reactores de cuarzo	47
2.2.4 Sistema de control de temperatura	47
2.2.5 Sistema de filtrado de partículas finas	48
2.2.6 Sistema de detección de CO ₂	49
2.2.7 Sistema de procesado de datos	49
2.2.8 Sistema de sonido	50
2.3 Sevilla Powder Tester (SPT)	52
2.4 Referencias capítulo 2	55
2.5 Lista de figuras	57
Capítulo 3. Efecto del mezclado del sorbente con un aditivo basado en SiO₂	65
3.1 Objetivo del trabajo	65
3.2 Introducción	65
3.3 Materiales utilizados	66
3.3.1 Selección del sorbente.	66
3.3.2 Fluidización.	66
3.3.3 Partículas nanométricas utilizadas (aditivo).	68
3.3.4 Precalcinación.	68
3.4 Definición del primer trabajo y resultados obtenidos.	69
3.4.1 10 ciclos carbonatación-descarbonatación	69
3.4.2 Objetivos para los 10 ciclos	69
3.4.3 Puesta a punto	69

3.4.4 Procedimiento	70
3.4.5 Resultados primer trabajo	71
3.5 Definición del segundo trabajo y resultados obtenidos.....	73
3.5.1 1 ciclo carbonatación-descarbonatación completo	73
3.5.2 Objetivos para el ciclo completo	74
3.5.3 Procedimiento	74
3.5.4 Resultados segundo trabajo	75
3.6 Imágenes SEM	78
3.7 Rayos X	79
3.8 Referencias capítulo 3	81
3.9 Lista de figuras	83
Capítulo 4. Efecto de la presencia de H₂O y SO₂ durante la calcinación/carbonatación	97
4.1 Introducción:	97
4.2 Dispositivo experimental:.....	100
4.3 Materiales	101
4.4 Experimentos realizados.....	101
4.5 Procedimiento.....	102
4.6 Condiciones experimentales:.....	104
4.7 Errores experimentales:	104
4.8 Resultados:	105
4.8.1 Curvas de ruptura de CO ₂ :.....	106
4.8.2 Conversión a los 10 minutos para cada valor de SO ₂ :.....	109
4.8.3 Conversión en 10 minutos con y sin vapor de agua:	110
4.8.4 Efecto del tamaño de partícula	110
4.9 Referencias capítulo 4	113
4.10 Lista de figuras	115

Capítulo 5. Efecto de las ondas sonoras en los lechos de partículas.....	123
5.1 Efecto sobre lechos fluidizados de partículas.	123
5.2 Efecto del sonido en la carbonatación.....	127
5.2.1 Curvas de ruptura	127
5.2.2 Efecto del sonoprosesado en función del material	133
5.3 Sonido pulsado.....	145
5.3.1 Procedimiento.....	145
5.3.2 Caída de presión del gas	147
5.3.3 Sonido pulsado en la carbonatación	149
5.3.4 Sonido pulsado en la calcinación	153
5.4 Efecto del sonido en la calcinación.....	155
5.4.1 Curvas de ruptura	155
5.4.2 Efecto de la temperatura de calcinación y aplicación de sonido	158
5.5 Control de la tasa de captura mediante sonido pulsado.	162
5.6 Estimación de los costes de la energía de sonoprosesado.....	163
5.7 Idoneidad del sonoprosesado para aplicaciones a gran escala.....	165
5.8 Referencias	169
5.9 Lista de figuras	175
Capítulo 6. Conclusiones	193
6.1 Conclusiones	193
6.2 Trabajos futuros	201

Índice de tablas

Tabla 1.1: Constantes de Hamaker para algunas sustancias.	18
Tabla 3.1: Relación entre flujo del gas de entrada ϕ_0 y velocidad del gas que atraviesa la muestra.....	67
Tabla 3.2: Tiempos Δt_5 y Δt_{10} en función del flujo.	76
Tabla 4.1: Experimentos planificados para el trabajo en Cranfield.	101
Tabla 4.2: Flujos calculados para obtener la concentración de SO_2 deseada. Tests sin vapor de agua.	103
Tabla 4.3: Flujos calculados para obtener la concentración de SO_2 deseada. Tests con vapor de agua.	103
Tabla 4.4: Masa inicial y final del primer día de cada experimento.	106
Tabla 4.5: Valores usados en la ec. (4.8).....	108
Tabla 4.6: Velocidad y flujo mínimo de fluidización para distintos rangos de tamaño de partículas.	108
Tabla 5.1: Tiempos de ruptura en minutos para las curvas de CO_2 de las Fig. 5.22 y Fig. 5.23	156

Índice de figuras

Fig. 1.1: Variación de la presión parcial de equilibrio frente a la temperatura.	41
Fig. 1.2: Esquema del proceso de Ca-Looping	41
Fig. 1.3: Degradación del sorbente después de un gran número de ciclos.....	42
Fig. 1.4: Imágenes SEM de la pérdida de superficie después de 10 ciclos.....	42
Fig. 1.5: Fuerza atractiva de van der Waals entre una esfera de radio R con una aspereza hemisférica de radio r y un semiespacio.	42
Fig. 1.6: Predicción de la fuerza de adhesión normalizada por el radio de la partícula entre una esfera de 10 μm y una superficie plana rugosa.	43
Fig. 1.7: Materiales con distinta cohesión.....	43
Fig. 2.1: Imagen del dispositivo experimental en funcionamiento.	57
Fig. 2.2: Esquema del montaje experimental sin el sistema de sonido.....	58
Fig. 2.3: Detalle del reactor 1 de cuarzo.	59
Fig. 2.4: Pantalla del programa de control del experimento en el que se refleja la solapa para la entrada de datos.	60
Fig. 2.5: Pantalla del programa de control del experimento en el que refleja la solapa de monitorización.	61
Fig. 2.6: Ejemplo de control remoto del experimento mediante el móvil.	61
Fig. 2.7: Planta y alzado del útil fabricado para la membrana de silicona (sistema de sonido).	62
Fig. 2.8: Esquema del montaje experimental después de añadir el sistema de sonido..	63
Fig. 2.9: Transmisión del sonido en la muestra para diferentes tamaños de partículas y en un ensayo en blanco sin muestra.	64
Fig. 2.10: Celda para medir la intensidad de sonido en función de la profundidad del lecho..	64
Fig. 3.1: Resultados TGA para una muestra de CaCO_3 con aditivo y sin aditivo realizado por el equipo del Dr. Luis A. Pérez Maqueda.	83

Fig. 3.2: Capacidad de captura en función del número de ciclo para las muestras de la Fig. 3.1.....	84
Fig. 3.3: Granulometría del CaCO ₃	84
Fig. 3.4: Programación ideal de la temperatura en el horno.	85
Fig. 3.5: Evolución real de la temperatura en el horno.	85
Fig. 3.6: Resultados de 10 ciclos de carbonatación-descarbonatación al aplicar 100 cm ³ /min a CaCO ₃ sin aditivo.....	86
Fig. 3.7: Presión frente a flujo para las temperaturas de servicio (carbonatación y descarbonatación) y ajuste lineal.....	87
Fig. 3.8: CaO disponible al comienzo de cada ciclo cuando la precalcinción ha sido 10 minutos.....	88
Fig. 3.9: Curva del %CO ₂ emitido en una precalcinción completa con 100cm ³ /min sin aditivo.....	88
Fig. 3.10: Porcentaje de conversión de CaCO ₃ a CaO en función de la masa inicial.....	89
Fig. 3.11: Definición de los tiempos t ₅ y t ₁₀	89
Fig. 3.12: Representación de la muestra sin aditivo, con aditivo y con la celda vacía para 4 flujos distintos.	90
Fig. 3.13: Comparación entre el flujo de gas efluente teórico y el medido en función del tiempo y del %CO ₂	91
Fig. 3.14: Indicación gráfica del CO ₂ capturado y liberado.	92
Fig. 3.15: Capacidad de captura en función del flujo calculada en t ₅ y t ₁₀	93
Fig. 3.16: Influencia del flujo de gas sobre el %CO ₂	94
Fig. 3.17: Imágenes SEM del efecto de la precalcinción.....	94
Fig. 3.18: Grado de recubrimiento de la calcita con el 15% de aditivo.....	95
Fig. 3.19: Diagrama de difracción de RX para una muestra con aditivo tras 5 ciclos de calcinción-carbonatación.....	95
Fig. 3.20: Análisis semicuantitativo resultado de RX aplicados a la caliza de la cantera Matagallar.	95
Fig. 4.1: Esquema del dispositivo experimental usado en Cranfield.....	115
Fig. 4.2: Vista del reactor de cuarzo y del horno abierto.....	116
Fig. 4.3: Procedimiento para realizar el test 1 de forma manual.	117

Fig. 4.4: Evolución del flujo y la temperatura de los experimentos.	118
Fig. 4.5: Diagrama de vapor de agua para los experimentos del 5 al 8.	118
Fig. 4.6: Ejemplo de los cálculos realizados para establecer los flujos.	118
Fig. 4.7: Curvas de CO ₂ frente al tiempo, días 1 y 2.....	119
Fig. 4.8: Curvas de ruptura del experimento número 1.....	119
Fig. 4.9: Estado de una muestra después de 4 ciclos.	120
Fig. 4.10: Conversión después de 10 minutos carbonatando en función de la concentración de SO ₂ con y sin vapor de agua.....	120
Fig. 4.11: Conversión en una carbonatación de 10 minutos sin vapor de agua para 4 concentraciones de SO ₂ diferentes.....	121
Fig. 4.12: Conversión en una carbonatación de 10 minutos en presencia de vapor de agua para 4 concentraciones de SO ₂ diferentes.	121
Fig. 4.13: Curvas de CO ₂ frente a tiempo para una etapa de carbonatación usando 3 tamaños de partículas diferentes.	122
Fig. 4.14: CO ₂ liberado en la etapa de calcinación cuando usamos 3 tipos de tamaño de partículas diferentes.	122
Fig. 5.1: Factor de arrastre de una partícula frente al tamaño de partícula d_p para diferentes frecuencias de la onda de sonido..	175
Fig. 5.2: a) Distribución del volumen de poro. b) Caída de presión de gas a través del lecho frente a la velocidad de gas sometido a un campo acústico. c) Tiempo de ruptura de CO ₂ y conversión de CaO en $t = BT$. d) Relación entre el nivel de intensidad de sonido en función de la profundidad.....	176
Fig. 5.3: Curvas de ruptura de CO ₂ medidas en el gas efluente de lechos de caliza precalcificada durante la etapa de carbonatación con y sin sonido aplicado.	177
Fig. 5.4: Simulación numérica de la evolución de las líneas de flujo derivadas de un flujo de gas que atraviesa una matriz 2D de partículas.....	178
Fig. 5.5: Distribución de tamaño de partícula acumulativa de polvo de CaO sintético y de caliza natural.	178
Fig. 5.6: Presión de un lecho de CaO sintético frente a la velocidad del gas sometida a campos acústicos aplicados con diferentes intensidades y frecuencias.	179

Fig. 5.7: %CO ₂ de lechos fluidizados de CaO sintético durante la carbonatación con un campo acústico aplicado a diferentes frecuencias y con diferentes intensidades.	179
Fig. 5.8: %CO ₂ de un lecho fluidizado de CaO sintético durante la carbonatación con un campo acústico aplicado.	180
Fig. 5.9: %CO ₂ de un lecho fluidizado de CaO sintético sometido a un campo acústico que primero se aplica y luego se apaga (y viceversa) durante la etapa de carbonatación.	180
Fig. 5.10: a) Presión frente a la velocidad del gas de entrada para el CaO sintético antes y después de estar sometido a un ciclo de calcinación/carbonatación con y sin sonido. b) Curvas de ruptura de CO ₂ durante 2 ciclos sucesivos con y sin sonido.	181
Fig. 5.11: a) %CO ₂ de un lecho fluidizado durante la calcinación de CaO sintético sometido a un campo acústico aplicado con diferentes intensidades. En b) se muestran las curvas de la evolución del CO ₂ obtenidas para distintas frecuencias.	182
Fig. 5.12: Presión frente a la velocidad de gas con la muestra sometida a la aplicación de un campo acústico de diferentes intensidades.	183
Fig. 5.13: a) Curvas de ruptura durante 2 ciclos consecutivos de calcinación/carbonatación llevados a cabo en ausencia de campos acústicos y con un campo acústico aplicado para CaO derivado de piedra caliza natural. b) Curvas de ruptura de CO ₂ medidas durante los primeros minutos de las etapas de calcinación.	184
Fig. 5.14: Curvas de ruptura de CO ₂ , con y sin sonido aplicado, carbonatando a 4 temperaturas de carbonatación distintas.	185
Fig. 5.15: Aumento de la caída de presión del gas a través del reactor debido al sonido.	186
Fig. 5.16: Rotura de un canal con el primer pulso de sonido en la etapa de carbonatación inferida del aumento brusco de la caída de presión.	186
Fig. 5.17: Apertura de un canal estable durante toda la etapa de carbonatación.	187
Fig. 5.18: Modos PULCAR y sin sonido para calcinación y carbonatación consecutivas realizados tanto con caliza como con dolomita.	187
Fig. 5.19: Comparación de los experimentos sin sonido, con sonido pulsado (PULCAR) y sonido continuo durante la carbonatación (CAR).	188
Fig. 5.20: Modos PULCAL y sin sonido para calcinación y carbonatación consecutivas realizados tanto con caliza como con dolomita.	188

- Fig. 5.21: Curvas de ruptura de CO₂ para varios ciclos de carbonatación en experimentos sin sonido y PULCAL para CaO derivado de caliza. .. 189
- Fig. 5.22: Curvas de ruptura para varios ciclos de carbonatación en experimentos sin sonido y PULCAL y CaO derivado de dolomita. .. 189
- Fig. 5.23: Evolución del %CO₂ durante la calcinación del ciclo 20 para experimentos con caliza realizados sin sonido calcinando a dos temperaturas diferentes (850 y 900 °C) y uno con sonido PULCAL a 850 °C. 190
- Fig. 5.24: Conversión en la etapa de calcinación para experimentos con caliza en las condiciones de la Fig. 5.23. 190
- Fig. 5.25: Capacidad de captura para experimentos con caliza en las condiciones de la Fig. 5.23. 191
- Fig. 5.26: Figura equivalente a la Fig. 5.23 realizada con dolomita. 191
- Fig. 5.27: Conversión en la calcinación para experimentos con dolomita en las condiciones de la Fig. 5.26. 192
- Fig. 5.28: Capacidad de captura para experimentos con dolomita en las condiciones de la Fig. 5.26. 192

Estudio bibliográfico

Cuidar nuestro planeta debe ser una prioridad para la sociedad actual si queremos que las generaciones futuras puedan disfrutar de él. Los derroches en energía y la necesidad materialista de poseerlo todo en los países industrializados sólo conducen al desarrollo no sostenible.

1.1 Antecedentes

La captura y almacenamiento de CO₂ emitido con los gases de combustión es reconocida como una medida necesaria a corto plazo destinada a paliar el calentamiento global originado por la creciente demanda de energía. La implantación de tecnologías a nivel industrial que permitieran lograr este objetivo podría representar una contribución estimada entre el 15% y el 55% sobre el conjunto de medidas destinadas a la reducción de emisiones de CO₂ generadas por combustibles fósiles a medio-largo plazo [1]. Uno de los grandes objetivos del VII Programa Marco de la UE es que, en 2018, 12 centrales termoeléctricas de 500 megavatios de producción se implanten en territorio europeo incluyendo algún tipo de tecnología de captura y almacenamiento de CO₂ [2].

Entre los procesos tecnológicos más viables de 2^a generación para la captura del CO₂ a nivel industrial se encuentra la tecnología Ca-Looping basada en la reacción reversible de carbonatación/calcinación del óxido de calcio CaO [3]. En esta tecnología, que actualmente funciona de manera eficaz en plantas a nivel piloto, se usa como precursor del sorbente una materia prima barata y disponible en gran cantidad como es la caliza natural (CaCO₃). La corriente de gas proveniente de la combustión es usada para fluidizar un lecho de CaO granular operado a velocidades de gas del orden de varios m/s para captura poscombustión (el CaO es producido por

la previa descarbonatación del CaCO_3 mediante calcinación). En el reactor de lecho fluidizado tiene lugar la carbonatación del CaO que de esta forma captura el CO_2 del gas de combustión. Durante la carbonatación, el tiempo de contacto entre el gas y las partículas de CaO es corto, de manera que se piensa que el CO_2 es capturado mayormente por la superficie de las partículas de CaO en una fase rápida determinada por la temperatura y la presión parcial de CO_2 . De acuerdo con la cinética de la reacción, el proceso de carbonatación es llevado a cabo de manera óptima a una temperatura de alrededor de $650\text{ }^\circ\text{C}$. El CaO parcialmente carbonatado es transportado a un segundo reactor de lecho fluidizado donde es calcinado mediante oxidación a temperaturas superiores a $900\text{ }^\circ\text{C}$. La calcinación da lugar a la descomposición del CaCO_3 en $\text{CaO}+\text{CO}_2$. El CO_2 efluye así del reactor de calcinación prácticamente puro y listo para su posterior compresión y almacenamiento. Ambos reactores de lecho fluidizado, el de carbonatación y el de calcinación, se encuentran interconectados, de manera que el CaO regenerado en el reactor de calcinación es de nuevo transportado al reactor de carbonatación para usarlo como sorbente en un nuevo ciclo. La viabilidad de la tecnología Ca-Looping para la captura eficiente de CO_2 ha sido demostrada en los últimos años mediante su implantación en diversas plantas a escala piloto de hasta 1.7 MWt de potencia. Los resultados demuestran capacidades sostenidas de captura superiores al 90% y permiten albergar cierto optimismo de cara al empleo de esta técnica a nivel comercial en un corto a medio plazo [3] [4].

Otro proceso dentro de la tecnológica energética en el que la aplicación de la tecnología Ca-Looping supone una considerable mejora es el de producción de H_2 por reformado de metano con vapor (SE-SMR). La eficiencia de este proceso de precombustión se ve significativamente incrementada mediante la captura en línea del CO_2 producido en reacciones intermedias del proceso [5]. Los lechos fluidizados en aplicaciones de precombustión suelen funcionar a velocidades de gas relativamente más bajas ($\sim 1\text{-}10\text{ cm/s}$) [6]. Se han simulado dos tecnologías comerciales de gasificación integrada en ciclo combinado (Texaco y Shell) para el proceso de *water gas shift* integradas con un proceso de captura de CO_2 en CaO (IGCC-CCS) mostrando que tienen un rendimiento satisfactorio [7]. Análisis de exergía y económicos indican que hay escenarios en los que la integración IGCC-CCS, así como las centrales de ciclo de pila de combustible de gasificación de carbón

integrada (IGFC-CCS), incluyendo la captura y almacenamiento de CO_2 , son económicamente viables [8]. Muy recientemente se ha propuesto un concepto de planta de energía solar concentrada (CSP) que utiliza la tecnología Ca-Looping para el transporte y almacenamiento de calor [9]. Esta energía solar concentrada estará disponible siempre que se suministre al calcinador la energía requerida para la descarbonatación mientras que la energía proveniente de la reacción exotérmica de carbonatación del CO_2 se liberará en el gas que la transporta y se transfiere a una turbina de gas cuando sea necesario. Liu *et al.* muestran otras propuestas de almacenamiento de energía [10].

Uno de los problemas que diezma la eficiencia de la tecnología Ca-Looping es la progresiva degradación que sufre el material conforme es ciclado debido a su sinterización al ser sometido a temperaturas muy elevadas necesarias para su descarbonatación durante la calcinación. Esto causa un descenso de su área superficial y por tanto también de su capacidad de captura de CO_2 conforme el número de ciclos de calcinación/carbonatación se incrementa. Esta pérdida de capacidad de captura debe ser compensada por la introducción de material fresco en cada ciclo y haciendo circular el material a velocidades elevadas. Mejorar la capacidad de captura del material representaría pues un beneficio substancial en la eficiencia del proceso tecnológico Ca-Looping [11]. Una posible estrategia orientada a este objetivo consiste en la modificación/síntesis de materiales avanzados mediante métodos físico-químicos [12] [13]. Estos nuevos materiales poseen en general una mayor resistencia a la sinterización y una mayor capacidad de captura en la fase rápida. No obstante, su uso en la práctica presenta una enorme desventaja desde el punto de vista económico frente a la utilización de caliza natural. Además, existen otros problemas asociados como la presencia de material inerte en la mayoría de los sorbentes modificados/sintéticos propuestos, cuyo uso incrementaría el requerimiento energético para la calcinación y requeriría del manejo de un mayor volumen de material. Por ello, no representan una alternativa realista a día de hoy frente al uso de la caliza natural en la tecnología Ca-Looping.

Uno de los métodos estudiados para aumentar la estabilidad del material es utilizar un material compuesto a base de SiO_2 y CaO [14]. En este caso, el SiO_2 podría obtenerse de un precursor abundante y barato como la cascarilla de arroz [15]

[16]. Itskos *et al.* [17] y Ping Sun *et al.* [18] también estudiaron el efecto de usar dolomita, basada en calcio y magnesio y con mayor estabilidad a altas temperaturas que la caliza y mayor resistencia a la sinterización [19]. Valverde *et al.* [14] observaron que la nano-sílice contribuye a un mejor comportamiento del sorbente a elevadas temperaturas, Itskos *et al.* [17] comprobaron que la dolomita tenía una mayor capacidad de captura que la caliza, tanto en presencia como en ausencia de SO_2 , y Sun *et al.* [18] obtuvieron que la dolomita se puede utilizar durante un mayor número de ciclos que la caliza, probablemente debido a su mayor resistencia a la sinterización. En estos estudios se usó termogravimetría (TGA) como técnica experimental. Mientras que en el proceso de TGA se utiliza una muestra muy pequeña por encima de la cual pasa un flujo de un centenar de centímetros cúbicos por minuto, en el montaje a escala de laboratorio que se utilizará en los experimentos relacionados con este proyecto de tesis, se utiliza una masa cuatro órdenes de magnitud mayor con un flujo que la atraviesa del orden del litro por minuto por lo que se estudiara también el efecto de una ineficiente transferencia de masa y calor si el Ca-Looping es operado a velocidades de gas reducidas.

En cuanto al efecto del SO_2 producido por la combustión del carbón, Sun *et al.* [18] estudiaron el efecto negativo que la captura simultánea de CO_2 y SO_2 tiene sobre la eficiencia de la técnica del Ca-Looping cuando se utiliza para la captura de CO_2 , mientras que Arias *et al.* [20] estudiaron la posible utilización del proceso Ca-Looping para la desulfuración de los gases efluentes de la combustión de combustibles fósiles. Sun *et al.* [18] comprobaron que la conversión (de CaO a CaCO_3), con el paso de los ciclos, decae mucho más rápido si se produce en presencia de SO_2 , mientras que Arias *et al.* [20] encontraron que el método de Ca-Looping en un lecho fluidizado circulante es una unidad de desulfuración excelente en la que puede llegar a alcanzarse eficiencias por encima del 95%.

Otras posibles estrategias útiles para la reactivación de la capacidad de captura de la caliza natural son su hidratación [21] [22] y el pretratamiento térmico [23]. La hidratación del material requiere la implantación de una unidad de generación de vapor de agua, lo cual reduce su competitividad económica [3], y tiene además como desventaja que el material hidratado posee una menor resistencia mecánica [24] por lo que las partículas pueden romperse con facilidad. Esto reduce la eficacia del

proceso de captura debido a la pérdida de material por elutriación. En cuanto al pretratamiento térmico del material sometiéndolo a altas temperaturas durante períodos muy prolongados de tiempo, ello requeriría de un consumo energético adicional y de una modificación del proceso actualmente ya validado a nivel piloto.

Una técnica de combustión avanzada que tiene como objeto reducir las emisiones de CO_2 es la conocida como “*Chemical Looping Combustión*” (CLC) cuya implantación a escala piloto ya ha dado lugar a resultados prometedores [25]. En esta técnica, la combustión tiene lugar en un reactor de lecho fluido donde un polvo de partículas de óxido metálico (M_xO_y) es fluidizado por una corriente de carburante gasificado. Las partículas de M_xO_y aportan el oxígeno para la combustión del gas. Así pues, el carburante gaseoso se oxida a CO_2 y H_2O en este reactor de reducción. Las partículas de óxido metálico que han oxidado el combustible gaseoso y han quedado reducidas (M_xO_{y-1}) son transportadas a un segundo lecho fluidizado, el reactor de oxidación, donde son oxidadas al ser fluidizadas por una corriente de aire enriquecido en O_2 . Una vez regeneradas en el reactor de oxidación, las partículas de M_xO_y son de nuevo transportadas al reactor de reducción volviéndose a repetir el ciclo de manera continuada. De este modo, al no ponerse en contacto el combustible con nitrógeno del aire, como ocurre en la combustión tradicional, los gases a la salida del reactor de reducción son solamente CO_2 y vapor de agua. Esta mezcla es fácilmente separable por condensación del agua, quedando así el CO_2 listo para su compresión y almacenamiento [26]. Así mismo, ha sido propuesta la integración con el método Ca-Looping (CLC-CaL), de manera que la reducción exotérmica del óxido metálico (por ejemplo CuO) en el calcinador ayudara a mitigar el consumo energético para la regeneración del CaO .

Obsérvese que tanto las tecnologías Ca-Looping como CLC destinadas ambas a la reducción de emisiones de CO_2 , se encuentran basadas en reacciones que se producen por el contacto entre fases sólida y gaseosa en reactores de lecho fluidizado. Por tanto, la eficiencia de estas técnicas se encuentra determinada en gran medida por que el contacto entre el gas y el sólido se produzca de manera eficaz así como por que exista una rápida transferencia rápida de temperatura en el reactor [27]. Usualmente, el lecho fluidizado es un sistema bifásico altamente heterogéneo [28] [29]. La formación de agregados por ejemplo no permite el contacto entre el gas

fluidizante y la superficie de las partículas situadas en el interior de los agregados. Otros fenómenos comunes en lechos fluidizados son la formación de canales estables y de burbujas que consienten al gas encontrar un atajo a través del lecho sin mezclarse de manera homogénea con las partículas. Así pues, es previsible que la aplicación de un método mediante el cual se lograra incrementar la superficie efectiva de contacto entre las fases sólida y gaseosa en el reactor de lecho fluidizado daría lugar a una mejora de la eficiencia de estas tecnologías.

En la literatura científica existen descritas numerosas técnicas destinadas a la homogeneización de la fluidización de medios granulares de probada eficacia. Entre estas técnicas encontramos la aplicación de vibraciones externas al lecho fluidizado, la agitación mediante útiles mecánicos (hélices, turbinas, etc.), la aplicación de pulsos acústicos, la centrifugación del lecho fluido, la agitación mediante bolas magnéticas emplazadas en el interior del lecho que son excitadas por un campo magnético variable [30], la aplicación de campos eléctricos [31], y la aplicación de micro-chorros de gas a muy alta velocidad [32]. En general, estas técnicas consiguen homogeneizar la fluidización de medios granulares mediante la rotura de grandes agregados de partículas y la desestabilización de canales y burbujas. No obstante, la aplicación de estas técnicas de asistencia a la fluidización a nivel industrial requeriría la realización de modificaciones importantes en los reactores cuya implementación y viabilidad deben ser todavía investigadas. Existe, sin embargo, una técnica de asistencia a la fluidización de bajo coste y fácil aplicabilidad a escala industrial basada en la aplicación de vibraciones acústicas sobre el lecho fluidizado [33] [34]. La aplicación de campos acústicos de alta intensidad (sonoprosesado) es una técnica eficaz para mejorar la transferencia de calor/masa en las reacciones gas-sólido que se realizan en lechos fluidizados [35]. Por ejemplo, la combustión de las partículas en reactores sólido-gas se ve notablemente favorecida por el sonoprosesado con una reducción adicional de las emisiones de NO_x y CO [35] [36] [37].

La perturbación ejercida por vibraciones acústicas uniformiza el estado de fluidización, aumentando así la superficie efectiva de contacto gas-sólido. Además, es previsible que el campo acústico origine una aceleración de la transferencia de masa y energía en el reactor por la alteración que produce sobre la fluido-dinámica del sistema [27], es decir tendrá lugar una transferencia más rápida de las moléculas

de CO₂ a través de la capa límite en la superficie de las partículas. Se encuentra ya probado que la aceleración de la transferencia de masa y temperatura causada por la aplicación de vibración acústica da lugar a un aumento de la eficiencia de procesos en reactores gas-sólido a alta temperatura como, por ejemplo, en reactores de combustión [27] [38]. Además, la mejora de la transferencia de temperatura contribuye a que la reacción tenga lugar de manera más homogénea en todo el reactor, lo cual contribuye a la reducción de emisiones de NO_x, CO, CO₂ y ceniza, emisiones que son potenciadas por la existencia de fuertes gradientes de temperatura [27].

Una extensa revisión sobre los métodos de captura de CO₂ se puede ver en la referencia [39].

1.2 Introducción

1.2.1 Cambio climático

Según el tercer informe del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático [40], creado por la Organización Meteorológica Mundial (OMM) y el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) en 1988, es necesario tomar acciones urgentes para paliar el cambio climático derivado del efecto invernadero. En él, se evidencia que el calentamiento global del planeta en los últimos 60 años es causado principalmente por uno de los gases de efecto invernadero: el dióxido de carbono (CO₂) emitido a la atmósfera por la combustión de fósiles.

1.2.2 Procesos de captura de CO₂

Una forma de reducir las emisiones de CO₂ consiste en capturarlo y almacenarlo de forma permanente. Se espera que el desarrollo de las nuevas tecnologías permita capturar el CO₂ dejando en niveles mínimos el emitido a la atmósfera. La investigación actual en este campo tiene como objetivo aumentar la eficiencia del proceso de captura y la reducción de costes. La posibilidad de dar un uso al CO₂

capturado también es objeto de una intensa actividad investigadora pues ello favorecerá la disminución de los costes de captura.

A continuación exponemos varios tipos de captura de CO₂ propuestos en la actualidad [41]:

Precombustión:

Esta tecnología se emplea generalmente en combinación con procesos de gasificación de carbón. Al gasificar el combustible con oxígeno se produce gas de síntesis que contiene principalmente CO y H₂. El CO se hace reaccionar con agua para generar más H₂ (lo cual produce CO₂). El hidrógeno se aprovecha energéticamente en una turbina para producir electricidad, o bien se almacena para su uso posterior. Por otro lado, el CO₂ se separa para su transporte y almacenamiento. La ventaja principal de esta opción es que el CO₂ se encuentra relativamente concentrado antes de la separación y se halla además a elevada presión por lo que se pueden emplear métodos de separación más eficientes [41].

Oxicombustión:

En este caso, la combustión se realiza con oxígeno en vez de aire, lo que hace que los gases de combustión estén constituidos casi exclusivamente por CO₂ (y agua) que se separa de forma relativamente sencilla. Este proceso requiere producción de oxígeno (como el anterior) y medidas especiales para poder realizar la combustión en condiciones adecuadas, pero constituye una tecnología altamente prometedora [41].

Poscombustión:

El CO₂ se separa de los gases generados tras la combustión convencional de los combustibles fósiles. Estos gases contienen mayoritariamente nitrógeno del aire empleado en la combustión. La opción más cercana a su comercialización en esta categoría es la absorción química, que consiste en hacer pasar la corriente de gases procedente de la combustión por una columna que contiene el sorbente disuelto, normalmente en agua, que capta el CO₂ mediante reacción química; posteriormente la corriente líquida sufre una etapa de regeneración en la cual el CO₂ capturado se libera para su posterior transporte y almacenamiento y el sorbente en fase líquida, libre de CO₂, se recircula al proceso [41].

Otro proceso de captura en poscombustión es el proceso de ciclos de carbonatación-descarbonatación (proceso Ca-Looping) en el que se están centrando numerosas investigaciones y ya hay algunas plantas piloto que demuestran su eficacia [42]. Este proceso es en el que nos vamos a centrar para intentar mejorar las propiedades de captura del sorbente (CaO).

1.2.3 Elección del método

Nos hemos decantado por la tecnología de captura de CO₂ de poscombustión basada en ciclos de carbonatación-descarbonatación o método Ca-Looping porque conlleva las siguientes ventajas:

1. El material sorbente se obtiene de la piedra caliza o de la dolomita: es abundante, barato y no tóxico.
2. El CaO poco activo es reciclable en la industria cementera.
3. El CO₂ capturado se puede reciclar o reutilizar: gas de síntesis, uso en la industria alimentaria, recuperación mejorada del petróleo, potenciador de la fotosíntesis, almacenamiento geológico, como disolvente, etc...

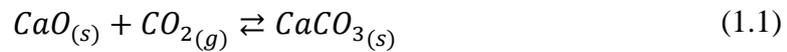
Las investigaciones en esta técnica se han centrado mucho en las características químicas del proceso de quimisorción pero no tanto en las físicas, que es donde nos queremos centrar.

1.2.4 Proceso Ca-Looping

La captura de CO₂ del gas efluente en los procesos de combustión es una de las técnicas propuestas para el control de las emisiones de CO₂. Consiste en usar un sorbente para eliminar el CO₂ del gas efluente de las plantas térmicas que queman combustibles fósiles y regenerar dicho sorbente en un reactor para producir un gas rico en CO₂ que luego es almacenado geológicamente. El sorbente debe poder reutilizarse un número elevado de ciclos para que la técnica sea viable comercialmente. Un material utilizado como sorbente es el CaO, que se puede

obtener de la piedra caliza natural (CaCO_3). Cuando se usa como sorbente el CaO , se habla de captura por “*Ca-Looping*”.

El método de *Ca-Looping* es un proceso de postcombustión para la captura de CO_2 que implica la separación del CO_2 por medio de sucesivas reacciones de carbonatación del CaO para capturar el CO_2 y calcinaciones de CaCO_3 para regenerar el sorbente. Los ciclos de carbonatación/calcinación se realizan por medio de dos lechos fluidizados interconectados [43]. El *Ca-Looping* se basa en la reacción reversible de gas-sólido entre el CaO y CO_2 para formar carbonato de calcio (CaCO_3) según la ec. (1.1):



La reacción de carbonatación se caracteriza por dos fases [44]:

- Fase inicial rápida, dominada por la cinética de reacción.
- Fase mucho más lenta, controlada por fenómenos de difusión

La reacción de descarbonatación se rige por la cinética de la reacción, y la velocidad de la misma se mantiene bastante uniforme hasta la conversión completa.

La dependencia de la presión de equilibrio de la reacción con la temperatura, viene dada de forma aproximada según Silcox por la expresión ec. (1.2) [45] [44]:

$$P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}} \cong 4.137 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{20474}{T}} [\text{bar}] \quad (1.2)$$

donde $P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}$ tiene unidades de bar y la temperatura T está medida en Kelvin. A una determinada temperatura, si la presión parcial de CO_2 (P_{CO_2}) es mayor que $P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}$, se produce la carbonatación del CaO y si P_{CO_2} es menor que $P_{\text{CO}_2}^{\text{eq}}$ se produce la descarbonatación. Las condiciones en las que se producen la carbonatación y la

descarbonatación en el proceso Ca-Looping están marcadas en la Fig. 1.1, para una presión parcial de CO_2 de 0.15 bares, que se corresponde aproximadamente con la mezcla de gases que entra en el carbonatador. Otros autores como Hu e Scaroni [46] y Barker [47] también obtuvieron experimentalmente otras curvas análogas a la de Silcox (ec. (1.2)).

1.2.5 Funcionamiento industrial

El proceso Ca-Looping con sus ciclos de sorción y desorción se esquematiza en la Fig. 1.2.

Las calizas naturales se consideran como las candidatas más adecuadas como precursoras de CaO a emplear en el proceso de Ca-Looping debido a su bajo precio y amplia disponibilidad [48] [11]. La captura del CO_2 tiene lugar en un reactor de lecho fluidizado (carbonatador) a temperaturas comprendidas entre 600-650 °C. Las partículas de CaO deben reaccionar con el CO_2 presente en el gas de fluidización con baja concentración en volumen (de alrededor de un 15%) en un tiempo de contacto corto, manteniendo idealmente una alta capacidad de captura rápida con el número de ciclos de carbonatación/calcinación [49] [50]. Las velocidades de gas en aplicaciones de captura de CO_2 de poscombustión son típicamente de unos pocos m/s [51] [52]. A la salida del carbonatador las partículas son transferidas, mediante una corriente de gas a un segundo lecho fluidizado (calcinador) donde se regenera el CaO mediante un calentamiento a temperaturas por encima de 900 °C típicamente. El calor necesario en la reacción de calcinación se produce por oxidación de carbón en el calcinador. Temperaturas altas son necesarias porque la concentración de CO_2 en el gas que abandona el calcinador ha de ser muy elevada (alrededor del 70-90%) y la cinética de la reacción tiene que ser rápida, con el fin de conseguir una calcinación completa durante el tiempo que las partículas permanecen en el calcinador [49]. En dicho calcinador, el CaCO_3 se descompone para producir CaO (que será transferido de vuelta al carbonatador mediante una corriente de gas) y un flujo concentrado de CO_2 listo para ser almacenado.

Normalmente, la capacidad de captura (gramos de CO₂ capturado / gramos de CaO inicial) de calizas calcinadas disminuye al aumentar el número de ciclos de carbonatación/calcinación, principalmente por la reducción progresiva del área superficial como resultado de la sinterización del material durante las etapas de calcinación [49] [11].

La técnica del Ca-Looping tiene de partida dos dificultades que limitan su eficiencia. Como ya hemos comentado, la primera es que la capacidad de captura durante la fase rápida, disminuye con el número de ciclos de carbonatación/calcinación, alcanzando un valor de aproximadamente el 20% de la capacidad de captura inicial después de 20 ciclos de carbonatación/calcinación y un valor residual en torno al 6% [53] [54]. En una instalación comercial, el sorbente operará después de muchos ciclos con su capacidad de captura residual, por lo que su valor debe ser lo mayor posible para minimizar la masa de sorbente por unidad de tiempo que ha de llegar al carbonatador para capturar un determinado caudal de CO₂ con el fin de obtener eficiencias de captura sostenidas [43] [55]. Hasta ahora, se ha encontrado que la capacidad de captura residual es aproximadamente la misma para varias calizas naturales en una diversa variedad de condiciones [17]. La mayoría de las calizas naturales exhiben una capacidad de captura rápida residual sólo de 0,06 (gramos de CO₂ capturados/gramos de CaO) [56]. La segunda dificultad se debe a la abrasión de las partículas del sorbente causada por las tensiones mecánicas y térmicas debidas a los cambios en la temperatura y de volumen específico (0,37 cm³/g de CaCO₃ y 0,30 cm³/g de CaO, a temperatura ambiente) y también por las colisiones experimentadas por las partículas a las altas velocidades del gas en el proceso. Esta abrasión conduce a la pérdida de material debido a elutriación de las partículas más finas. Mientras que el tamaño de partícula original utilizado en el proceso suele estar en el rango de cientos micras, es difícil capturar partículas por debajo de 10 micras que resultan de las fracturas. Por lo tanto es importante reducir al mínimo la tasa de abrasión para prolongar la vida útil del sorbente.

El aumento de la capacidad de captura y de la regeneración de los sorbentes basados en calcio representaría un beneficio sustancial en el rendimiento del proceso Ca-Looping siempre que permita una reducción de la tasa de circulación de sólidos y del requerimiento de energía en el calcinador [11]. Experimentos a escala piloto han

demostrado que la hidratación del CaO proporciona una capacidad de captura mayor que se mantiene a través de múltiples ciclos [21]. Otras estrategias para la reactivación del sorbente consisten en exponerlo a períodos previos prolongados de calcinación [23] o a una velocidad lenta de descarbonatación controlada [57]. Se llevan a cabo investigaciones alternativas para conferir una mayor resistencia a la sinterización mediante la producción de sorbentes sintéticos o modificados [12]. Estos enfoques se basan esencialmente en la manipulación del material a fin de evitar su pérdida de conversión debido a una disminución del área superficial por sinterización. Por otro lado, la velocidad de reacción de un lecho fluidizado también está limitada por la eficiencia del contacto gas-sólido y transferencia de calor/masa entre el gas y las partículas sólidas. De este modo, la carbonatación y descarbonatación pueden verse dificultadas en aplicaciones prácticas por un mal contacto gas-sólido y una ineficiente transferencia de calor/masa. Así pues, los experimentos de captura de CO₂ en poscombustión (a escala piloto) han mostrado una eficiencia de captura más baja cuando los lechos fluidizados operan en el régimen de burbujeo ($U_g \sim 1-10$ cm/s), en el que grandes burbujas de gas se forman rápidamente a través del lecho y disminuyen la eficacia del contacto gas-sólido, en comparación con la fluidización rápida, donde las partículas son arrastradas por flujos de gas a alta velocidad lo que favorece la transferencia de masa/calor ($U_g > 1$ m/s) [51].

1.2.6 Capacidad de captura multicíclica

La capacidad de captura se define como:

$$C = \frac{M_{CO_2}}{M_{ox}} \quad (1.3)$$

donde M_{CO_2} es la masa de CO₂ capturado durante el ciclo de carbonatación (calculado usando la ec. (1.4)) y M_{ox} es la masa de sorbente disponible al comienzo

del ciclo de carbonatación (sólo CaO en el caso de cal y CaO + MgO para la cal dolomítica). Una vez formado el MgO ya no reacciona de nuevo con el CO₂ en el rango de temperaturas y presiones parciales de CO₂ usadas en nuestros experimentos y, por lo tanto, es un material inerte. Por consiguiente, el valor máximo teórico de la capacidad de captura para la cal es $C_{cal}^{max} = 0.786$ mientras que para la dolomita es $C_{dol}^{max} = 0.458$.

La masa de CO₂ capturado se calcula directamente aplicando la ec. (1.4) y los gramos de CaO regenerados en la calcinación se obtienen calculando los gramos de CO₂ liberados (a partir del %CO₂ en volumen según ec. (1.4)) y posteriormente, aplicando la estequiometría de la reacción para saber los g CaO equivalentes.

La masa de CO₂ capturada o liberada en un intervalo de tiempo $t = t_2 - t_1$ se puede calcular a partir de la expresión:

$$M_{CO_2}(g) = \left| Pm_{CO_2} \times \frac{1}{V_{molar}} \times \phi_{salida} \times 10^{-3} \times \int_{t_1}^{t_2} [CO_2]_{inicial} - [CO_2]_{final} dt \right| \quad (1.4)$$

donde M_{CO_2} es la masa de CO₂ capturada durante el ciclo de carbonatación, Pm_{CO_2} es el peso molecular del CO₂, V_{molar} es el volumen molar (22.4 l/mol), ϕ_{salida} es la velocidad de flujo medida en el gas efluente, $[CO_2]_{inicial}$ es la concentración de CO₂ a la entrada del reactor y $[CO_2]_{final}$ es la concentración de CO₂ registrada en el analizador de gases.

1.2.7 Degradación del sorbente

El sorbente, cuando es sometido a repetidos ciclos, experimenta cambios de volumen a causa de su cambio estructural (el CaO ocupa un menor volumen que el CaCO₃). A altas temperaturas, las partículas que componen el sorbente se van sinterizando y van perdiendo poder de captura debido a la reducción de superficie específica. Un esquema de lo que puede suceder al cabo de muchos ciclos se muestra en la Fig. 1.3. Se observa cómo la muestra de CaO muy porosa y dispersa, pasa a ser

compacta y poco reactiva cuando se ve sometida a un gran número de ciclos. Ésta es la razón de que la capacidad de captura de CO₂ disminuya considerablemente en los primeros ciclos y luego se estabilice en la llamada capacidad de captura residual [21].

La degradación del sorbente es una razón fundamental por la que se decidió estudiar en este trabajo la modificación de dicho sorbente con el fin de aumentar la capacidad de captura, la capacidad de captura residual y la estabilidad de las partículas a alta temperatura. Para ello se pretende dificultar la sinterización de las partículas haciendo que sean dispersadas por un material inerte con mayor estabilidad térmica, como veremos en el capítulo 3, también intentaremos reactivar dicho material con vapor de agua en el capítulo 4 e intentaremos bajar la temperatura de calcinación mediante campos acústicos en el capítulo 5.

En la Fig. 1.4 se muestran imágenes SEM obtenidas con el microscopio Hitachi 5200 de alta resolución perteneciente al CITIUS (Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla) de una muestra de caliza natural con tamaño de partícula entre 710-2000 μm . En ellas se puede observar que la superficie de las partículas de la muestra fresca, antes de la precalcinación, es poco porosa con un área superficial muy pequeña BET $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ (medido mediante fisisorción con N₂). Una vez precalcinada, la superficie es activada transformándose en muy rugosa (BET = 11.1 m^2/g) debido a los poros que se abren con la salida del CO₂ del interior de la partícula y así obtenemos el CaO de partida para iniciar los ciclos. En las condiciones a las que hemos sometido la muestra en nuestros experimentos, pasados 10 ciclos Ca-Looping, se comprueba que las partículas se han sinterizado y vuelve a disminuir su área superficial BET $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$.

1.2.8 Reducción de la cohesión

Tal como se verá en el capítulo 3, el sorbente utilizado es un material cohesivo, por lo que las partículas se aglomeran y se ve dificultada la transferencia de CO₂ al material. Para aminorar la agregación, se puede recubrir las partículas con un aditivo

(nano-sílice), que actúa de dispersante evitando una excesiva aglomeración de las partículas de caliza [58] [59].

La cohesión de los materiales granulares finos se debe a la existencia de fuerzas atractivas entre partículas. Estas fuerzas atractivas pueden tener varios orígenes, aunque los más frecuentes son puentes líquidos entre las partículas (como es el caso de la arena húmeda) [60], fuerzas electrostáticas si las partículas están cargadas [61] y fuerzas de Van der Waals [62] [63]. Las dos primeras causas de fuerzas atractivas (puentes líquidos y fuerzas electrostáticas) pueden evitarse en caso de que sea necesario reducir la cohesión del material. En cambio, las fuerzas de van der Waals son omnipresentes puesto que deben su origen a las fuerzas entre los dipolos permanentes o inducidos que existen en los átomos y moléculas que forman las partículas [64].

Podemos calcular la fuerza de van der Waals entre dos cuerpos si admitimos que la fuerza de van der Waals entre moléculas es aditiva por pares y obedece a un potencial de interacción $u(z)$ del tipo Lennard-Jones:

$$u(z) = \frac{\lambda}{\varepsilon^6} \left[\left(\frac{\varepsilon}{z} \right)^{12} - \left(\frac{\varepsilon}{z} \right)^6 \right] \quad (1.5)$$

donde λ es la constante de London, cuyo valor depende de cuales sean las moléculas que interaccionan. En rigor, el primer término del potencial $u(z)$ no se debe a las fuerzas de van der Waals, sino que aproxima la fuerza repulsiva de origen cuántico entre las nubes electrónicas de ambas moléculas. La suma de las contribuciones de este término para todas las moléculas de una partícula da lugar a una fuerza de contacto que impide que las superficies de dos partículas vecinas se interpenetren y que en términos macroscópicos está descrita por el tensor de tensiones dentro de la partícula [65]. Por tanto, para obtener la energía de interacción correspondiente a la fuerza de van der Waals entre dos esferas de radio R_1 y R_2 hay que integrar el segundo término de la expresión de la ec. (1.5) sobre el volumen de ambas esferas.

En el caso que los radios de ambas esferas sean mucho mayores que la distancia de separación z entre ambas, la energía y la fuerza de interacción que se obtienen son:

$$U(z) = -\frac{A}{6z} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^{-1} \quad (1.6)$$

$$F(z) = -\frac{A}{6z^2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)^{-1}$$

donde A es la llamada constante de Hamaker, que está relacionada con la constante de London λ por [64]:

$$A = \pi^2 \rho_1 \rho_2 \lambda \quad (1.7)$$

donde ρ representa la densidad numérica de moléculas en cada cuerpo. Por tanto, la constante de Hamaker es una constante característica de cada sustancia y toma valores en torno a 10^{-19} J (ver **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.**). El valor de z en la ec. (1.6) no puede ser menor de unos 0.4 nm. La razón es que lo impiden las fuerzas repulsivas de origen cuántico que no hemos tenido en cuenta al hacer la integración de la ec. (1.5) para llegar a la ec. (1.6). Por tanto, dos esferas están en contacto si $z_0 = 0.4$ nm y están separadas si $z > 0.4$ nm.

La expresión (1.6) se ha obtenido para el caso ideal de dos esferas perfectas. Sin embargo, las partículas reales no son esferas perfectas. Cualquier partícula, aún de forma esférica tiene cierta rugosidad al menos del orden de la decena de nanómetros. Puesto que la parte atractiva del potencial de Lennard-Jones, ec. (1.6) decrece muy rápidamente, en una superficie rugosa son sólo los átomos o moléculas en las 'cimas'

de las asperezas de la superficie los que se sienten atraídos por la superficie de la partícula vecina, mientras que los átomos o moléculas en los valles entre asperezas no sienten ninguna atracción por la superficie de la partícula vecina [66] [67].

Material	A	Material	A
-	J	-	J
H ₂ O	(0.3- 3.0) x 10 ⁻¹⁹	Poliestireno	(0.56- 5.49) x 10 ⁻¹⁹
PMMA	0.63 x 10 ⁻¹⁹	PTFE	0.56 x 10 ⁻¹⁹
Parafina	0.63 x 10 ⁻¹⁹	Benceno	(2.3- 9.0) x 10 ⁻¹⁹
Al ₂ O ₃	(1.48- 1.55) x 10 ⁻¹⁹	TiO ₂	(1.1 - 3.10) x 10 ⁻¹⁹
SiO ₂	(0.855- 5.0) x 10 ⁻¹⁹	Cuarzo	(0.42- 4.13) x 10 ⁻¹⁹

Tabla 1.1: Constantes de Hamaker para algunas sustancias. Tomado de [87]. Cuando la columna correspondiente a la constante de Hamaker indica un rango, este se refiere al rango de los valores encontrados por distintos autores. (PMMA = polimetil-metacrilato, PTFE: poli-tetrafluoroetileno (teflón)).

Resolver rigurosamente el cálculo de la fuerza de atracción entre dos esferas rugosas usando el potencial (ec. (1.6)) es muy complicado. Sin embargo, es posible obtener conclusiones útiles usando un modelo simplificado modelando las asperezas como casquetes esféricos en la superficie de una esfera [68] [69]. Usando como ejemplo el caso más sencillo, la fuerza atractiva de van der Waals F_{at} entre una partícula de radio R con una aspereza hemisférica de radio r y un plano indeformable a una distancia d viene dada por [68]:

$$F_{at} = F_s + F_a \quad (1.9)$$

$$F_s = \frac{2A_1R^3}{3(d+r)^2(d+r+2R)^2} \quad (1.8)$$

Cuando la aspereza y el plano no están en contacto, mientras que cuando la aspereza y el plano están en contacto:

$$F_a = \frac{2A_2 r^3}{3d^2 (d + 2R)^2} \quad (1.10)$$

$$F_a = \frac{A_2 r}{6z_0^2} \left[1 + 2 \frac{h}{z_0} + \frac{h^2}{z_0} \frac{2h + 3z_0}{(h + z_0)^2} \right] \quad (1.11)$$

donde F_s y F_a son las fuerzas atractivas entre la partícula y el plano y entre la aspereza y el plano, respectivamente y $h = z_0 - d$ es la deformación de la aspereza cuando la aspereza y el plano están en contacto. Las expresiones de las ecs. (1.9) a (1.11) se representan en la Fig. 1.5 para $A_2 = 1.5 \pm 10^{-19}$ J (sílice, aprox.) y $A_1 = 0.65 \pm 10^{-19}$ J que es un valor típico para polímeros orgánicos (Ross y Morrison, 1988), $z_0 = 4$ Å (Krupp, 1967), $R = 15$ µm y $r = 12$ nm. Como puede verse la fuerza atractiva entre partícula y plano está dada muy aproximadamente por F_a cuando aspereza y plano están en contacto.

Obviamente, existe un tamaño óptimo de las asperezas para disminuir la fuerza atractiva entre partículas. Siguiendo con el modelo simplificado de contacto entre una partícula con una aspereza y un plano, cuando la aspereza es grande comparadas con el tamaño de la partícula no se consigue mucha reducción en la fuerza de adhesión y si la aspereza es pequeñas, aunque la fuerza de van der Waals entre la aspereza y el plano es muy pequeña, la partícula no se separa lo suficiente del plano como para que la fuerza de van der Waals entre la partícula y el plano sea despreciable y la fuerza de adhesión vuelve a crecer. Esto está ilustrado en la Fig. 1.6, tomada de la referencia [69].

En la práctica estas fórmulas no tienen mucha aplicación porque es muy difícil conocer el tamaño de las asperezas en la superficie de una partícula. Sin embargo, sí

son muy importantes las conclusiones que sacamos de ellas: la primera, que si reducimos el tamaño de las asperezas en la superficie, podemos reducir las fuerzas atractivas entre partículas y con ella la cohesión del material y la segunda, que para partículas con diámetro del orden de la decena de micrómetros el tamaño óptimo de las asperezas está en la decena de nanómetros. Una forma de reducir el tamaño de las asperezas de las partículas consiste en recubrir la superficie de las partículas con otras partículas de aditivo con tamaño del orden de la decena de nanómetros. De esta forma, las partículas de aditivo actúan como asperezas.

Es importante cuantificar qué cantidad de partículas de aditivo es necesario añadir al material para disminuir la cohesión. Si añadimos muy poca cantidad de aditivo las partículas de aditivo estarán demasiado separadas entre sí como para hacer algún efecto. Si añadimos mucha cantidad, podemos tener más de una monocapa de aditivo, con lo cual, como poco estaremos desperdiciando aditivo. Si asumimos que las partículas de aditivo se encuentran aisladas sobre la superficie de la partícula huésped, el porcentaje de recubrimiento de la partícula huésped (SAC, de sus siglas en inglés *Surface Area Coverage*) puede encontrarse a partir de la expresión de la ec. (1.12):

$$\frac{SAC}{100} = \frac{N\pi R_a^2}{4\pi R_h^2} = \frac{N}{4} \left(\frac{R_a}{R_h} \right)^2 \quad (1.12)$$

donde R_a es el radio de las partículas de aditivo, R_h es el radio de las partículas del material que queremos recubrir (partículas huésped) y N es el número de partículas de aditivo sobre cada partícula huésped. La relación entre recubrimiento superficial y porcentaje en peso de aditivo *%wt* viene dada por:

$$\frac{\%wt}{100} = \frac{N \frac{4}{3} \pi \rho_a R_a^3}{\frac{4}{3} \pi \rho_h R_h^3} = N \frac{\rho_a}{\rho_h} \left(\frac{R_a}{R_h} \right)^3 \quad (1.13)$$

donde ρ_a es la densidad de las partículas de aditivo y ρ_h es la densidad de la partícula huésped. Con esto, la relación entre $\%wt$ y SAC viene dada por:

$$\frac{\%wt}{100} = 4 \frac{\rho_a R_a}{\rho_h R_h} \frac{SAC}{100} \quad (1.14)$$

Distribuir eficientemente las partículas de aditivo sobre la superficie de las partículas huésped supone un problema técnico. La solución que hemos utilizado en este proyecto (un tambor rotante) se discute en el capítulo 3.

En la Fig. 1.7 podemos ver la diferencia de cohesión de los materiales que hay en los viales. De izquierda a derecha (de mayor a menor cohesión); CaCO_3 fina, CaCO_3 gruesa y CaCO_3 fina + 20% nano-partículas de SiO_2 . Se observa que el material más cohesivo forma agregados mayores.

1.2.9 Fundamento teórico del molino de bolas

En un principio, podría pensarse que para conseguir el recubrimiento de las partículas de caliza basta con mezclar las partículas de aditivo con las partículas de CaCO_3 , para lo cual se puede usar simplemente un tambor rotante. Sin embargo, las partículas de un material granular cohesivo, como las partículas finas de carbonato o el Aerosil R974 tienden a formar aglomerados [58]. Esto se debe a que las fuerzas atractivas de Van der Waals entre las partículas son más grandes que el peso de las

partículas, con lo que la acción de la gravedad no es suficiente para despegar dos partículas que estén en contacto. En el caso de las partículas nanométricas que se usan como aditivo, estos aglomerados contienen miles de partículas y alcanzan tamaños del orden de las decenas o centenas de micrómetros, puesto que al ser tan pequeñas, la relación entre las fuerzas de van der Waals y su peso es muy grande [70] [71] [72]. Si no rompemos los aglomerados, al mezclar el aditivo con la muestra a tratar simplemente mezclaremos los aglomerados de aditivo con las partículas de carbonato y no conseguiremos un recubrimiento eficiente. Por tanto, es necesario además romper los aglomerados de las partículas de aditivo en fragmentos lo más pequeños posible, pues como ya hemos visto en el punto anterior, el recubrimiento no será efectivo si no reduce el tamaño de las asperezas naturales en la superficie de las partículas de caliza.

En un molino de bolas, además de las partículas a tratar y de las partículas de aditivo, se añaden al tambor rotante partículas mucho más grandes (las bolas de molienda) que las partículas de la muestra. Las bolas han de ser además lo suficientemente grandes como para que al girar rápidamente el tambor no se fluidicen, sino que entren en régimen inercial y haya colisiones entre ellas. Como condición suficiente para que las bolas de molienda no se fluidicen podemos usar que la velocidad terminal de las partículas en el gas que llena el tambor (en nuestro caso, el aire) sea mucho mayor que la velocidad lineal de giro del tambor. Cuando esto se cumple, la fuerza de rozamiento entre las bolas de molienda es mucho menor que el peso de las bolas cuando estas se mueven con velocidades del orden de la velocidad de giro del tambor y puede despreciarse el efecto del gas sobre el movimiento de las bolas de molienda. Para la velocidad terminal v_t de las bolas de molienda podemos usar la fórmula de Stokes, puesto que las bolas de molienda son esféricas:

$$v_t = \frac{g(\rho_p - \rho_f)d^2}{18\mu} \quad (1.15)$$

siendo en nuestro caso $\rho_p = 2.55 \text{ g/cm}^3$ la densidad de las bolas de molienda, ρ_f la densidad del fluido (1.205 Kg/m^3 para el aire a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) y μ la viscosidad del fluido ($18.2 \times 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ para el aire a $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Usando que el radio del tambor que hemos utilizado es $R_t = 4.5 \text{ cm}$ y que la velocidad angular usada es $\omega = 55 \text{ rpm} = 5.76 \text{ rad/s}$, tenemos que la relación entre la velocidad terminal de las bolas de molienda que hemos utilizado y la velocidad lineal v del tambor es la reflejada en la ec. (1.16).

$$\frac{v_t}{v} = \frac{g(\rho_p - \rho_f)d^2}{18\mu\omega R_t} \approx 800 \gg 1 \quad (1.16)$$

donde hemos usado para el diámetro de las bolas de molienda $d = 1.70 \text{ mm}$ (el valor medio del rango de diámetros de las bolas de molienda utilizadas, de 1.55 mm a 1.85 mm).

Finalmente, otro requerimiento de las bolas de molienda es que han de ser mucho más duras que la muestra que se dispone en el tambor, pues en caso contrario podrían fracturarse y contaminar la muestra con sus fragmentos. En nuestro caso, aunque las bolas de molienda son de vidrio (un material frágil), son más duras que la fécula de maíz y que los agregados de nanopartículas de sílice, por lo que no esperamos que se fracturen.

Puesto que las bolas de molienda no se fluidizan por el movimiento del tambor, cuando el tambor se mueve las bolas se agitan y experimentan colisiones entre sí. En algunas de estas colisiones quedan atrapadas entre las bolas de molienda partículas de caliza y de aditivo. La colisión resultante rompe los agregados de partículas de aditivo en fragmentos menores, idealmente en partículas de aditivo individuales.

Hay dos mecanismos por los que la fractura de los aglomerados de nanopartículas resulta en el recubrimiento de las partículas micrométricas de la muestra. En primer lugar, las partículas de aditivo aisladas formadas tras las colisiones de agregados de sílice con las bolas de molienda se adhieren preferentemente a la superficie de las

partículas de caliza, pues el radio de curvatura local de las partículas de caliza es mayor que el radio de las partículas de aditivo, así que la fuerza de van de Waals entre caliza y aditivo es mayor que entre dos partículas de aditivo (véase la ec. (1.6)). En segundo lugar, siempre hay una región en el tambor en la que las bolas de molienda son arrastradas por el tambor en su movimiento ascendente y rozan con las bolas en movimiento descendente en las capas superiores. Esto da lugar a una cizalla dentro del material en el tambor, que hace que unas partículas rocen contra otras. Cuando las partículas de caliza a recubrir rozan contra aglomerados de nanopartículas, pueden arrancarles nanopartículas que queden adheridas a su superficie.

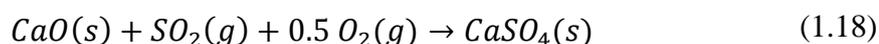
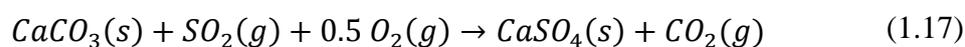
La calidad del recubrimiento depende de cómo de pequeños son los fragmentos en los que se rompen los agregados de partículas de aditivo: cuanto menores sean estos, mejor distribuidas acaban las partículas de aditivo en la superficie de la partícula huésped. A partir de los mecanismos físicos propuestos, se deduce que los factores que pueden afectar a la calidad del recubrimiento para una razón de peso entre aditivo y muestra dado son aquellos que afectan al número y violencia de los choques entre las bolas de molienda y los agregados de nanopartículas. Estos factores son el tiempo de proceso, la velocidad de giro del tambor y la masa de muestra para una cantidad dada de bolas de molienda (que no hemos estudiado aquí porque no era el objetivo de este trabajo).

1.2.10 Efecto de la presencia de H₂O y SO₂ durante la calcinación y la carbonatación

El trabajo experimental recogido en el capítulo 4 se realizó durante una estancia de 3 meses en la escuela de ciencias aplicadas de Cranfield University (Reino Unido).

El primer objetivo de este trabajo fue la medida del efecto que tiene la presencia de SO₂ en la capacidad de captura de un sorbente basado en CaO en el proceso de *Ca-Looping*. Cuando el CaO o el CaCO₃ a alta temperatura son atravesados por un flujo de gas que contiene SO₂ y O₂ a alta temperatura pueden reaccionar formando CaSO₄.

Uno de los problemas en el proceso Ca-Looping es la existencia de SO₂ en los gases provenientes de la combustión. Dicha presencia provoca la formación de CaSO₄ en la superficie de las partículas que no se descompone en el calcinador, con el consiguiente decaimiento en la capacidad del sorbente para capturar CO₂ debido a la disminución de superficie activa para reaccionar con el CO₂ en la fase de captura rápida. Esta sulfatación se produce mediante dos mecanismos, la sulfatación directa ec. (1.17) y la sulfatación indirecta ec. (1.18) [73].



En nuestros experimentos, el SO₂ lo pondremos sólo durante la etapa de calcinación de cada ciclo mientras que la carbonatación operará libre del mismo para intentar reproducir la composición de los gases de entrada que salen de una planta industrial. La ausencia de SO₂ en la etapa de carbonatación se justifica suponiendo que el gas que circula por el reactor de carbonatación ha pasado previamente a través de una unidad de desulfuración y, por tanto, está libre de SO₂. Por otra parte, el carbón usado para la oxicomustión en el calcinador posee cierto contenido en azufre. Así pues, los gases efluentes de esta oxicomustión, incluyendo SO₂, se liberan directamente en el calcinador.

En cuanto a estudios previos sobre el efecto del SO₂, Sun et al. [18] estudiaron el efecto negativo de la captura simultánea de CO₂ y SO₂ mientras que Arias et al. [20] estudiaron el efecto positivo de la utilización del proceso Ca-Looping para la desulfuración de los gases efluentes de la combustión de combustibles fósiles. Sun et al. [18] comprobaron que la conversión (de CaO a CaCO₃), con el paso de los ciclos, decae mucho más rápido si se produce en presencia de SO₂, mientras que Arias et al. [20] encontraron que el método de Ca-Looping en un lecho fluidizado circulante es una unidad de desulfuración excelente en la que puede llegar a alcanzarse eficiencias por encima del 95%.

El segundo objetivo de este trabajo fue comprobar si la adición de vapor de agua durante la etapa de calcinación es capaz de reactivar el sorbente evitando que el SO_2 reaccione con el material o, al menos, que sea capaz de reducir significativamente la tasa de disminución de la capacidad de captura de la muestra debido a la desactivación de la misma por el SO_2 . El motivo de usar vapor de agua es porque normalmente los combustibles como el carbón natural, contienen humedad del medio ambiente y resultaría más caro poner una etapa previa de secado del mismo. También sería posible la inyección directa de H_2O en el reactor. Manovic et al. [22] y Champagne et al. [74] comprobaron la mejora en la captura de SO_2/CO_2 y la mejora en la regeneración del sorbente en presencia de vapor de agua.

1.2.11 Aplicación de sonido al proceso

En este trabajo se describe el uso de un método físico no invasivo para favorecer la carbonatación/descarbonatación de CaO tanto en un lecho fijo como fluidizado con condiciones de Ca-Looping, que hemos llamado sonoprocesado y que básicamente consiste en la aplicación de una onda de sonido de alta intensidad y de baja frecuencia en lecho fluidizado. El objetivo de nuestro trabajo es analizar la mejora de la eficiencia del contacto gas-sólido y de la transferencia de calor/masa causada por esta técnica. La aplicación de campos acústicos de alta intensidad ya ha sido demostrada como una técnica sencilla y factible para mejorar una diversidad de procesos llevados a cabo en una amplia gama de condiciones y escalas [37] [38] [75] [76] [35] [77] [27]. Algunos ejemplos relevantes de los procesos de gas-sólido llevados a cabo en reactores de flujo rápido (velocidades de gas por encima de unos pocos m/s) sonoprocesados se pueden encontrar en la combustión de las partículas de carbón, la eliminación de contaminantes de los gases y otras aplicaciones de pirometalurgia [37] [38] [76] [35] [27]. Por otro lado, la aplicación de campos acústicos de alta intensidad ha sido también útil para mejorar los procesos en lechos fluidizados a escala de laboratorio con bajas velocidades de gas (del orden de cm/s). Por ejemplo, la aplicación de ondas de sonido para lechos fluidizados de polvos finos sirve para fomentar la expansión del lecho [78], mejorar la uniformidad de la fluidización y mejorar el mezclado de polvos [34] [79] [80]. Resultados recientes han

mostrado que la captura de CO_2 en lechos fluidizados a escala de laboratorio de polvos finos a temperatura ambiente (mediante adsorción física) se mejora notablemente con la aplicación de campos acústicos de alta intensidad [81].

Un gran número de investigaciones experimentales [35] muestran que diversos procesos gas-sólido están favorecidos por el sonoprocesado con un valor de umbral de la amplitud de la velocidad de oscilación u_0 de tal manera que $\text{Ma} = u_0/c \gtrsim 10^{-3}$, donde Ma es el número de Mach y c es la velocidad de propagación de las ondas de sonido. La tasa media de flujo de energía transportada por unidad de superficie y unidad de tiempo por una onda de sonido (intensidad del sonido) es $I_0 = (1/2)\rho c u_0^2$. Normalmente, la intensidad del sonido se cuantifica en decibelios (dB) de tal forma que $\text{SIL} = 10 \log_{10} (I_0/I_{\text{ref}})$, donde $I_{\text{ref}} = 10^{-12} \text{ W/m}^2$ es una intensidad de referencia. Por lo tanto, valores típicos de $\text{SIL} > 140 \text{ dB}$ son necesarios para intensificar considerablemente los procesos de gas-sólido [35] [36] [37].

En el caso de lechos fluidizados sonoprocesados, las oscilaciones de gas inducidas por la onda de sonido se superponen al flujo de gas de fluidización. El aumento relativo del número de Nusselt es proporcional a la raíz cuadrada de la relación de u_s con la velocidad relativa entre el gas y la partícula en ausencia de sonido [82], que es del orden de la velocidad del gas U_g [82] [83] [84]. Algunos procesos industriales se llevan a cabo en lechos fluidizados rápidos donde las partículas son arrastradas por el flujo de gas a velocidades del orden de su velocidad de sedimentación terminal. Un ejemplo de particular interés para el presente trabajo es la tecnología Ca-Looping para la captura de CO_2 en postcombustión, donde partículas de CaO/CaCO_3 con tamaño alrededor de $500 \mu\text{m}$ son arrastradas por los flujos rápidos de gas ($U_g > 4 \text{ m/s}$) [51] a temperaturas $T \simeq 600\text{-}650 \text{ }^\circ\text{C}$ en el carbonatador y $T \gtrsim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ en el calcinador [85] [43]. En estos lechos fluidizados rápidos, la aplicación de una onda sonora de baja frecuencia ($f = 100 \text{ Hz}$) con $\text{SIL} = 140 \text{ dB}$ produciría una velocidad de deslizamiento u_s del orden de U_g mientras que un aumento de 10 dB aumentaría u_s un orden de magnitud.

Como se verá en el capítulo 5, la capacidad de captura de CO_2 por CaO en condiciones de la tecnología Ca-Looping aumenta significativamente cuando el material es sometido a una vibración acústica. Además, esta capacidad se mantiene

cuando el material es sometido a un segundo ciclo de calcinación/carbonatación. Es de prever que esta técnica tendrá efectos positivos sobre cualquier otro proceso basado en la reacción gas-sólido en reactores de lecho fluidizado como, por ejemplo, el CLC. Otras ventajas de la aplicación de vibraciones acústicas en la tecnología Ca-Looping como asistencia a la fluidización y transferencia de masa y temperatura son su carácter no intrusivo, su alta competitividad económica y sencilla implantación a nivel técnico. Además, el generador de vibración acústica puede ser emplazado en una posición alejada de la zona de alta temperatura puesto que las ondas sonoras pueden transmitirse en fase gaseosa a lo largo de guías de onda.

1.3 Hipótesis y objetivos

Los principales objetivos de esta tesis pueden concretarse en los siguientes puntos:

- Construcción de un dispositivo experimental robusto para el estudio de captura de CO₂ en condiciones de Ca-Looping a escala de laboratorio (3 kW).
- Estudiar el efecto de la adición de nano-SiO₂ sobre la estabilidad térmica del sorbente: Debido a que la degradación del sorbente se debe a la sinterización de los poros y la consiguiente pérdida de superficie activa necesaria para la fase rápida de captura, una opción para retrasar la pérdida de eficiencia de captura del material es añadirle otro material que le dé estabilidad térmica a altas temperaturas.
- Estudio comparativo de la caliza y dolomita: Puesto que estudios en TGA con Dolomita (CaMg(CO₃)₂) indican que este precursor da lugar a un sorbente con mejor comportamiento que los basados únicamente en Ca, planeamos reproducir estos trabajos a escala de laboratorio en lecho fluidizado para estudiar y comparar el efecto del uso de este material en el proceso Ca-Looping.

- Estudio del efecto de la presencia de SO₂: Se quiere estudiar el efecto del SO₂ en el proceso Ca-Looping. Se pretende analizar si para la captura de CO₂ es más perjudicial la sulfatación indirecta o bien la directa.
- Estudio del efecto del sonido: Debido a la facilidad de implementar el sonido en las plantas industriales y teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos en estudios previos sobre otros procesos, se pretende desarrollar un estudio en detalle sobre el efecto del sonido sobre las distintas etapas del proceso Ca-Looping.
- Estudio de la reactivación mediante vapor de agua: El vapor de agua mejora la actividad del sorbente regenerando según se ha obtenido de estudios previos. En nuestro trabajo pretendemos estudiar su efecto sobre muestras pretratadas térmicamente muy sinterizadas, es decir, sobre muestras cuya capacidad de captura esté cerca de la capacidad de captura residual.

1.4 Referencias capítulo 1

- [1] B. Metz, O. Davison, H. D. Coninck, M. Loos y L. Meyer, «IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change,» *IPCC, Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, USA*, vol. 4, 2005.
- [2] <http://ec.europa.eu/research/fp7/>.
- [3] J. Blamey, D. R. Dugwell, P. S. Fennell y N. P. Paterson, «Mechanism of particle breakage during reactivation of CaO-based sorbents for CO₂ capture,» *Energy & Fuels*, vol. 24, n° 8, pp. 4605-4616, 2010.
- [4] A. Sanchez-Biezma, J. C. Ballesteros, L. Diaz, E. Zarraga, F. J. Alvarez, J. Lopez, B. Arias, G. Grasa y J. C. Abanades, «Postcombustion CO₂ capture with CaO. Status of the technology and next steps towards large scale demonstration,» *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 852-859, 2011.
- [5] M. C. Romano, E. N. Cassotti, P. Chiesa, J. Meyer y J. Mastin, «Application of the sorption enhanced-steam reforming process in combined cycle-based power plants,» *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 1125-1132, 2011.
- [6] K. Johnsen, H. J. Ryu, J. R. Grace y C. J. Lim, «Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO₂-acceptor,» *Chemical Engineering Science*, vol. 61, n° 4, pp. 1195-1202, 2006.
- [7] S. Chen, W. Xiang, D. Wang y Z. Xue, «Incorporating IGCC and CaO sorption-enhanced process for power generation with CO₂ capture,» *Applied Energy*, vol. 95, pp. 285-294, 2012.
- [8] N. S. Siefert y S. Litster, «Exergy and economic analyses of advanced IGCC--CCS and IGFC--CCS power plants,» *Applied Energy*, vol. 107, pp. 315-328, 2013.
- [9] S. E. Edwards y V. Materic, «Calcium looping in solar power generation plants,» *Solar Energy*, vol. 86, n° 9, pp. 2494-2503, 2012.

- [10] W. Liu, H. An, C. Qin, J. Yin, G. Wang, B. Feng y M. Xu, «Performance enhancement of calcium oxide sorbents for cyclic CO₂ capture-A review,» *Energy & Fuels*, vol. 26, n° 5, pp. 2751-2767, 2012.
- [11] B. Arias, J. C. Abanades y G. S. Grasa, «An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves,» *Chemical engineering journal*, vol. 167, n° 1, pp. 255-261, 2011.
- [12] J. M. Valverde, «Ca-based synthetic materials with enhanced CO₂ capture efficiency,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, n° 3, pp. 447-468, 2013.
- [13] V. Manovic y E. J. Anthony, «Lime-based sorbents for high-temperature CO₂ capture—A review of sorbent modification methods,» *International journal of environmental research and public health*, vol. 7, n° 8, pp. 3129-3140, 2010.
- [14] J. M. Valverde, A. Perejón y L. A. Pérez-Maqueda, «Enhancement of Fast CO₂ Capture by a Nano-SiO₂/CaO Composite at Ca-Looping Conditions».
- [15] H. Chen, C. Zhao y Q. Ren, «Feasibility of CO₂/SO₂ uptake enhancement of calcined limestone modified with rice husk ash during pressurized carbonation,» *Journal of Environmental Management*, vol. 93, pp. 235-244, 2012.
- [16] Y. Li, C. Zhao, Q. Ren, L. Duan, H. Chen y X. Chen, «Effect of rice husk ash addition on CO₂ capture behavior of calcium-based sorbent during calcium looping cycle,» *Fuel Processing Technology*, vol. 90, n° 6, pp. 825-834, 2009.
- [17] G. Itskos, P. Grammelis, F. Scala, H. Pawlak-Kruczek, A. Coppola, P. Salatino y E. Kakaras, «A comparative characterization study of Ca-looping natural sorbents».
- [18] P. Sun, J. R, C. Grace, J. Lim y E. J. Anthony, «Removal of CO₂ by Calcium-Based Sorbents in the Presence of SO₂».

- [19] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez y L. A. Perez-Maqueda, «Ca-looping for postcombustion CO₂ capture: A comparative analysis on the performances of dolomite and limestone,» *Applied Energy*, vol. 138, pp. 202--215, 2015.
- [20] B. Arias, J. M. Cordero, M. Alonso, M. E. Diego y J. C. Abanades, «Investigation of SO₂ Capture in a Circulating Fluidized Bed Carbonator of a Ca Looping Cycle».
- [21] F. Donat, N. H. Florin, E. J. Anthony y P. S. Fennell, «The influence of high-temperature steam on the reactivity of CaO sorbent for CO₂ capture,» *Environmental Science & Technology*, pp. 46, 1262-1269, 2012.
- [22] V. Manovic y E. J. Anthony, «Sequential SO₂/CO₂ capture enhanced by steam reactivation of a CaO-based sorbent,» *Fuel*, vol. 87, n° 8, pp. 1564-1573, 2008.
- [23] V. Manovic y E. J. Anthony, «Thermal activation of CaO-based sorbent and self-activation during CO₂ capture looping cycles,» *Environmental science & technology*, vol. 42, n° 11, pp. 4170-4174, 2008.
- [24] F.-C. Yu, N. Phalak, Z. Sun y L.-S. Fan, «Activation strategies for calcium-based sorbents for CO₂ capture: a perspective,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, n° 4, pp. 2133-2142, 2011.
- [25] A. Abad, J. Adanez, F. Garcia-Labiano, L. F. Diego, P. Gayan y J. Celaya, «Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion,» *Chemical Engineering Science*, vol. 62, n° 1, pp. 533-549, 2007.
- [26] V. Manovic y E. J. Anthony, «Integration of calcium and chemical looping combustion using composite CaO/CuO-based materials,» *Environmental science & technology*, vol. 45, n° 24, pp. 10750-10756, 2011.
- [27] S. V. Komarov, «Chapter Application of Airborne Sound Waves for Mass Transfer Enhancement,» de *Advanced Topics in Mass Transfer*, InTech, 2011, pp. 61-86.
- [28] D. Geldart, «Types of gas fluidization,» *Powder technology*, vol. 7, n° 5, pp. 285-292, 1973.

- [29] J. M. Valverde, *Fluidization of Fine Powders: Cohesive versus Dynamical Aggregation*, vol. 18, Particle Technology Series, 2013.
- [30] R. Pfeffer, «System and method for nanoparticle and nanogglomerate fluidization». Patente WO2005022667-A2, 10 03 2005.
- [31] M. J. Espin, J. M. Valverde, M. A. Quintanilla y A. Castellanos, «Electromechanics of fluidized beds of nanoparticles,» *Physical Review E*, vol. 79, n° 1, p. 011304, 2009.
- [32] J. A. Quevedo, A. Omosebi y R. Pfeffer, «Fluidization enhancement of agglomerates of metal oxide nanopowders by microjets,» *AIChE journal*, vol. 56, n° 6, pp. 1456-1468, 2010.
- [33] L. Massimilla, R. Chirone y G. Raso, «Apparecchiatura per la vibro-fluidizzazione di solidi mediante energia acustica e procedimento relativo». Patente 19498 A/90, 1990.
- [34] R. Chirone, L. Massimilla y S. Russo, «Bubble-free fluidization of a cohesive powder in an acoustic field,» *Chemical Engineering Science*, vol. 48, n° 1, pp. 41-52, 1993.
- [35] S. V. Komarov, M. Kuwabara y O. V. Abramov, «High power ultrasonics in pyrometallurgy: current status and recent development,» *ISIJ international*, vol. 45, n° 12, pp. 1765-1782, 2005.
- [36] J. S. Sabnis y F. A. Lyman, «Effect of oscillating flow on combustion rate of coal particles,» *Combustion and Flame*, vol. 47, pp. 157-172, 1982.
- [37] S. Yavuzkurt, M. Y. Ha, G. Rethof, G. Koopmann y A. W. Scaroni, «Effect of an acoustic field on the combustion of coal particles in a flat flame burner,» *Journal of Energy Resources Technology*, vol. 113, n° 4, pp. 286-293, 1991.
- [38] S. A. Koepke y J. Y. Zhu, «Pyrolysis of black liquor in a high-intensity acoustic field,» *Combustion science and technology*, vol. 140, n° 1, pp. 315-331, 1998.

- [39] M. E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. J. Anthony, M. J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J. R. Fernandez, M.-C. Ferrari, R. Gross, J. P. Hallett, R. S. Haszeldine, P. Heptonstall, A. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R. T. Porter, M. Pourkashanian, G. T. Rochelle, N. Shah, J. G. Yao y P. S. Fennell, «Carbon capture and storage update,» *Energy & Environmental Science*, vol. 7, nº 1, pp. 130-189, 2014.
- [40] IPCC, «IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change,» 2001. http://www.ipcc.ch/home_languages_main_spanish.shtml#.T83lWdXDQxE.
- [41] Ciudad de la energía, <http://www.ciuden.es/index.php/es/tecnologias>.
- [42] J. C. Abanades, E. de Zarraga, M. Alonso, Á. S. Hernández y N. Rodríguez, «Proyecto de construcción en La Pereda de una planta piloto de captura de CO₂ por postcombustión mediante ciclos de carbonatación - calcinación,» XII Congreso internacional de energía y recursos minerales, Oviedo, 2007.
- [43] P. Lisbona, A. Martinez y L. M. Romeo, «Hydrodynamical model and experimental results of a calcium looping cycle for CO₂ capture,» *Applied Energy*, vol. 101, pp. 317-322, 2013.
- [44] G. Rampinelli, G. Lozza y M. C. Romano, Artists, *Modello matematico di un reattore per la cattura della CO₂ post-combustione tramite ossido di calcio*. [Art]. Politecnico di milano.
- [45] G. D. Silcox, J. C. Kramlich y D. W. Pershing, «A mathematical model for the flash calcination of dispersed calcium carbonate and calcium hydroxide particles,» *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 28, nº 2, pp. 155--160, 1989.
- [46] N. Hu y A. W. Scaroni, «Calcination of pulverized limestone particles under furnace injection conditions,» *Fuel*, vol. 75, nº 2, pp. 177--186, 1996.
- [47] R. Barker, «The reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$,» *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, vol. 23, nº 10, pp. 733--742, 1973.
- [48] G. Grasa, B. Gonzalez, M. Alonso y J. C. Abanades, «Comparison of CaO-based synthetic CO₂ sorbents under realistic calcination conditions,» *Energy & Fuels*, vol. 21, nº 6, pp. 3560-3562, 2007.

- [49] J. Blamey, E. J. Anthony, J. Wang y P. S. Fennell, «The Calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, n° 2, pp. 260-279, 2010.
- [50] V. Manovic y E. J. Anthony, «Reactivation and remaking of calcium aluminate pellets for CO₂ capture,» *Fuel*, vol. 90, n° 1, pp. 233-239, 2011.
- [51] N. Rodriguez, M. Alonso, J. C. Abanades, A. Charitos, C. Hawthorne, G. Scheffknecht, D. Lu y E. J. Anthony, «Comparison of experimental results from three dual fluidized bed test facilities capturing CO₂ with CaO,» *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 393-401, 2011.
- [52] N. Rodriguez, M. Alonso y J. C. Abanades, «Experimental investigation of a circulating fluidized-bed reactor to capture CO₂ with CaO,» *AIChE Journal*, vol. 57, n° 5, pp. 1356-1366, 2011.
- [53] J. C. Abanades, «The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 90, n° 3, pp. 303-306, 2002.
- [54] J. C. Abanades y D. Alvarez, «Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime,» *Energy & Fuels*, vol. 17, n° 2, pp. 308-315, 2003.
- [55] J. C. Abanades, E. J. Anthony, D. Lu, C. Salvador y D. Alvarez, «Capture of CO₂ from combustion gases in a fluidized bed of CaO,» *AIChE Journal*, vol. 50, n° 7, pp. 1614-1622, 2004.
- [56] G. S. Grasa y J. C. Abanades, «CO₂ capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, n° 26, pp. 8846-8851, 2006.
- [57] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez, A. Perejon y L. A. Perez-Maqueda, «Constant rate thermal analysis for enhancing the long-term CO₂ capture of CaO at Ca-looping conditions,» *Applied Energy*, vol. 108, pp. 108-120, 2013.
- [58] J. M. Perez Ebri, *Recubrimiento de micro-partículas con nano-esferas para reducir la cohesión de medios granulares finos*, Proyecto fin de carrera, 2007.
- [59] J. M. Pérez Ebrí, *Modificación de materiales orientada a optimizar la captura de CO₂ en el proceso de Ca-Looping*, 2012.

- [60] H. Schubert, «Capillary forces-modeling and application in particulate technology,» *Powder Technology*, vol. 37, n° 1, pp. 105-116, 1984.
- [61] J. Q. Feng, «Electrostatic interaction between two charged dielectric spheres in contact,» *Physical Review E*, vol. 62, n° 2, pp. 2891-2897, 2000.
- [62] K. L. Johnson, *Contact mechanics*, Cambridge university press, 1987.
- [63] G. G. Adams y M. Nosonovsky, «Contact modelling. Forces,» *Tribology International*, vol. 33, n° 5, pp. 431-442, 2000.
- [64] H. Krupp, *Particle Adhesion. Theory and Experiment*, *Advan. Colloid Interface Sci.* 1 (1967), 111-239, 1967.
- [65] E. Barthel, «On the description of the adhesive contact of spheres with arbitrary interaction potentials,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 200, n° 1, pp. 7-18, 1998.
- [66] B. N. Persson y E. Tosatti, «The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, n° 12, pp. 5597-5610, 2001.
- [67] B. N. Persson, F. Bucher y B. Chiaia, «Elastic contact between randomly rough surfaces: comparison of theory with numerical results,» *Physical Review B*, vol. 65, p. 184106, 2002.
- [68] A. J. Forsyth y M. J. Rhodes, «A simple model incorporating the effects of deformation and asperities into the van der Waals force for macroscopic spherical solid particles,» *Journal of colloid and interface science*, vol. 223, pp. 133-138, 2000.
- [69] Y. I. Rabinovich, J. J. Adler, A. Ata, R. K. Singh y B. M. Moudgil, «Adhesion between nanoscale rough surfaces: I. Role of asperity geometry,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 232, n° 1, pp. 10-16, 2000.
- [70] W. Yao, G. Guangsheng, W. Fei y W. Jun, «Fluidization and agglomerate structure of SiO₂ nanoparticles,» *Powder Technology*, vol. 124, n° 1, pp. 152-159, 2002.
- [71] C. Zhu, Q. Yu, R. N. Dave y R. Pfeffer, «Gas fluidization characteristics of nanoparticle agglomerates,» *AIChE Journal*, vol. 51, n° 2, pp. 426-439, 2005.

- [72] X. S. Wang, V. Palero, J. Soria y M. J. Rhodes, «Laser-based planar imaging of nano-particle fluidization: Part I—determination of aggregate size and shape,» *Chemical engineering science*, vol. 61, n° 16, pp. 5476-5486, 2006.
- [73] G. Hu, K. Dam-Johansen, S. Wedel y J. P. Hansen, «Review of the direct sulfation reaction of limestone,» *Progress in energy and combustion science*, vol. 32, n° 4, pp. 386-407, 2006.
- [74] S. Champagne, D. Y. Lu, A. Macchi, R. T. Symonds y E. J. Anthony, «Influence of Steam Injection during Calcination on the Reactivity of CaO-Based Sorbent for Carbon Capture,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, n° 6, pp. 2241-2246, 2013.
- [75] A. L. Yarin, G. Brenn, O. Kastner, D. Rensink y C. Tropea, «Evaporation of acoustically levitated droplets,» *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 399, pp. 151-204, 1999.
- [76] S. V. Komarov, S. Nemeth y M. Hirasawa, «Acoustically assisted removal of nitrogen oxide from high temperature flue gas,» *Ultrasonics*, vol. 43, n° 4, pp. 241-246, 2005.
- [77] L. Moldavsky, M. Fichman y C. Gutfinger, «Enhancing the performance of fibrous filters by means of acoustic waves,» *Journal of aerosol science*, vol. 37, n° 4, pp. 528-539, 2006.
- [78] C. Zhu, G. Liu, Q. Yu, R. Pfeffer, R. N. Dave y C. H. Nam, «Sound assisted fluidization of nanoparticle agglomerates,» *Powder Technology*, vol. 141, n° 1, pp. 119-123, 2004.
- [79] A. Ajbar, Y. Bakhbakhi, S. Ali y M. Asif, «Fluidization of nanopowders: Effect of sound vibration and pre-mixing with group A particles,» *Powder technology*, vol. 206, n° 3, pp. 327-337, 2011.
- [80] P. Ammendola, R. Chirone y F. Raganati, «Effect of mixture composition, nanoparticle density and sound intensity on mixing quality of nanopowders,» *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 50, n° 8, pp. 885-891, 2011.

- [81] F. Raganati, N. Arena, P. Ammendola y R. Chirone, «Carbon dioxide adsorption in a sound-assisted fluidized bed of fine powders,» *21st International conference on fluidized bed combustion, Naples (Italy)*, vol. 2, pp. 445-452, 2012.
- [82] S. Yavuzkurt, M. Y. Ha, G. Koopmann y A. W. Scaroni, «A model of the enhancement of coal combustion using high-intensity acoustic fields,» *Journal of Energy Resources Technology*, vol. 113, n° 4, pp. 277-285, 1991.
- [83] D. Gidaspow, *Multiphase flow and fluidization: continuum and kinetic theory descriptions*, 1st ed ed., Elsevier, 1994.
- [84] J. M. Valverde, M. A. Quintanilla, A. Castellanos y P. Mills, «Experimental study on the dynamics of gas-fluidized beds,» *Physical Review E*, vol. 67, n° 1, p. 016303, 2003.
- [85] M. C. Romano, «Modeling the carbonator of a Ca-looping process for CO₂ capture from power plant flue gas,» *Chemical Engineering Science*, vol. 69, n° 1, pp. 257-269, 2012.
- [86] A. Lysikov, A. Salanov y A. G. Okunev, «Change of CO₂ carrying capacity of CaO in isothermal recarbonation-decomposition cycles,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, n° 13, pp. 4633-4638, 2007.
- [87] J. Visser, «On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 3, n° 4, pp. 331-363, 1972.

1.5 Lista de figuras

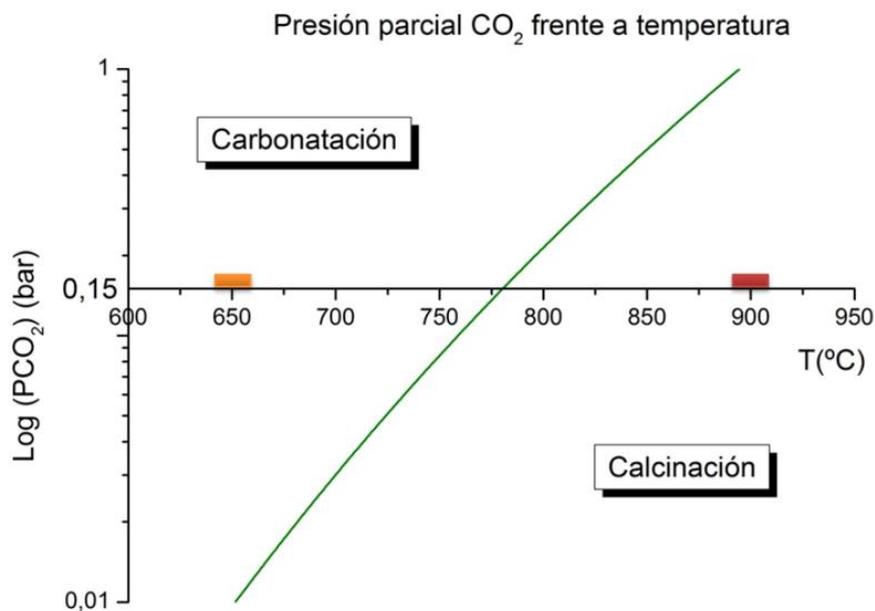


Fig. 1.1: Variación de la presión parcial de equilibrio frente a la temperatura (ec. (1.2)) y condiciones de operación para la carbonatación (naranja) y la calcinación (rojo) en nuestro montaje experimental.

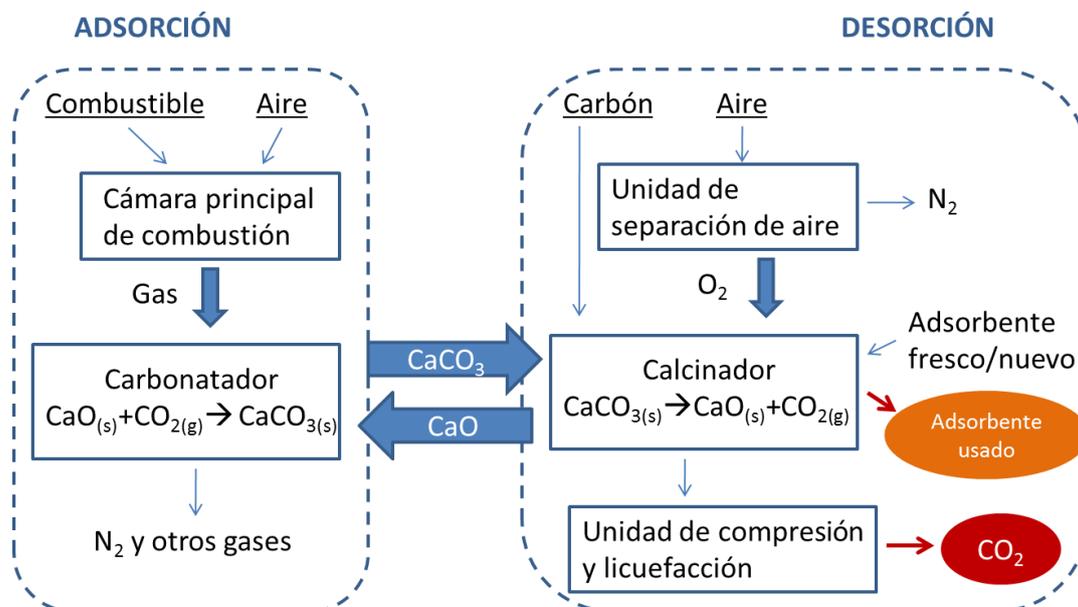


Fig. 1.2: Esquema del proceso de Ca-Looping

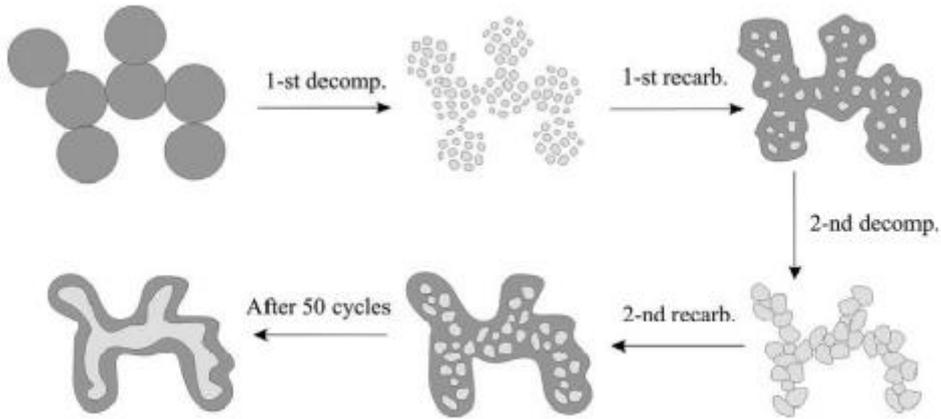


Fig. 1.3: Degradación del sorbente después de un gran número de ciclos. Adaptado de [86]

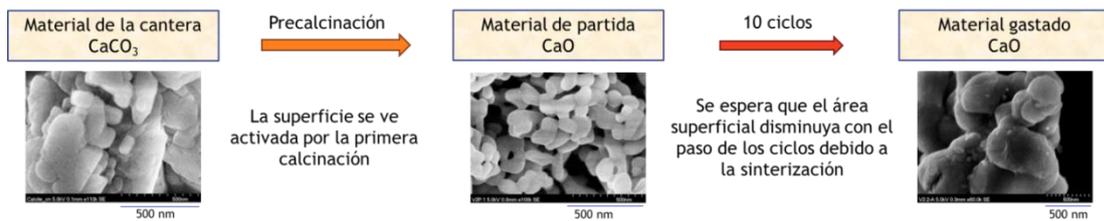


Fig. 1.4: Imágenes SEM de una caliza fresca, precalcificada y después de 10 ciclos Ca-Looping.

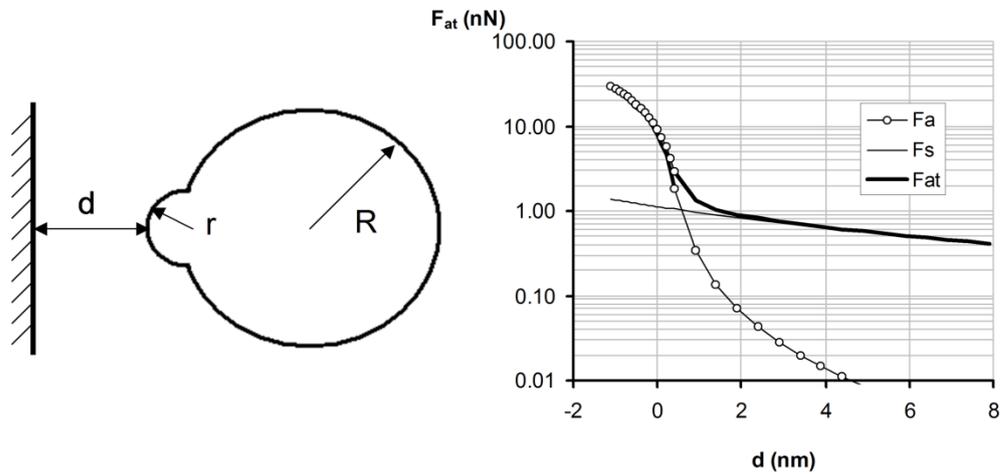


Fig. 1.5: Fuerza atractiva de van der Waals entre una esfera de radio R con una aspereza hemisférica de radio r y un semiespacio. La fuerza total F_{at} se compone de la suma de las fuerzas de van der Waals entre la esfera y el semiespacio F_s y entre la aspereza y el semiespacio.

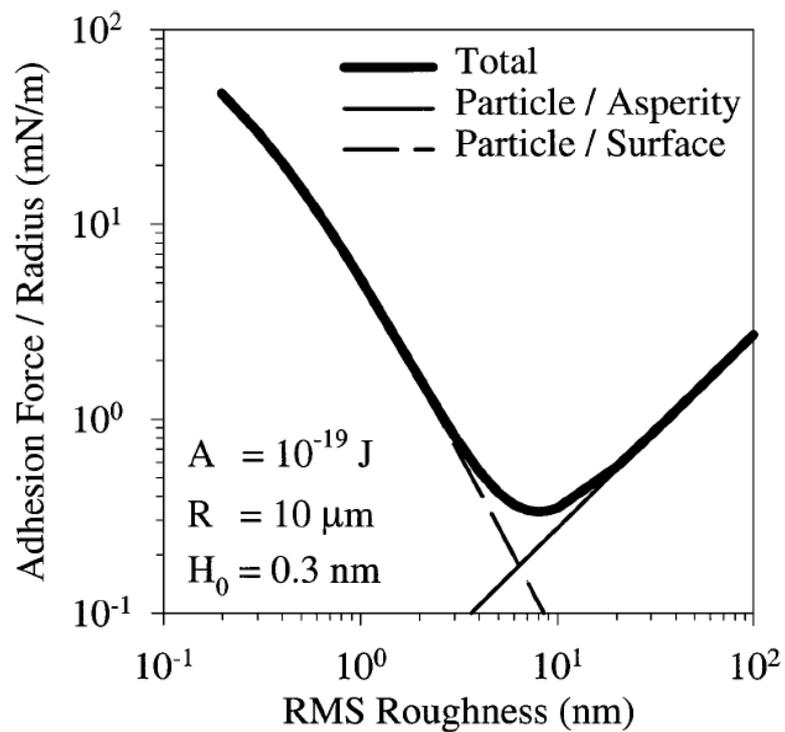


Fig. 1.6: Predicción de la fuerza de adhesión normalizada por el radio de la partícula entre una esfera de $10 \text{ } \mu\text{m}$ y una superficie plana rugosa. H_0 es la distancia de mínimo acercamiento que en el texto se representa por z_0 . (Gráfica tomada de [69])



Fig. 1.7: Materiales con distinta cohesión. De izquierda a derecha (de mayor a menor cohesión); CaCO_3 fina ($d < 425 \mu\text{m}$), CaCO_3 gruesa ($d < 710 \mu\text{m}$) y CaCO_3 fina + 20% nano-partículas de SiO_2 .

Dispositivo experimental

2.1 Introducción

Una parte fundamental del trabajo desarrollado durante esta tesis ha consistido en la construcción de un dispositivo experimental (Fig. 2.1) necesario para llevar a cabo los experimentos. Ha sido una parte clave porque se ha conseguido fabricar un dispositivo robusto, cuyos resultados son reproducibles y se encuentra totalmente automatizado para evitar el error humano a la hora de manipular el experimento.

Una de las ventajas de nuestro dispositivo es que permite estudiar tanto la química de la reacción como los fenómenos físicos en el proceso Ca-Looping, que se dan lugar en un reactor cuando se utilizan muestras de hasta casi 200 g. En función del régimen de fluidización, la captura de CO₂ viene afectada por la eficiencia de transferencia de masa y calor que a su vez está determinada por la eficiencia del contacto gas-sólido. Por otra parte, en experimentos de análisis termogravimétrico (TGA), donde se usan masas en torno a 10mg, la eficiencia de transferencia de masa y calor es óptima, lo cual sólo es así en el caso en el que el régimen de fluidización sea el de fluidización rápida, como ocurre en lechos fluidos circulantes en los que la velocidad del gas es de varios m/s [1]. Otra de las ventajas de nuestro dispositivo es la posibilidad de estudiar el efecto de la imposición de ondas acústicas de alta intensidad para potenciar captura de CO₂ y para ello se ha diseñado un sistema adecuado y totalmente.

Para llevar a cabo la construcción de este dispositivo experimental, entre otras cosas, se han diseñado y fabricado piezas en nuestro taller mecánico y circuitos electrónicos para controlar distintos dispositivos, hemos programado el sistema para que sea totalmente autónomo y automatizado y se han adaptado distintos elementos y aparatos que existen comercialmente.

2.2 Dispositivo para la captura de CO₂

El esquema básico del sistema fabricado para estudiar la captura de CO₂ es el mostrado en la Fig. 2.2 y está compuesto por:

2.2.1 Sistema selector del gas circulante

Para el trabajo recogido en el capítulo 3 (efecto del mezclado sorbente-aditivo) teníamos una toma de aire seco comprimido y una botella de mezcla técnica de gases 85% N₂+15% CO₂. Como sólo se usa un gas a la vez, se implementó un sistema consistente en dos electroválvulas controladas por ordenador de forma que sólo una de ellas actúa al mismo tiempo.

Posteriormente se mejoró el dispositivo con la idea de poder hacer la mezcla de gases en proporción variable con el objeto de usar distintas concentraciones de CO₂ en las etapas de carbonatación y calcinación, o incluso añadir una etapa de recarbonatación [2] y [3]. Para este fin se introdujo una tercera electroválvula y se cambió la botella de mezcla (ahora usada sólo para calibrar el analizador) por una botella de CO₂ 4.5 (≥ 99.995% de pureza).

2.2.2 Sistema de control de flujo y de presión

A la entrada de gases se sitúan dos reguladores de presión, uno para cada tipo de gas, con el objeto de asegurar que la presión máxima en el reactor de cuarzo no exceda un valor de seguridad indicado por el fabricante. Esta presión máxima es la que limita el flujo máximo de gas que entra en el reactor.

Después de cada regulador se conecta un controlador de flujo (MKS de 4500 sccm y Alicat de 500 sccm) para hacer que el gas circule con el caudal que deseamos y conseguir la mezcla de gases en la proporción pretendida. La velocidad del gas que se obtiene a la salida del reactor la registramos mediante la lectura de un caudalímetro (MKS). Disponemos de un manómetro diferencial entre la entrada y la

salida del reactor de cuarzo que nos permite medir la caída de presión del gas a través del lecho de partículas más la caída de presión en el filtro poroso de cuarzo. Este manómetro es fundamental para saber si se ha abierto un canal en la muestra puesto que en ese momento la presión disminuye bruscamente. Los parámetros medidos por los controladores de flujo, el caudalímetro y el manómetro se registran y controlan automáticamente mediante un programa desarrollado específicamente para este fin (LabView).

Después del caudalímetro se colocan dos rotámetros regulables (uno de 500 cm³/min y otro de 5000 cm³/min) para evitar que circule por el analizador de gases (Servomex serie 4000) un flujo de gas superior 300 cm³/min (máximo admisible). Posteriormente, adquirimos otro analizador de gases (Servoflex 5200) que admite hasta 10000 cm³/min y, puesto que lo máximo que utilizamos en nuestros experimento son 2000 cm³/min, ya no son necesarios dichos rotámetros.

2.2.3 Reactores de cuarzo

Disponemos de 4 reactores de cuarzo con dos placas porosas distintas. El reactor 1 tiene la placa del número 4 (10-16µm) y los reactores 2, 3 y 4 la tienen del número 3 (16-40µm). Los reactores tienen un diámetro interior de 4.5cm Fig. 2.3 y están fabricados a medida. En los resultados recogidos en este trabajo sólo se han comparado las series de experimentos que se han realizado en el mismo reactor.

2.2.4 Sistema de control de temperatura

El horno utilizado puede alcanzar y mantener de forma continuada una temperatura de 1150°C e incorpora un controlador del tipo PID que permite programar el comportamiento deseado (rampas y tiempos de permanencia) mediante un software externo utilizando los protocolos RS232 o MODBUS. Para registrar la temperatura se utilizó un termopar de varilla tipo K externo conectado a la tarjeta de adquisición de datos y estando en contacto con la pared del reactor en el centro del horno. En los experimentos en los que ha sido posible, se ha introducido otro termopar tipo K dentro de la muestra.

En nuestro trabajo, la fase de descarbonatación se hace utilizando el mismo flujo de 85% N₂+15% CO₂ o un flujo de aire seco. Esta limitación es debida a que el horno empleado no permite calentamientos y enfriamientos rápidos. Esto impide realizar calcinaciones en atmósferas de alta presión parcial de CO₂ como ocurre en la práctica.

2.2.5 Sistema de filtrado de partículas finas

Se consideró necesario fabricar en el taller propio del laboratorio una celda de elutriación, que consiste en un filtro para que las partículas finas se queden atrapadas en él. La trampa de partículas consiste, básicamente, en un cilindro de un diámetro interior muy superior al de los tubos del experimento para que la velocidad del gas en él disminuya considerablemente y así atrapar las partículas por sedimentación. Se comprobó que las partículas muy finas de absorbente y de sílice se elutrian del reactor cuando tenemos altos flujos de gas o cuando tenemos aplicado un campo acústico de alta intensidad y hubo que atraparlas por dos motivos:

- En el analizador de gases sólo pueden entrar partículas menores de 3 μm.
- Es necesario saber la cantidad de sorbente “perdido” para que los cálculos sean más precisos.

Para las partículas tan finas que no se ven atrapadas por sedimentación, se puso un filtro de algodón que no permite el paso a partículas visibles y tampoco tiene una caída de presión notable. Esto es importante porque si ponemos un filtro de acero sinterizado, la caída de presión aumenta tanto que el controlador de flujo no es capaz de establecer el flujo deseado sin sobrepasar la presión máxima del regulador de presión.

2.2.6 Sistema de detección de CO₂

Para detectar la concentración de CO₂ se dispone de dos analizadores de gases con un sensor de infrarrojos que detecta el % en volumen de CO₂ que circula instantáneamente a través de él. El analizador se conecta con el programa del ordenador para monitorizar y registrar los datos de la concentración de CO₂.

Las limitaciones que tenemos con el analizador SERVOMEX 4000 son las siguientes:

- No admite flujos mayores a 300 cm³/min (solucionado como se ha explicado).
- No admite partículas mayores a 3 μm (solucionado como se ha explicado).
- Admite muy poca cantidad de agua. Para este trabajo no se han utilizado sorbentes que contengan agua (salvo la cantidad mínima que pueden coger del ambiente).
- El rango del sensor es de 0-25% vol. CO₂ y en la calcinación puede llegar a saturarse.

Par solucionar el último punto se adquirió el analizador SERVOFLEX 5200, que permite flujos de hasta 10000 cm³/min y cuyo rango es de 0-50%. El resto de limitaciones las comparte así como la solución encontrada para ellas.

Los dos analizadores se calibraban justo antes de cada experimento para evitar posibles errores de offset y de deriva que luego habría que corregir en el análisis de los datos.

2.2.7 Sistema de procesado de datos

Para automatizar el protocolo de medida a través de la tarjeta de adquisición de datos, se realizó un programa específico en LabView, que se optimizó y se adaptó a los requerimientos de este trabajo. El programa tiene una primera solapa en la que se introducirán todos los parámetros de entrada que se registrarán en un archivo

(Fig. 2.4) y otra solapa donde seremos capaces de monitorizar en tiempo real como discurre el experimento (Fig. 2.5). Una vez registrados los datos se utiliza otro programa realizado en MatLab para el análisis de datos.

Todo este sistema se podía monitorizar y controlar remotamente (Fig. 2.6) desde cualquier lugar con acceso a internet con un ordenador o cualquier dispositivo con sistema operativo Android. Esto se consideró importante por seguridad debido a las altas temperaturas de funcionamiento junto con la larga duración de los experimentos así como por economía de la botella de mezcla técnica dado el elevado precio y plazo de entrega de la misma.

2.2.8 Sistema de sonido

Para los experimentos de captura de CO₂ en presencia de ondas sonoras se empleó un sistema generador de sonido (Fig. 2.8) consistente en un generador de funciones que produce una onda eléctrica senoidal con una frecuencia fijada y que se envía a un amplificador de 500W nominales. Este amplificador de señal excita un altavoz Beyma 8G40 tipo 8W woofer, el cual genera una onda sonora que es guiada hacia el lecho mediante una guía de onda que está calculada para obtener una onda plana en el interior del reactor y estanca gracias a una membrana diseñada a tal fin. Esta membrana tiene que ser de un material que no deje pasar el gas de una zona a otra y que resista una diferencia elevada de temperaturas entre sus dos caras (la del altavoz a temperatura ambiente y la que da al reactor que llega a alcanzar los 950 °C) y que tenga un buen coeficiente de transmisión acústico. Otro punto importante es la forma de sujetar dicha membrana. Si está demasiado o muy poco tensa no será capaz de transmitir el sonido de alta intensidad porque disminuye su coeficiente de transmisión. Además, si se crean dobleces a la hora de fijarla, se romperá por ese punto debido al estrés térmico y mecánico, lo que causaría fugas y pérdida de intensidad acústica en el reactor. Por todo ello y, para garantizar la reproducibilidad del experimento, se ha diseñado y fabricado un útil (Fig. 2.7) que permite, por un lado situar la membrana en él siempre de la misma forma, y por otro garantiza su libre movimiento de forma que no rompa y permite que su coeficiente de transmisión

acústica sea máximo. Para resistir temperaturas elevadas se ha optado por una membrana de una silicona especial que es de un producto comercial.

Para caracterizar la transmisión de sonido a través de la membrana y conocer qué intensidad llega a la muestra se utiliza un micrófono de condensador tipo 46BD de la marca *G.R.A.S sound & vibration*. Con este micrófono, se comprueba la atenuación de sonido debido a ella midiendo la intensidad sonora justo antes de la membrana (que llamaremos intensidad nominal) y justo después de ella teniendo una muestra dentro del reactor de cuarzo del mismo tipo del que se utiliza en los experimentos. Por otro lado, para conocer la intensidad de sonido que llega al interior de la celda, se introduce el micrófono dentro del reactor (tapando el orificio por donde entra el cable con parafilm), se sitúa rasante a la muestra tipo y se mide la intensidad aquí y antes de membrana. Se repite para varias posiciones del amplificador y ya tenemos datos suficientes para hacer una estimación de cómo se transmite el sonido a través de la muestra. En la Fig. 2.9 se muestran los resultados para la intensidad del sonido en función de la profundidad de muestras de caliza con distinto tamaño medio de partícula con una celda expresamente fabricada con taladros equiespaciados cada 1 cm (Fig. 2.10). Como puede observarse, existe una atenuación muy importante en el caso de partículas finas, pero para partículas de tamaño superior a unas 400 micras, la intensidad del sonido se mantiene a un nivel alto hasta profundidades de varios cm que son del orden de la altura de la muestra usada en nuestros experimentos. En el caso de las partículas de mayor tamaño ($d > 710 \mu\text{m}$) la onda acústica atraviesa la muestra como como en el ensayo en blanco. Hay que tener en cuenta no obstante que este experimento se ha llevado a cabo en ausencia de flujo de gas.

Durante un experimento de captura de CO_2 solo medimos la intensidad de sonido nominal. Al ser un micrófono de condensador se necesita una adaptación de señal cuya salida se puede ver directamente en un polímetro de valor eficaz o mediante un osciloscopio que promedie la señal para mayor exactitud. Como el dispositivo experimental está automatizado, se hizo un sistema básico de control a base de transistores y relés para que el ordenador controle cuando el sonido tiene que estar encendido o apagado.

Debido a que la caja de resonancia del altavoz es bastante estanca y a la necesidad de altas intensidades acústicas (del orden de 157 dB), la bobina del altavoz se quemó en más de una ocasión. Se solucionó mediante un potente ventilador que enfría la zona situada entre la membrana y el altavoz. De esta forma el altavoz puede funcionar más de 32 horas seguidas sin que se rompa.

2.3 Sevilla Powder Tester (SPT)

Para medir las propiedades de flujo, con y sin sonido, hemos usado el SPT (*Sevilla Powder Tester*) [4] [5], equipo desarrollado y patentado por el grupo EHD-CGM de la Universidad de Sevilla. Este aparato permite medir de manera cuantitativa la cohesión del material y su compresibilidad en función de la consolidación previamente aplicada.

En el SPT la muestra de material granular se coloca en una celda de fluidización cilíndrica de 4.42 cm de diámetro interior. La celda es simplemente un tubo de metacrilato al que se ha fijado un filtro de partículas de metal sinterizado (tamaño de poro 5 μm) que sirve a la vez como difusor para el flujo de gas y para retener las partículas. La celda de fluidización se coloca sobre un soporte y se cubre con una pieza que cuentan con tomas para la entrada y salida de gas. Ambas piezas cierran herméticamente. La pieza superior aloja un sensor de ultrasonidos que se encarga de medir la altura del asiento. La celda de fluidización, con su base y su soporte para el sensor de ultrasonidos se coloca sobre un agitador para el caso de que sea necesario agitar la muestra cuando se impone el flujo de gas para conseguir fluidizarla.

El resto de los aparatos que integran el montaje experimental del SPT se encuentra dentro de un rack situado junto al agitador. Dentro del rack, un juego de válvulas se encarga de establecer la dirección del flujo de gas dentro de la celda de fluidización. Diremos que el flujo de gas es directo cuando atraviesa la celda de fluidización de abajo a arriba e inverso cuando el flujo de gas atraviesa la celda de fluidización de arriba a abajo. Un par de controladores de flujo montados en paralelo se encarga de mantener el valor de flujo de gas que se desee. Uno de los

controladores de flujo tiene un rango de 0 a 200 cm³/min mientras que el otro tiene un rango de 0 a 2000 cm³/min. Para mantener el error experimental en el valor del flujo de gas lo más pequeño posible, el montaje experimental usa el controlador que tiene un rango más ajustado al flujo que se desea. Finalmente, un par de manómetros diferenciales mide la caída de presión entre la entrada de gas en el soporte de la celda y la atmósfera. Al igual que con los controladores de flujo, los manómetros diferenciales son de distinto rango (1 KPa y 10 KPa) para minimizar los errores experimentales. Finalmente, un ordenador controla todo el dispositivo de forma que la adquisición de datos se haya completamente automatizada.

El SPT mide la resistencia a la tracción del material y su fracción sólida frente al esfuerzo de consolidación utilizado para consolidar el material. El procedimiento seguido es el siguiente: Al iniciar una medida, el asiento se fluidiza mediante flujo directo de gas. Una vez el material ha sido fluidizado, se corta el flujo de gas y se deja que el material colapse. De esta forma se obtiene una fracción sólida inicial reproducible. El siguiente paso depende de si queremos que el esfuerzo de consolidación sea menor o mayor que el peso por unidad de área del material. Si queremos que el esfuerzo de consolidación sea un valor menor que el peso por unidad de área, se mantiene cierto flujo directo de gas, de forma que el esfuerzo de consolidación del material es el peso por unidad de área menos la caída de presión del gas a través del asiento:

$$\sigma_c = \frac{mg}{S} - \Delta p \quad (2.1)$$

Si queremos consolidar el material a esfuerzos de consolidación mayores al correspondiente a su propio peso por unidad de área, se usa un flujo inverso de gas para comprimir la muestra con el gas hasta el valor deseado del esfuerzo de consolidación, que se toma como el peso por unidad de área más la caída de presión del gas:

$$\sigma_c = \frac{mg}{S} + \Delta p \quad (2.2)$$

Una vez alcanzado el esfuerzo de consolidación deseado, el sensor por ultrasonidos mide la altura del asiento, de forma que conocida la masa de este y la densidad de las partículas se puede determinar la fracción sólida del material.

El siguiente paso es usar un flujo directo de gas para romper el asiento del material. Mientras el material se comporta como un sólido, la caída de presión del gas a su través es proporcional al flujo de gas, al igual que en un medio poroso. Si el material fuese no cohesivo, la caída de presión aumentará hasta igualar al peso por unidad de área del material, momento en el cual el gas puede levantar las partículas y fluidizar la muestra. En cambio, si el material es cohesivo, la caída de presión sobrepasa a este valor debido a que el gas no sólo ha de sostener el peso de las partículas para fluidizar el material, sino que además ha de romper los enlaces entre las partículas. Por esta razón se toma como resistencia a la tracción de la muestra el máximo valor de la caída de presión menos el peso por unidad de área del material. Una descripción más extensa del SPT y de su funcionamiento se encuentra disponible en la referencia [4].

2.4 Referencias capítulo 2

- [1] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez y L. A. Perez-Maqueda, «Ca-looping for postcombustion CO₂ capture: A comparative analysis on the performances of dolomite and limestone,» *Applied Energy*, vol. 138, pp. 202-215, 2015.
- [2] B. Arias, G. S. Grasa, M. Alonso y J. C. Abanades, «Post-combustion calcium looping process with a highly stable sorbent activity by recarbonation,» *Energy & Environmental Science*, vol. 5, n° 6, pp. 7353-7359, 2012.
- [3] G. Grasa, I. Martinez, M. E. Diego y J. C. Abanades, «Determination of CaO carbonation kinetics under recarbonation conditions,» *Energy & Fuels*, vol. 28, n° 6, pp. 4033-4042, 2014.
- [4] J. M. Valverde, A. Castellanos, A. Ramos, A. T. Perez, M. A. Morgan y P. K. Watson, «An automated apparatus for measuring the tensile strength and compressibility of fine cohesive powders,» *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, n° 7, pp. 2791-2795, 2000.
- [5] A. Castellanos, J. M. Valverde y M. A. Quintanilla, «The Sevilla powder tester: a tool for characterizing the physical properties of fine cohesive powders at very small consolidations,» *KONA Powder and Particle Journal*, vol. 22, pp. 66-81, 2004.

2.5 Lista de figuras

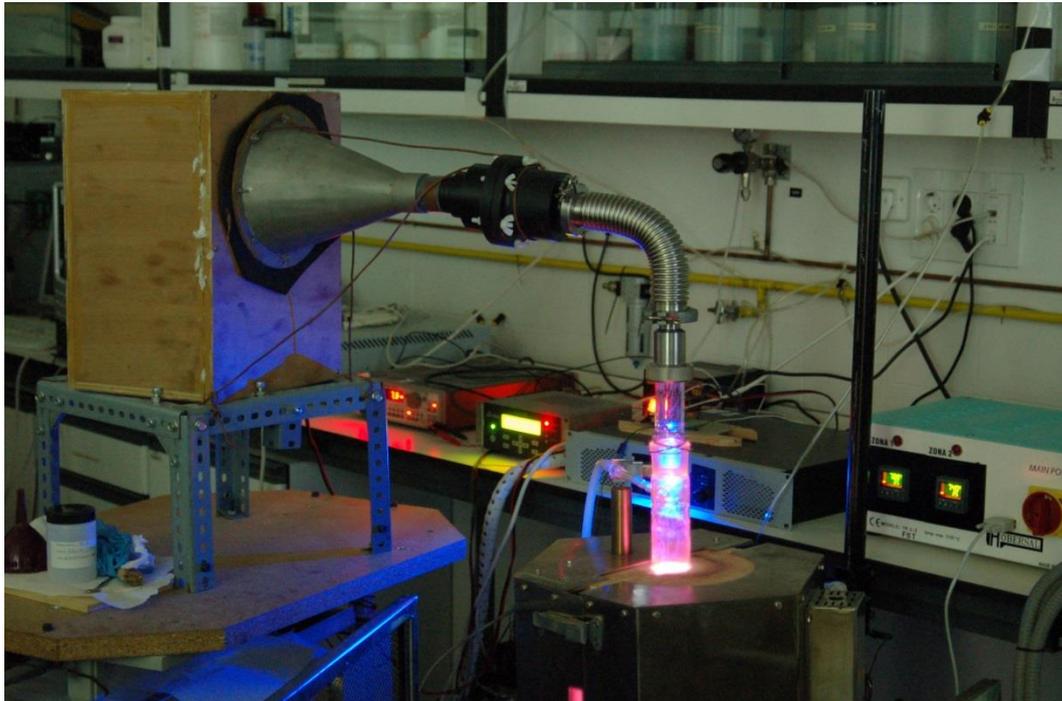
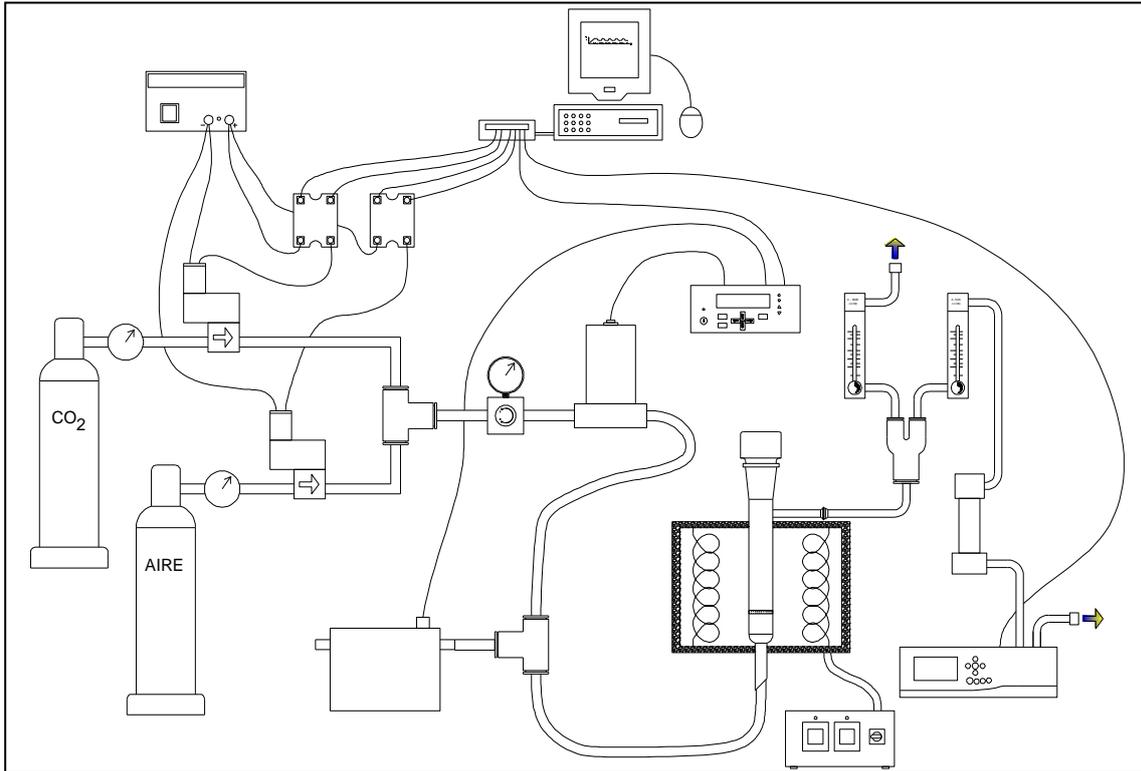


Fig. 2.1: Imagen del dispositivo experimental en funcionamiento.



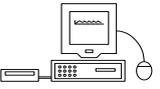
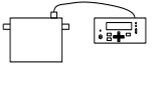
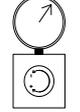
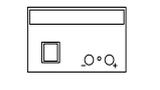
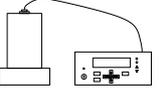
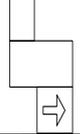
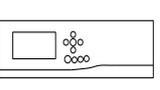
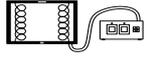
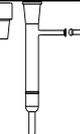
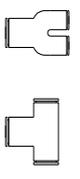
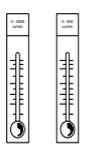
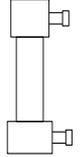
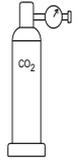
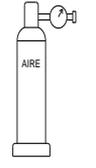
	Ordenador y tarjeta de adquisición		Manómetro diferencial		Reductor de presión
	Fuente de intensidad		Controlador de flujo		Electro-válvula
	Analizador de gases		Horno		Reactor de cuarzo
	Adaptador en Y y en T		Rotámetros (500 y 5000 cm ³ /min)		Celda de elutriación
	Botella N ₂ con 15% CO ₂		Aire comprimido		Relé de estado sólido

Fig. 2.2: Esquema del montaje experimental sin el sistema de sonido.

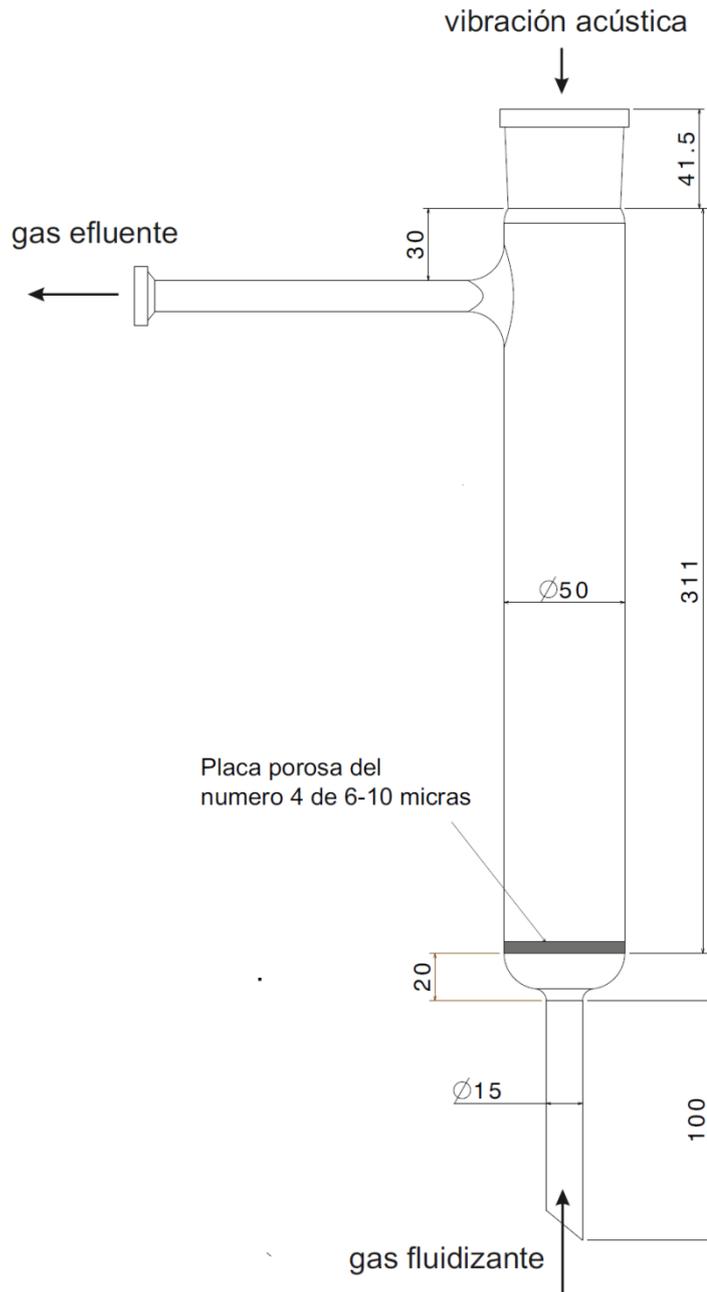


Fig. 2.3: Detalle del reactor 1 de cuarzo.

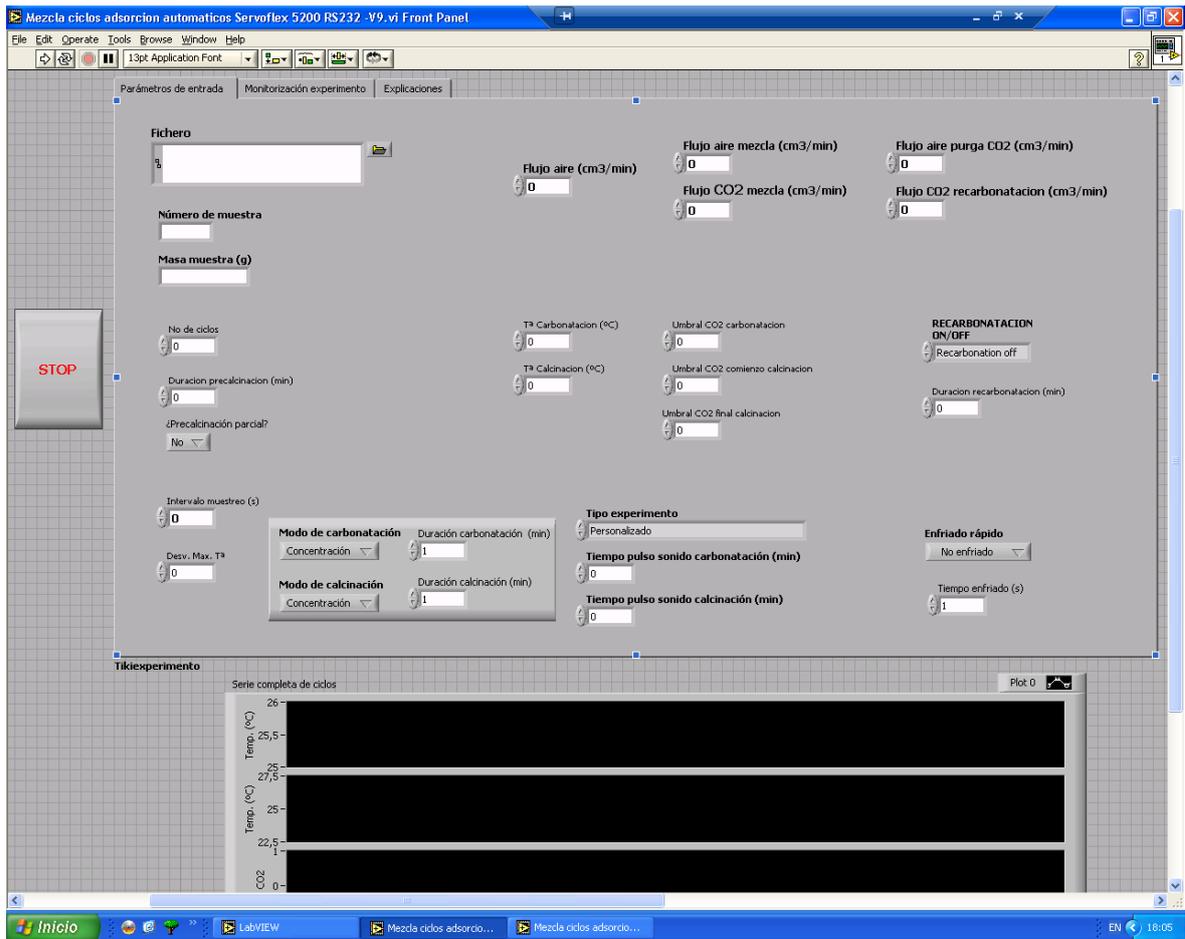


Fig. 2.4: Pantalla del programa de control del experimento en el que se refleja la solapa para la entrada de datos.



Fig. 2.5: Pantalla del programa de control del experimento en el que refleja la solapa de monitorización del mismo.



Fig. 2.6: Ejemplo de control remoto del experimento mediante el móvil..



Fig. 2.7: Planta y alzado del útil fabricado para la membrana de silicona (sistema de sonido).

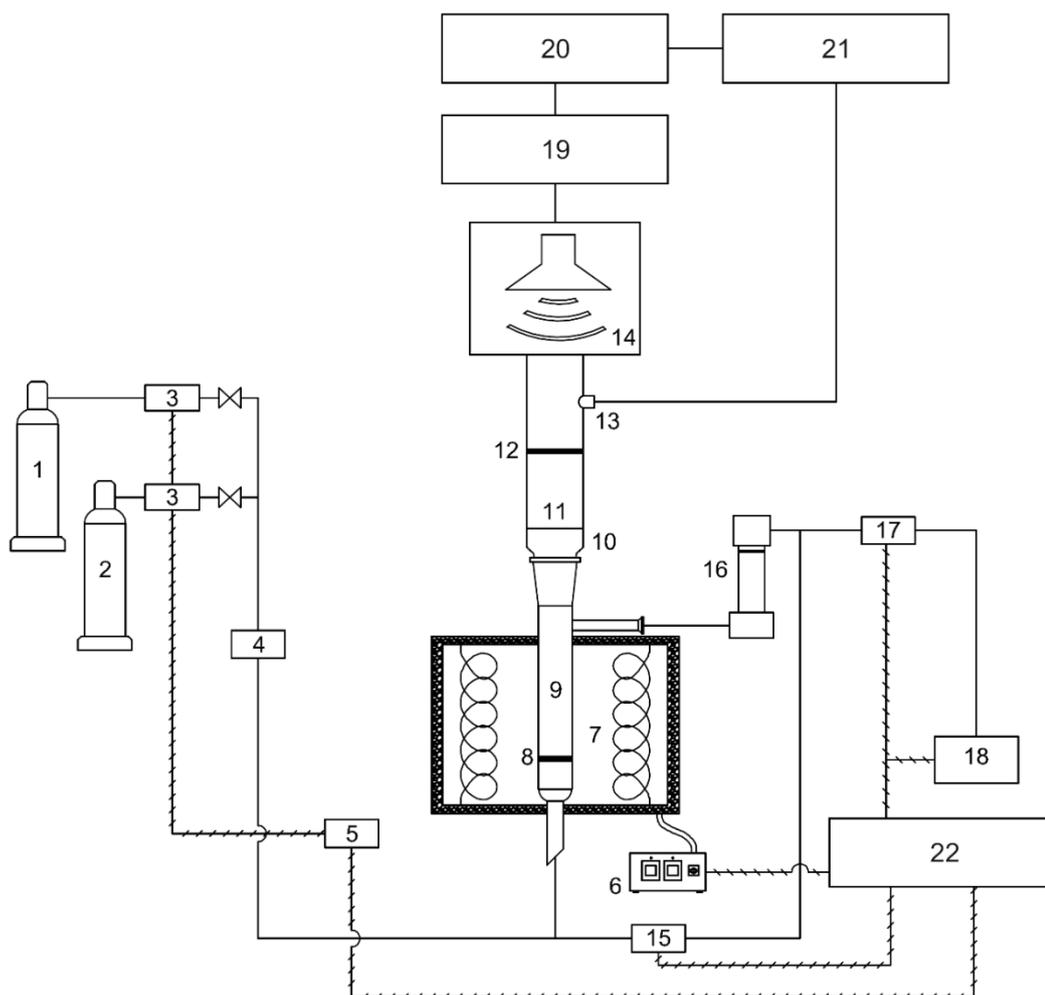


Fig. 2.8: Esquema del montaje experimental después de añadir el sistema de sonido. 1: Mezcla de gas comprimido (15% CO₂/85% N₂ en volumen). 2: Aire seco comprimido. 3: Controlador de flujo másico de gas. 4: Regulador de presión (manorreductor). 5 Controlador (o centralita). 6: Controlador de temperatura del horno. 7: Horno. 8: Placa porosa de cuarzo. 9: Reactor de cuarzo. 10: Adaptador de teflón. 11: Tubo guía para el sonido. 12: Membrana elástica de silicona. 13: Micrófono. 14: Altavoz. 15: Transductor de presión diferencial. 16: Filtro de humedad y partículas. 17: Medidor de flujo másico de gas. 18 Analizador de gases. 19: Amplificador de señales. 20: Generador de señales. 21: Osciloscopio. 22: Adquisición de datos y control.

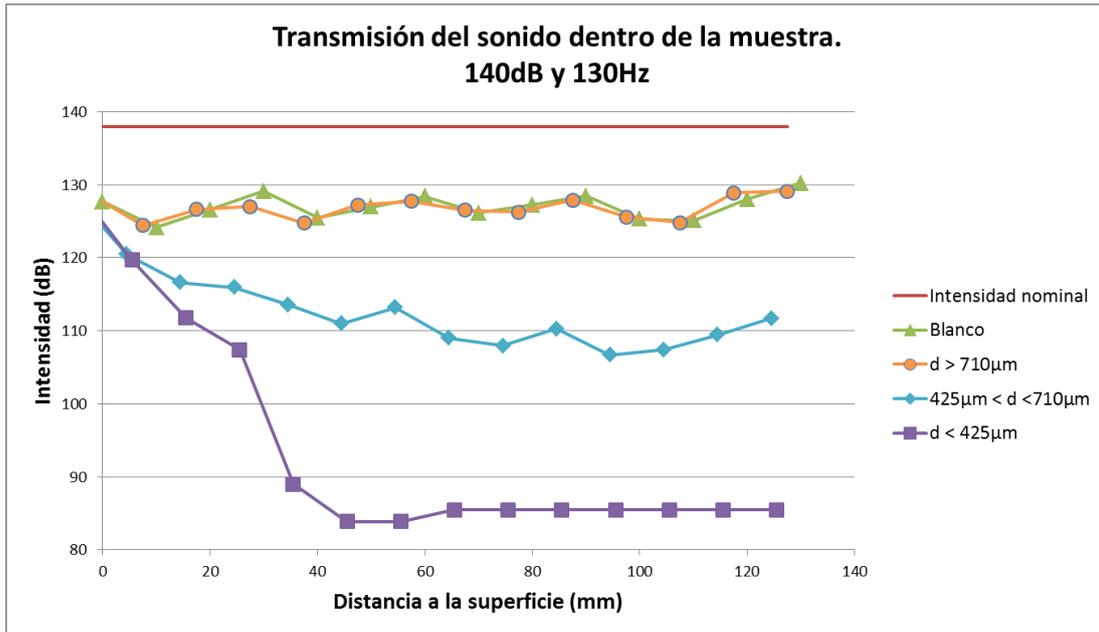


Fig. 2.9: Transmisión del sonido en la muestra para diferentes tamaños de partículas y en un ensayo en blanco sin muestra.

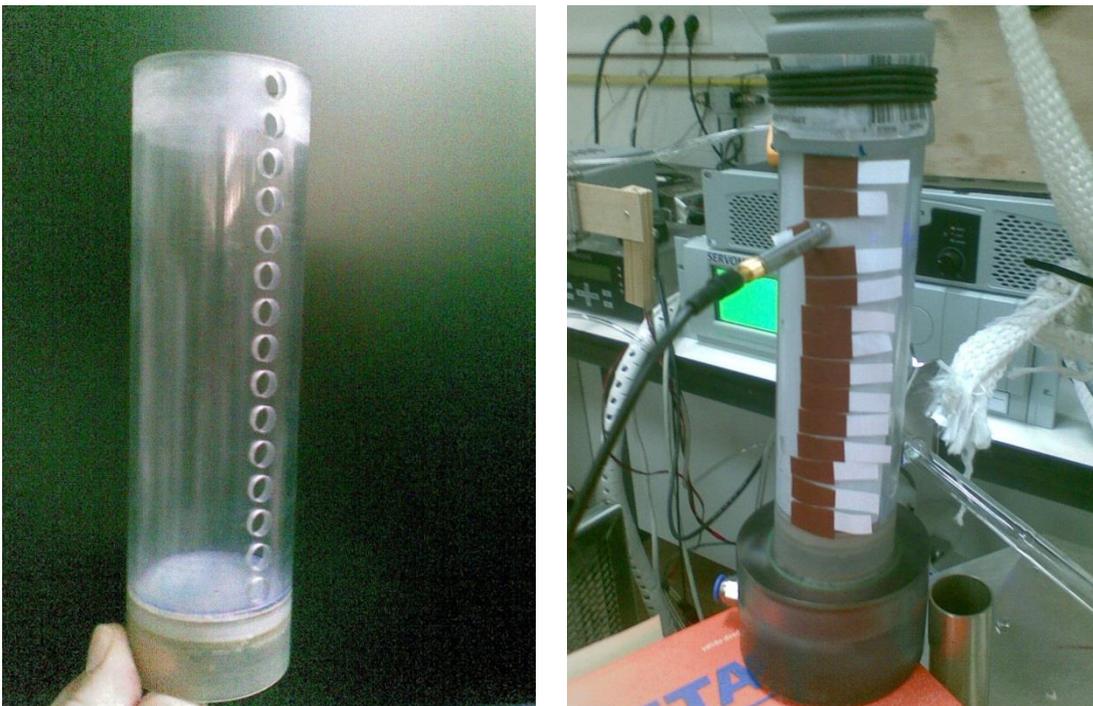


Fig. 2.10: Celda para medir la intensidad de sonido en función de la profundidad del lecho. En la figura de la derecha se está midiendo con el micrófono situado en la tercera posición.

Efecto del mezclado del sorbente con un aditivo basado en SiO₂

3.1 Objetivo del trabajo

El objeto de este trabajo es comprobar si la adición de SiO₂ nano-estructurado mejora la captura de CO₂ del CaO derivado de una caliza natural en un reactor de lecho fijo (*fixed bed reactor*) [1].

3.2 Introducción

Como punto de partida, para tener una orientación del comportamiento y de la capacidad de captura, se llevaron a termogravimetría (TGA) dos muestras de sorbente: una compuesta de caliza natural (99.6% CaCO₃) de la cantera de Matagallar (Pedrera, Sevilla) y la otra compuesta por una mezcla física de caliza más un aditivo en un 15% en peso (nano-sílice). El resultado se puede ver en la Fig. 3.1.

En la gráfica se representa el peso de la muestra en cada instante habiendo realizado 51 ciclos. En cada uno de los ciclos, la altura del pico respecto a su nivel base, corresponde con la masa de CO₂ capturado. Se puede comprobar en la Fig. 3.1 cómo se va perdiendo capacidad de captura en cada ciclo debido a la degradación del sorbente hasta estabilizarse en un valor determinado llamado “capacidad de captura residual” [2].

Es necesario mencionar que las condiciones de las medidas de TGA no son las mismas que las del experimento que se presenta en este trabajo. En el experimento TGA, todo el CaCO₃ se convierte en CaO durante la calcinación, mientras que no es

así necesariamente en nuestro montaje, como se discutirá más adelante. Además de esto, en el experimento TGA la muestra es de unos pocos miligramos (frente a centenas de gramos en este trabajo) y el flujo de gas pasa por encima de la muestra y no a través de ella, como en nuestro caso.

En la Fig. 3.2 podemos observar la variación de la capacidad de captura con el número de ciclos en el experimento TGA. A partir del ciclo 37 la capacidad de captura de la muestra con aditivo es mayor que sin aditivo, aunque la diferencia observada no es notable. No obstante, la distribución del flujo de gas sobre la muestra -en TGA- no es equivalente a la que tiene lugar en un lecho fijo (donde el gas atraviesa el material en lugar de pasar por encima). En este sentido, nuestro dispositivo experimental se aproxima en mayor medida a la aplicación práctica cuando se usan velocidades bajas de gas. En este caso, no solamente la cinética de la reacción sino también la transferencia de masa y calor juegan un papel fundamental.

3.3 Materiales utilizados

3.3.1 Selección del sorbente

Los materiales utilizados fueron un sorbente común de base CaO y el resultante de la modificación del mismo cuando lo mezclamos con un aditivo.

Había muchas opciones para obtener un material que reuniera estas características, así que se optó por utilizar la caliza natural (CaCO_3), que es un material barato, inocuo y fácil de obtener. Según la granulometría proporcionada por la cantera (Fig. 3.3), el diámetro medio de partícula es de $813\mu\text{m}$ (media ponderada).

3.3.2 Fluidización

Es un sistema bifásico que consiste en una suspensión de partículas sólidas a través de las cuales se hace pasar un fluido.

Estimaremos primero la velocidad mínima de fluidización de nuestro material, definido como el valor de la velocidad del gas V_g para el cual la caída de presión ΔP a través del asiento iguala el peso por unidad de área W del material.

Tendremos en cuenta que la caída de presión ΔP en un asiento estático de fracción sólida f , viene dado por la ley de Ergun (o según otros autores ley de Carman-Kozeny):

$$\frac{\Delta P}{L} = E \frac{\mu}{d_p^2} \frac{f^2}{(1-f)^3} V_g \quad (3.1)$$

donde μ es la viscosidad del gas (para el aire a 25 °C, $\mu=1.89 \cdot 10^{-5}$ Pa·s); L es la altura del asiento; d_p es el diámetro de la partícula ($d_p \approx 813 \mu\text{m}$) y E es una constante sin dimensiones llamada constante de Ergun cuyo valor ronda 180. Si $\rho = \rho_p \times f$, donde ρ es la densidad del lecho y ρ_p es la densidad de la partícula ($\rho_p = 2.67 \text{g/cm}^3$ para el CaCO_3 o $\rho_p = 3.3 \text{g/cm}^3$ para el CaO), podemos sustituir $\frac{\Delta P}{L}$ por el producto $\rho_p \times f \times g$, siendo g la gravedad (9.8m/s^2) y estimando la fracción sólida $f = 0.5$, y llegamos a que la velocidad del gas mínima para fluidizar este material es $V_g = 127 \text{cm/s}$.

En nuestros experimentos, la velocidad del gas en función del caudal ($V_g = \frac{\phi_0}{A}$) se muestra en la Tabla 3.1. En todos los casos $V_g \ll 127 \text{cm/s}$ con lo que nuestra muestra no fluidizará sino que se trabajará en lecho fijo.

Flujo (cm^3/min)	100	500	1000	1500	2000
Velocidad (cm/s)	0,10	0,52	1,05	1,57	2,10

Tabla 3.1: Relación entre flujo del gas de entrada ϕ_0 y velocidad del gas que atraviesa la muestra siendo la sección del reactor de diámetro 4.5cm.

3.3.3 Partículas nanométricas utilizadas (aditivo)

Selección: Se utilizaron partículas de óxido de silicio nano-estructurado (SiO_2) “Aerosil[®] R974” de Evonik. Al usarlo como aditivo para recubrir partículas de otros materiales granulares, éste confiere a dichas partículas del material tratado un carácter hidrófobo y actúa como dispersante [3]. Consiste en partículas de sílice producidas por combustión de un compuesto inflamable de silicio en las condiciones adecuadas para formar partículas de 12 nm a las que después se somete a un tratamiento superficial con dimetildiclorosilano para hacerlas hidrófobas. Su área específica es de $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

Cantidad: Se consideró utilizar la cantidad de aditivo equivalente al 15% en peso de sorbente previamente utilizado en la referencia [4].

Tipo de mezclado: Se mezcló en un torno convencional. Para ello se introdujo una cantidad de sorbente, se añadió el 15% en peso de aditivo y bolas de vidrio ($d=1.70$) en un bote cerrado, se acopló al torno y se hizo girar a 55 revoluciones por minuto, durante 30 minutos. Una vez terminado, la muestra se tamizó para separar las bolas de molienda. Se eligió este método por la sencillez (de cara a una aplicación industrial) y disponibilidad del mismo en el laboratorio.

3.3.4 Precalcinación

Debido a que partimos de carbonato cálcico (CaCO_3) y que el sorbente para poder capturar CO_2 debe ser óxido de calcio (CaO), la primera fase de todos los experimentos debía ser una calcinación para descarbonatar la muestra y así obtener nuestro sorbente.

3.4 Definición del primer trabajo y resultados obtenidos

3.4.1 10 ciclos carbonatación-descarbonatación

En primer lugar se llevaron a cabo 10 experimentos con dos tipos de materiales y cinco flujos.

- Para 25g de caliza natural: precalcinación con flujo de aire a 100 cm³/min y ciclos de carbonatación con 85% N₂+15% CO₂ y calcinación en aire seco a 100, 500, 1000, 1500 y 2000 cm³/min.
- Para 25g de caliza natural + 15% nano-sílice: precalcinación con flujo de aire a 100 cm³/min y ciclos de carbonatación con 85% N₂+15% CO₂ y calcinación en aire seco a 100, 500, 1000, 1500 y 2000 cm³/min.

3.4.2 Objetivos para los 10 ciclos

El objetivo que se perseguía con estos 10 experimentos de 10 ciclos era:

- Medida de la capacidad de captura.
- Medida del efecto del flujo sobre la capacidad de captura.
- Comparación de la estabilidad térmica del material con y sin aditivo.

3.4.3 Puesta a punto

Para llevarlos a cabo se puso a punto el dispositivo experimental descrito en el capítulo 2 y se llevó a cabo el siguiente protocolo:

- Puesta a punto del programa de control, para comprobar el correcto funcionamiento y registro de los datos en un archivo de texto.

- Puesta a punto de la programación del horno. Como se explicará posteriormente, la respuesta teórica y real varía debido a la inercia térmica del horno, lo que nos obliga a programar los tiempos de permanencia mediante el método de prueba y error.
- Definición del tiempo de respuesta del sistema. Debido al volumen de gas contenido dentro de todo el sistema, al cambiar de gas, el analizador de gases no recoge dicho cambio hasta pasado un tiempo. Este tiempo varía con la velocidad de flujo y había que caracterizarlo para todos los flujos a los que íbamos a operar.
- Optimización del circuito. Debido al tiempo de respuesta del circuito, éste se optimizó para reducir al máximo el recorrido del mismo.

3.4.4 Procedimiento

Tipo de gas de entrada

Se decidió utilizar aire en la precalcincación y CO₂ en una determinada proporción a lo largo de los ciclos. Para ello se usó una toma de aire comprimido filtrado (seco y libre de aceite) proveniente de un compresor y se utilizó una botella de mezcla técnica de N₂ con el 15% CO₂ ($\pm 1\%$) comercial (proporción aproximada a la contenida en los gases de poscombustión). El tipo de gas se cambia al principio del ciclo según se indica en la Fig. 3.5 (cuando la temperatura alcanza los 650 °C una vez precalcincada la muestra).

Flujo de gas de entrada

Para comprobar la influencia del flujo de gas en la capacidad de captura, se hicieron experimentos con distintos flujos de CO₂ para cada una de las muestras.

Número de ciclos

Se decidió hacer 10 ciclos debido a que la capacidad de captura decae principalmente en los 10 primeros ciclos y luego se acerca a una capacidad de captura residual [5].

Ciclos de temperatura

Debido a los tiempos de reacción de carbonatación y calcinación que aparecen en la referencia [5] se decidió programar el horno de la siguiente forma:

La precalcinación se realiza mediante una rampa de subida de 30 minutos más 10 minutos a 900 °C. A continuación le siguen 10 ciclos de 10 minutos cada uno (5' en la fase de carbonatación y 5' en la fase de descarbonatación). La programación del horno se detalla en la Fig. 3.4:

Debido a la inercia térmica, la temperatura medida del horno se comportaba como en la Fig. 3.5. Por este motivo se tuvo que programar el horno para hacer tiempos de ciclos asimétricos y que el tiempo efectivo a las temperaturas de carbonatación-descarbonatación fuera de 5 minutos (tiempo de subida de 6 minutos y un tiempo de bajada de 17 minutos).

3.4.5 Resultados primer trabajo

Podemos ver en la Fig. 3.6 el resultado para la muestra de CaCO_3 sin aditivo con un flujo durante los ciclos de $100\text{cm}^3/\text{min}$ (el resto de gráficas se pueden ver en el apéndice). Se observa que el $\% \text{CO}_2$ toma valores superiores al 15% en la etapa de calcinación (900 °C) e inferiores en la de carbonatación (650 °C).

Puesto que la caída de presión es proporcional a la viscosidad, podemos estimar si el gas ha alcanzado la temperatura requerida en cada fase del ciclo, utilizando la ec. (3.2). Esta ecuación relaciona la viscosidad del gas con la temperatura [6], donde T es la temperatura en kelvin. Aunque esta ecuación está adaptada para el aire,

admitimos una dependencia aproximada con la temperatura cuando tenemos una mezcla de N_2 con sólo un 15% de CO_2 :

$$\mu = 1.66 \cdot 10^{-5} \left(\frac{T}{273} \right)^{0.728} \quad (3.2)$$

La relación teórica entre las caídas de presión ΔP a 600 °C y 900 °C según las ec. (3.1) y (3.2) es:

$$\frac{\Delta P_{900^\circ C}}{\Delta P_{650^\circ C}} = \frac{\mu_{900^\circ C}}{\mu_{650^\circ C}} = \left(\frac{1173}{923} \right)^{0.728} = 1,19 \quad (3.3)$$

Se ha tenido en cuenta que, al tratarse de un lecho fijo, los valores de f en la ec. (3.1) no dependen del flujo de gas. En la Fig. 3.7 se representa la caída de presión en función del flujo, tanto a 900 °C como a 650 °C para nuestro trabajo (con y sin aditivo).

Las pendientes nos dan una idea de cómo evoluciona la presión en función del flujo aplicado. Si dividimos la pendiente a 900 °C entre la pendiente a 650 °C tenemos para la muestra sin aditivo: $\frac{\Delta P_{900^\circ C}}{\Delta P_{650^\circ C}} = \frac{3.74}{3.11} = 1,20$ y para la muestra con aditivo: $\frac{\Delta P_{900^\circ C}}{\Delta P_{650^\circ C}} = 1,31$. Comparando estos resultados con los de la ec. (3.3), observamos que la relación es prácticamente la misma, lo que sugiere que el gas está a las temperaturas requeridas en cada fase cuando pasa a través de la muestra. Aunque este resultado sugiere que el gas alcanza las temperaturas requeridas en las dos fases, sería adecuado precalentar el gas de entrada porque, en caso contrario, puede que éste tome parte del calor de la muestra para calentarse, afectando así a la cinética de la reacción.

A diferencia de los experimentos en termogravimetría, en nuestro caso el flujo de gas es obligado a atravesar una muestra con una masa varios órdenes de magnitud

superior. Cuando se midió la capacidad de captura, se observó que su disminución con el paso de los ciclos no era muy notable, al contrario que pasaba en TGA, por lo que se comprobó la cantidad de CaO que se generaba en cada ciclo obteniendo el resultado de la Fig. 3.8 (más adelante se dará en detalle el proceso de cálculo de la masa de CO₂ en descarbonatación a partir de los datos del %CO₂ en el gas efluente).

El que se genere más CaO en cada ciclo implica una conversión incompleta de CaCO₃ a CaO en la precalcinación. Es por ello que se comprobó el tiempo que tarda una muestra de 25g de CaCO₃ en convertirse totalmente a 14g de CaO (de acuerdo con la reacción estequiométrica para una descarbonatación completa) y el resultado fue de 2 horas y 10 minutos como se muestra en la Fig. 3.9. Para corroborar lo expuesto, se precalcinaron en las mismas condiciones (10 minutos) 4 muestras con masas distintas (3, 6, 12.5 y 25g de CaCO₃) en 4 crisoles y se comprobó que para una muestra de 3g se convertía casi el 60% y para la de 25g apenas llegaba al 15%, como se aprecia en la Fig. 3.10.

En estas condiciones no se puede comprobar la estabilidad térmica del material. Al ir generándose sorbente nuevo no se puede ver el efecto de la degradación del mismo al cabo de los 10 ciclos. Es por todo ello por lo que se optó por realizar los siguientes experimentos.

3.5 Definición del segundo trabajo y resultados obtenidos

3.5.1 1 Ciclo carbonatación/descarbonatación completo

Se realizaron 8 experimentos de un ciclo de Ca-Looping hasta alcanzar la conversión completa en calcinación:

- Para 10g de caliza natural: precalcinación completa con flujo fijo de aire a 100cm³/min y un ciclo de carbonatación-descarbonatación con N₂+15%CO₂ a 100, 500, 1000 y 2000 cm³/min.

- Para 10g de caliza natural + 15% nano-sílice, precalcinación completa con flujo fijo de aire a $100\text{cm}^3/\text{min}$ y un ciclo de carbonatación-descarbonatación con 85% N_2 +15% CO_2 a 100, 500, 1000 y 2000 cm^3/min .

3.5.2 Objetivos para el ciclo completo

El objetivo perseguido con estos 8 experimentos es:

- Medida de la captura de CO_2 en unos tiempos determinados.
- Medida del efecto del flujo sobre la capacidad de captura.

3.5.3 Procedimiento

Variantes respecto a los experimentos de 10 ciclos.

En primer lugar se varió la masa de muestra introducida. Para ello se precalcinaron completamente 21g de CaCO_3 por cada uno de los flujos. El CaO resultante se repartió entre los dos tipos de materiales, 5.6g de CaO ($\approx 10\text{g}$ de CaCO_3) para cada material.

En segundo lugar, se realizó un solo ciclo de carbonatación-descarbonatación cuyos tiempos de fase se modificaron para conseguir una conversión total, variando en función del flujo suministrado.

Tiempo de ruptura.

Definimos el tiempo de ruptura (BT) como el tiempo desde que se introduce el CO_2 en la muestra hasta que se detecta un aumento de su concentración por encima de la concentración de equilibrio a la salida de la misma ($\sim 1\%$ a $650\text{ }^\circ\text{C}$). Un tiempo mayor es indicativo de una mayor captura de CO_2 en la fase rápida inicial. En nuestro dispositivo experimental, el programa informático captura los datos del analizador de gases cada 5 segundos como mínimo. Puesto que los tiempos de

ruptura pueden diferir unos de otros en unos pocos segundos, existe una indeterminación que hace que los resultados no sean comparables cuantitativamente.

Por otro lado, el sensor de IR de nuestro analizador de gases tiene un rango de 0-25%. Debido al error de fondo de escala, las imprecisiones de medida en la parte de bajas concentraciones hacen que los resultados no sean totalmente concluyentes. Además, el tiempo de respuesta del controlador de flujo depende de la presión a la que llega el gas, motivo por el que también se introduce una indeterminación en el momento del cambio de gas. Por todo ello definimos los tiempos t_5 y t_{10} .

Tiempos t_5 y t_{10} .

Definimos los tiempos t_5 y t_{10} a las concentraciones del 5 y 10% de CO_2 como se indica en la Fig. 3.11.

3.5.4 Resultados segundo trabajo

En la Fig. 3.12 se representa, para distintos flujos, el % CO_2 en el gas efluente en el primer ciclo de carbonatación para: una muestra de caliza natural, una muestra con aditivo y la celda sin muestra.

Al hacer pasar $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ (Fig. 3.12b) se aprecia una diferencia notable de los tiempos t_5 para las muestras con y sin aditivo. A medida que aumenta el flujo, la diferencia disminuye considerablemente. Para $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ (Fig. 3.12a), las dos curvas son muy parecidas. En este caso, el incremento del flujo generado en el interior del reactor de cuarzo debido a las reacciones de carbonatación (decremento del flujo) y descarbonatación (incremento del flujo), es del mismo orden que el flujo introducido.

Este resultado está de acuerdo, en un rango intermedio de flujos, con la hipótesis de que la nano-sílice dispersa el material sorbente proporciona mayor área de contacto con el CO_2 , lo cual se ve reflejado en que el tiempo t_5 con aditivo es bastante mayor que el tiempo t_5 sin aditivo.

La diferencia entre estos tiempos para la muestra con aditivo y sin él, se muestra en la Tabla 3.2.

Flujo cm ³ /min	Diferencia de tiempos en minutos	
	$\Delta t_5 = t_{5 \text{ con aditivo}} - t_{5 \text{ sin aditivo}}$	$\Delta t_{10} = t_{10 \text{ con aditivo}} - t_{10 \text{ sin aditivo}}$
100	-2,1	-1,6
500	8,7	-0,4
1000	0,7	1,3
2000	0,0	-0,6

Tabla 3.2: Tiempos Δt_5 v Δt_{10} en función del flujo.

Se puede demostrar que el incremento de flujo de CO₂ generado en el interior del reactor de cuarzo (en cm³/min) es:

$$\Delta\phi_{CO_2} = \phi_0 \left(\frac{X_{CO_2out}}{1-X_{CO_2out}} - \frac{X_{CO_2in}}{1-X_{CO_2out}} \right) \quad (3.4)$$

donde ϕ_0 es el flujo de entrada al reactor (85% N₂+15% CO₂), X_{CO_2out} es la concentración de CO₂ detectada en el analizador de gases (en tanto por uno) y X_{CO_2in} es la concentración de CO₂ a la entrada que viene fijada a 0.15.

Recordemos que según la ec. (1.3), la capacidad de captura es la masa de CO₂ capturada dividida entre la masa de CaO disponible al principio del ciclo de carbonatación y que la masa de CO₂ capturada o liberada se puede calcular según la ecuación (1.4) que volvemos a representar a continuación:

$$Masa_{CO_2}(g) = \left| Pm_{CO_2} \times \frac{1}{V_{molar}} \times \phi_{salida} \times 10^{-3} \times \int_{t_1}^{t_2} (X_{CO_2out} - X_{CO_2in}) dt \right|$$

donde $P_{m_{CO_2}}$ es la masa molecular del CO_2 ; V_{molar} es el volumen molar en condiciones normales ($V_{molar}=22.4l/mol$) y $\dot{\phi}_{salida}$ es el flujo teórico de gas efluente ($\dot{\phi}_0 + \Delta\dot{\phi}_{CO_2}$).

Como podemos observar en la Fig. 3.13, los valores medidos del flujo de gas efluente se ajustan en promedio a la fórmula teórica. No obstante, se aprecian grandes fluctuaciones posiblemente debidas a que la reacción no se produce de forma homogénea. El error del caudalímetro con el que se ha medido el flujo de salida es de $\pm 1\%$ del fondo de escala ($\approx 50 \text{ cm}^3/\text{min}$), lo cual pone de manifiesto que las fluctuaciones no son debidas a dicho dispositivo.

De forma esquemática, el CO_2 capturado-liberado es proporcional al área que encierra la curva. Lo podemos ver sombreado en la Fig. 3.14. Los resultados de la capacidad de captura se recogen en la Fig. 3.15. En primer lugar observamos una caída de la capacidad de captura con el flujo de gas, lo que sugiere que conforme aumenta la velocidad del gas se ve dificultada la transferencia de masa gas-sólido.

En la Fig. 3.15 observamos que con un flujo bajo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ la muestra tiene una capacidad de captura similar con aditivo que sin él. Por otro lado cabe destacar que dicha capacidad de captura es aproximadamente igual a la resultante en el experimento de TGA (Fig. 3.1 y Fig. 3.2). Para un rango intermedio de flujos vemos que se vuelve a cumplir que la muestra con aditivo captura más CO_2 que la muestra sin él, siendo más acusado este efecto en la fase rápida inicial cuando estamos aplicando un flujo de $500 \text{ cm}^3/\text{min}$.

La altura del material (CaO) dentro del reactor es aproximadamente 0.5cm. Al ser una capa tan fina puede que se produzcan canales estables a flujos elevados, algo que puede evitarse usando una masa mayor. Esto es una posible explicación del por qué a $2000 \text{ cm}^3/\text{min}$ no se aprecia mucha diferencia entre la muestra con aditivo y sin él.

El efecto del flujo sobre la capacidad de captura lo podemos ver en la Fig. 3.16, donde se puede comprobar de forma cualitativa que, fijado un flujo, la diferencia entre la velocidad de captura de CO_2 (inversa de la pendiente de la curva) de la muestra con aditivo y de la muestra sin aditivo, disminuye cuando aumentamos dicho

flujo. Este hecho posiblemente sea debido a la formación de canales más estables cuanto mayor es el flujo que circula (a causa del espesor de muestra tan pequeño). Por este motivo, la transferencia de masa/calor se vería dificultada. En general, se observa que la adición de SiO_2 mejora la capacidad de captura.

3.6 Imágenes SEM

Para observar la superficie del sorbente y las modificaciones que sufría con los distintos tratamientos térmicos que se le aplicaban, se utilizó el servicio de microscopía SEM (Scanning Electron Microscope) del CITIUS (Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla). Nos decantamos por el microscopio FESEM (de efecto campo) HITACHI S5200 por su gran resolución (5 angstroms) y la no necesidad de recubrimiento de las partículas con material conductor que puede falsear los datos obtenidos.

En la Fig. 3.17 se puede observar cómo aumenta la porosidad del material cuando realizamos una precalcificación completa. Se han realizado experimentos de fisisorción con N_2 a 77K obteniéndose: $\text{BET}=0.70 \text{ m}^2/\text{g}$ para el CaCO_3 y $\text{BET}=11.08 \text{ m}^2/\text{g}$ para el CaO .

Para partir de condiciones iniciales similares, en los experimentos de 1 ciclo, se realizaba una precalcificación completa para obtener un material de partida con el que se obtenían dos muestras (con aditivo y otra sin aditivo) a fin de aplicarles el mismo flujo y compararlas.

En la Fig. 3.18 se observa cómo el aditivo ocupa una gran superficie de la partícula. La imagen sugiere que hay más SiO_2 del necesario para formar una monocapa. Esto lo corroboramos mediante la ec. (3.5) para la cobertura del área superficial por el aditivo (“surface area coverage”) [3] que muestra que, para nuestro tamaño de partícula, sería suficiente un 0.2% en peso de SiO_2 si queremos obtener un recubrimiento del 100%. Esto sugiere que el % de aditivo podría ser reducido.

$$SAC = \%wt_{SiO_2} \frac{1}{4} \frac{\rho_{CaCO_3} r_{CaCO_3}}{\rho_{SiO_2} r_{SiO_2}} \quad (3.5)$$

donde en esta ecuación se han usado como valores típicos $r_{CaCO_3}=2.67\text{g/cm}^3$; $r_{CaCO_3}=406.5\mu\text{m}$; $r_{SiO_2}=2.63\text{g/cm}^3$; $r_{SiO_2}=0.2\mu\text{m}$.

3.7 Rayos X

Se realizó un análisis de difracción de rayos X sobre una muestra de $CaCO_3+15\%$ nano- SiO_2 una vez precalcinaada y sometida a 5 ciclos de carbonatación-descarbonatación (de 10 minutos por ciclo). El resultado fue el diagrama de difracción de la Fig. 3.19, donde se observa una fase principal de calcita ($CaCO_3$), una fase de óxido de calcio (CaO), una fase de portlandita ($Ca(OH)_2$) y una fase de wollastonita ($CaSiO_3$), las dos últimas en mucha menor proporción que las primeras. El silicato de calcio se habría formado por reacción del CaO y el SiO_2 a altas temperaturas.

Si se realiza un análisis semicuantitativo del porcentaje de las fases presentes mediante el método de la referencia interna, comparando la intensidad de los picos de las muestras presentes con respecto a la intensidad de los picos del corindón, se obtiene la Fig. 3.20.

Este estudio pone de manifiesto que la presencia del aditivo propicia la aparición de un silicato cálcico llamado wollastonita. La formación de este silicato puede ser la causa de que, en el experimento TGA presentado en la Fig. 3.1, la muestra con aditivo presente una mayor capacidad de captura residual. La wollastonita conferiría una mayor resistencia térmica al material, evitando la disminución de su área superficial con el número de ciclos. De los resultados mostrados en este capítulo sobre captura en reactor de lecho fijo puede así mismo deducirse que la presencia de nano- SiO_2 favorece la captura de CO_2 mediante una reducción de las fuerzas de cohesión entre granos que dificulta la formación de canales estables.

3.8 Referencias capítulo 3

- [1] J. M. Pérez Ebrí, Modificación de materiales orientada a optimizar la captura de CO₂ en el proceso de Ca-Looping, 2012.
- [2] B. Arias, J. C. Abanades y E. J. Anthony, «Model for Self-Reactivation of Highly Sintered CaO Particles during CO₂ Capture Looping Cycles,» *Energy Fuels*, pp. 1926-1930, 2011.
- [3] J. M. Perez Ebri, Recubrimiento de micro-partículas con nano-esferas para reducir la cohesión de medios granulares finos, Proyecto fin de carrera, 2007.
- [4] J. M. Valverde, M. Á. S. Quintanilla, F. Pontiga, C. Soria-Hoyo, H. Moreno, F. J. Duran y M. J. Espin, «Improving the gas-solids contact efficiency in a fluidized bed of CO₂ adsorbent fine particles,» *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol. 13, nº 33, pp. 14906-14909, 2011.
- [5] F. Donat, N. H. Florin, E. J. Anthony y P. S. Fennell, «The influence of high-temperature steam on the reactivity of CaO sorbent for CO₂ capture,» *Environmental Science & Technology*, pp. 46, 1262-1269, 2012.
- [6] S. Rapagna, P. U. Foscolo y L. G. Gibilaro, «The influence of temperature on the quality of gas fluidization,» *International journal of multiphase flow*, vol. 20, nº 2, pp. 305-313, 1994.

3.9 Lista de figuras

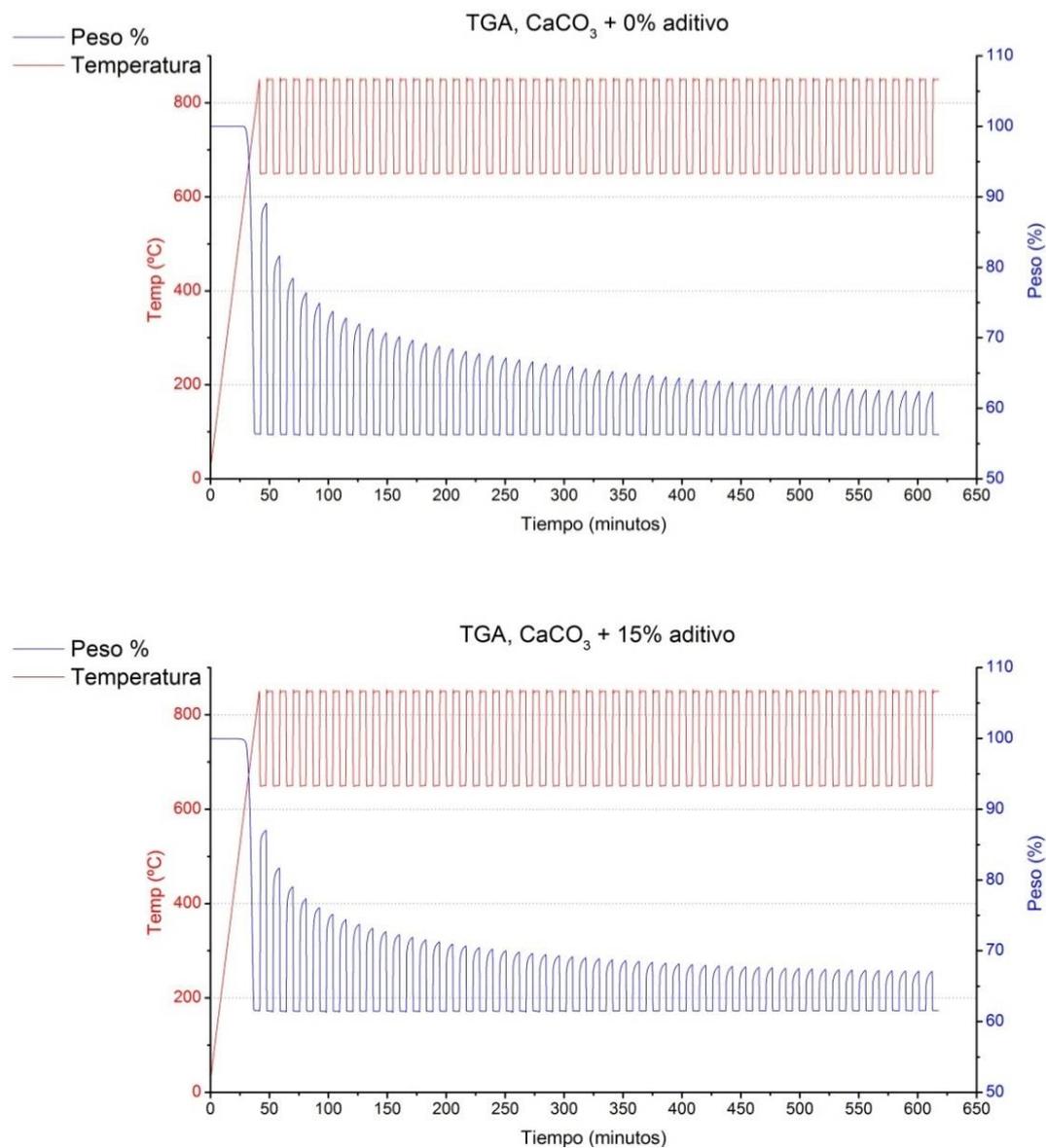


Fig. 3.1: Resultados TGA para una muestra de CaCO₃ con aditivo (abajo) y sin aditivo (arriba) realizado por el equipo del Dr. Luis A. Pérez Maqueda en el ICMSE.

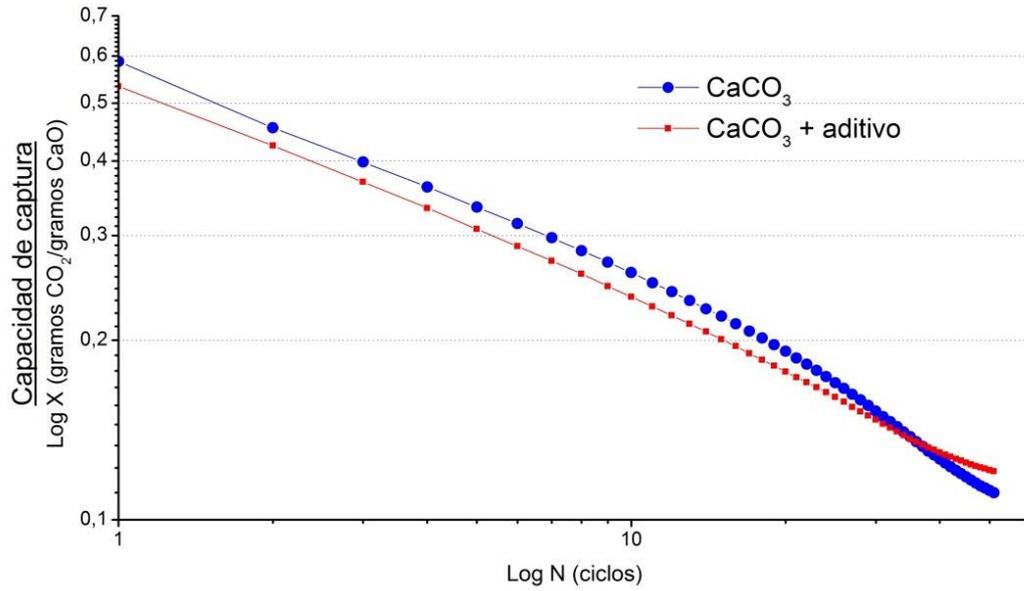


Fig. 3.2: Capacidad de captura (X) en función del número de ciclo para las muestras de la Fig. 3.1.

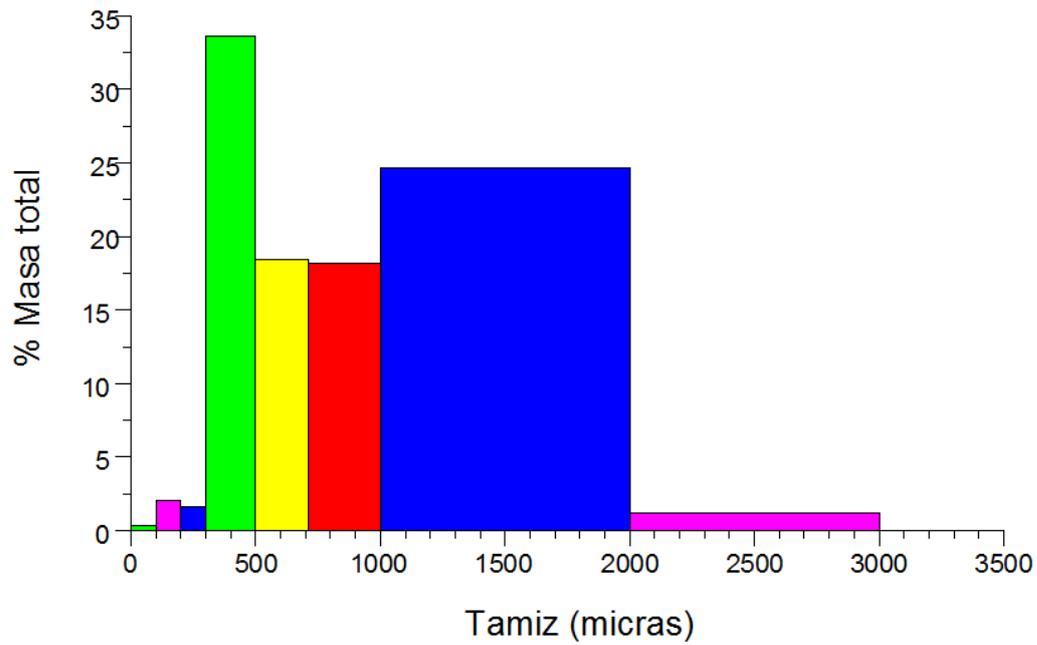


Fig. 3.3: Granulometría del CaCO₃ proporcionado por la cantera de Matagallar.

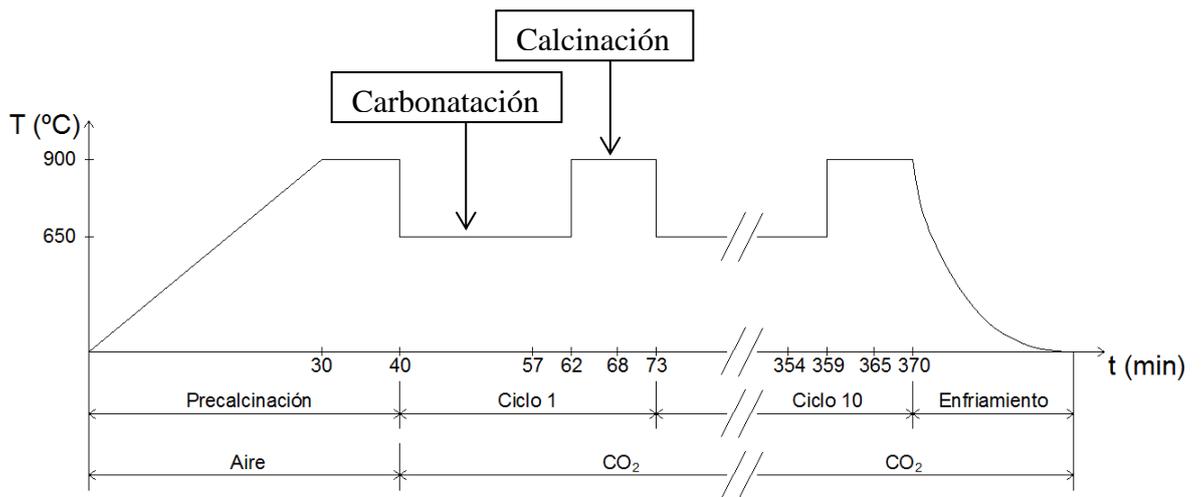


Fig. 3.4: Programación ideal de la temperatura en el horno. Se muestra la precalcinación y 10 ciclos de carbonatación-descarbonatación.

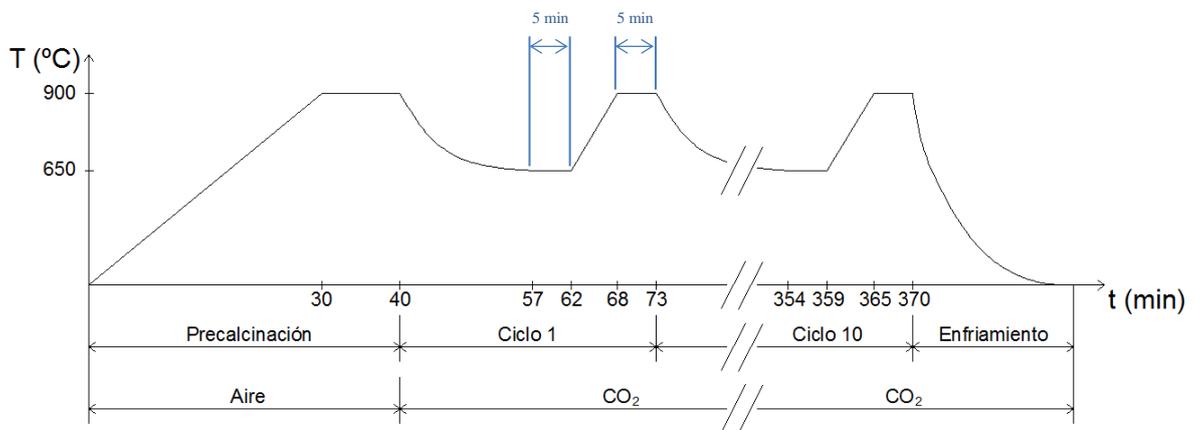


Fig. 3.5: Evolución real de la temperatura en el horno. Se muestra la precalcinación y 10 ciclos de carbonatación-descarbonatación.

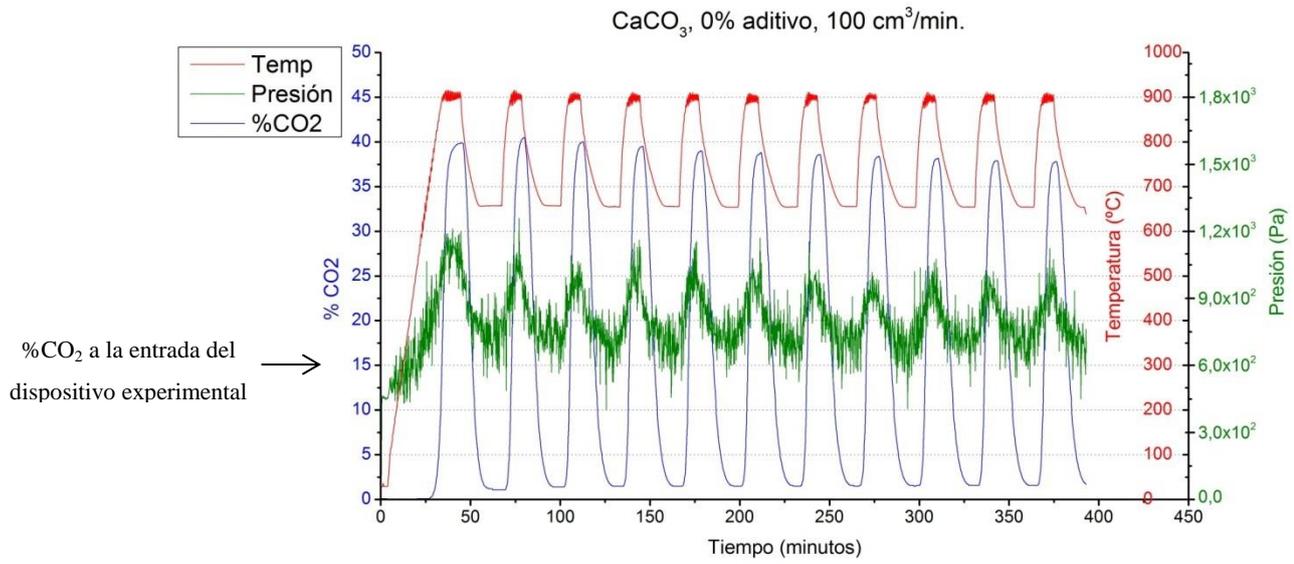


Fig. 3.6: Resultados de 10 ciclos de carbonatación-descarbonatación al aplicar 100 cm³/min a CaCO₃ sin aditivo.

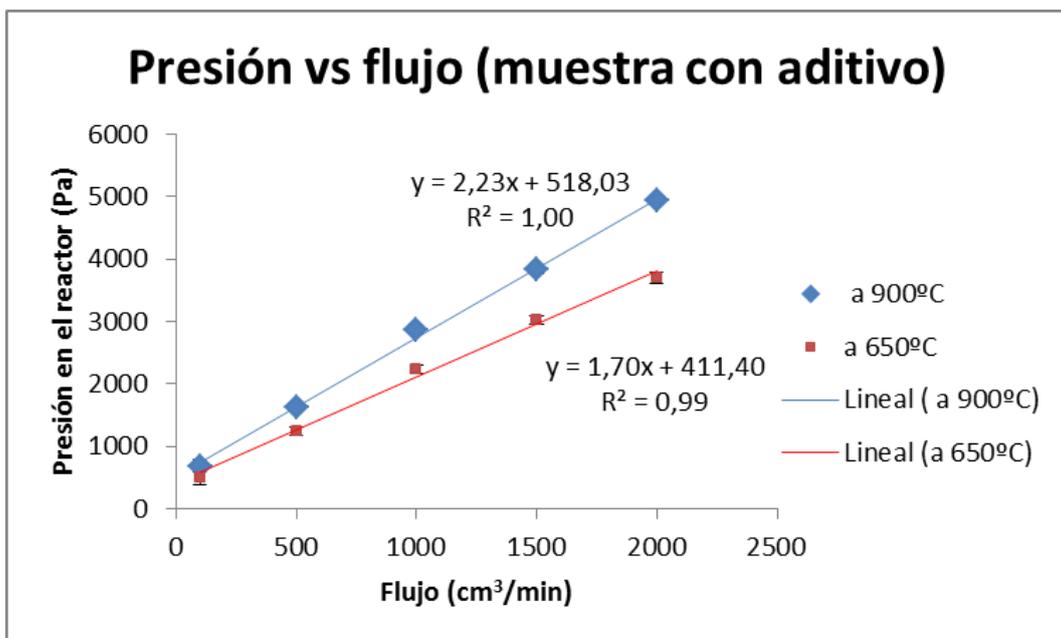
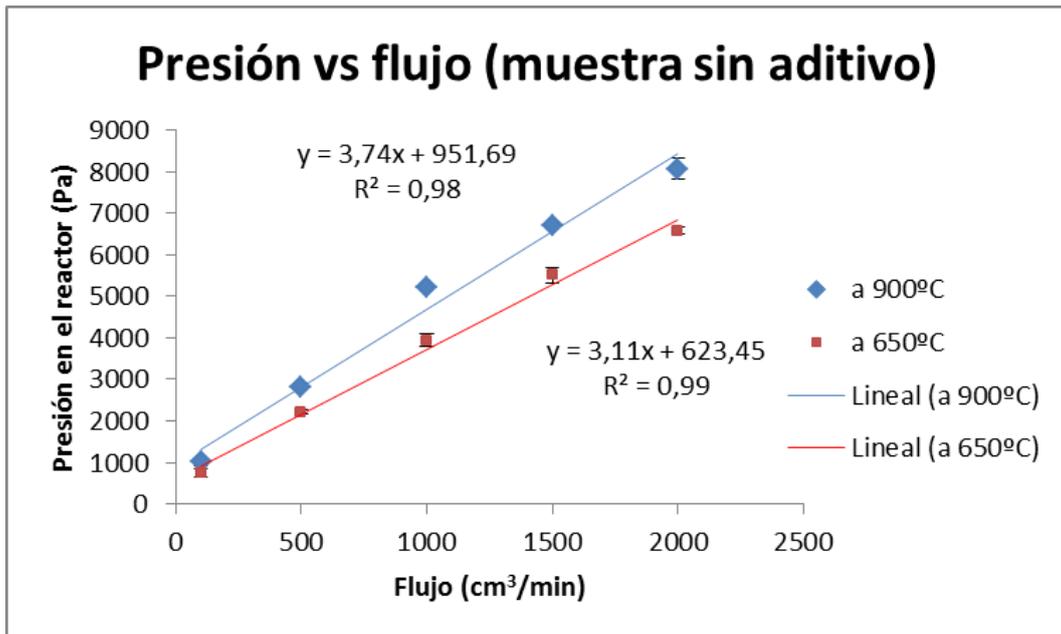


Fig. 3.7: Presión frente a flujo para las temperaturas de servicio (carbonatación y decarbonatación) y ajuste lineal. Muestra sin aditivo (arriba) y muestra con aditivo (abajo).

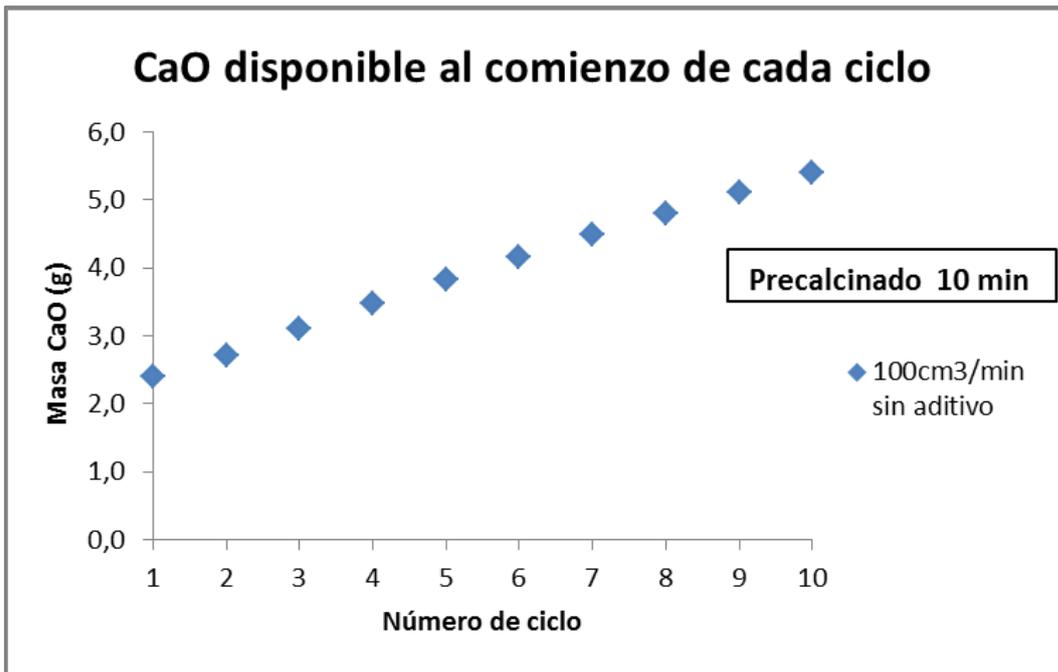


Fig. 3.8: CaO disponible al comienzo de cada ciclo cuando la precalcinación ha sido sólo de 10 minutos.



Fig. 3.9: Curva del %CO₂ emitido en una precalcinación completa en 2h 10' con 100cm³/min sin aditivo.



Fig. 3.10: Porcentaje de conversión de CaCO_3 a CaO en función de la masa inicial después de precalcinarse durante 10 minutos 4 crisoles con masas de 3, 6, 12.5 y 25g respectivamente.

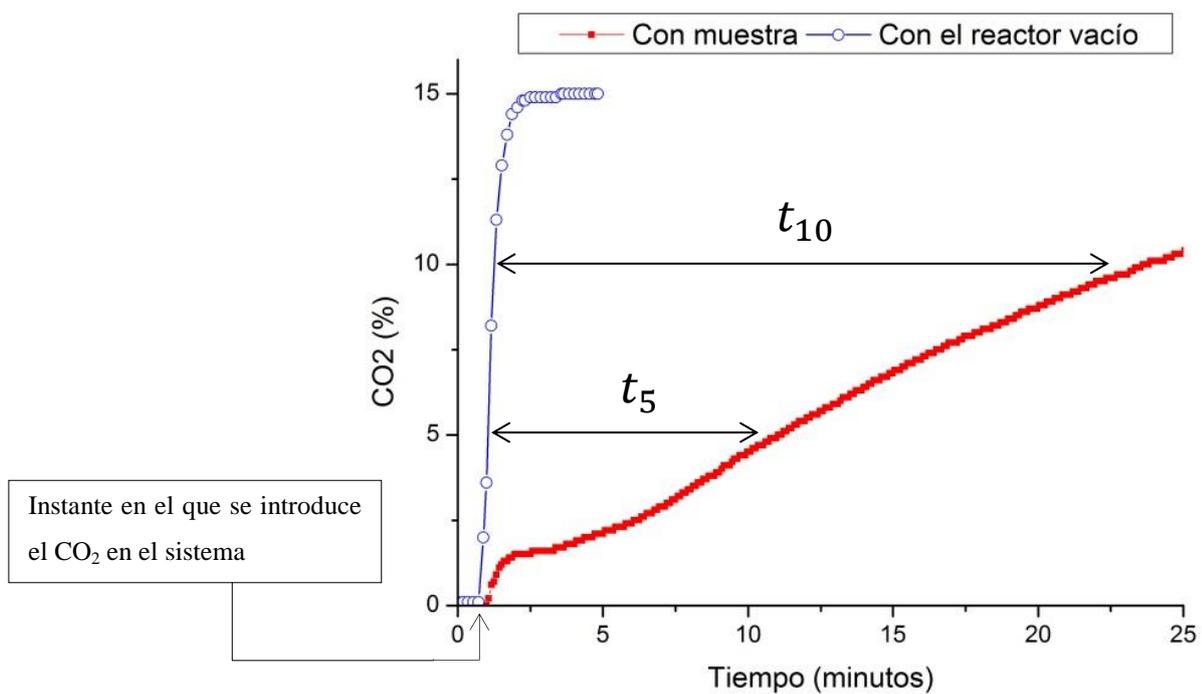


Fig. 3.11: Definición de los tiempos t_5 y t_{10} .

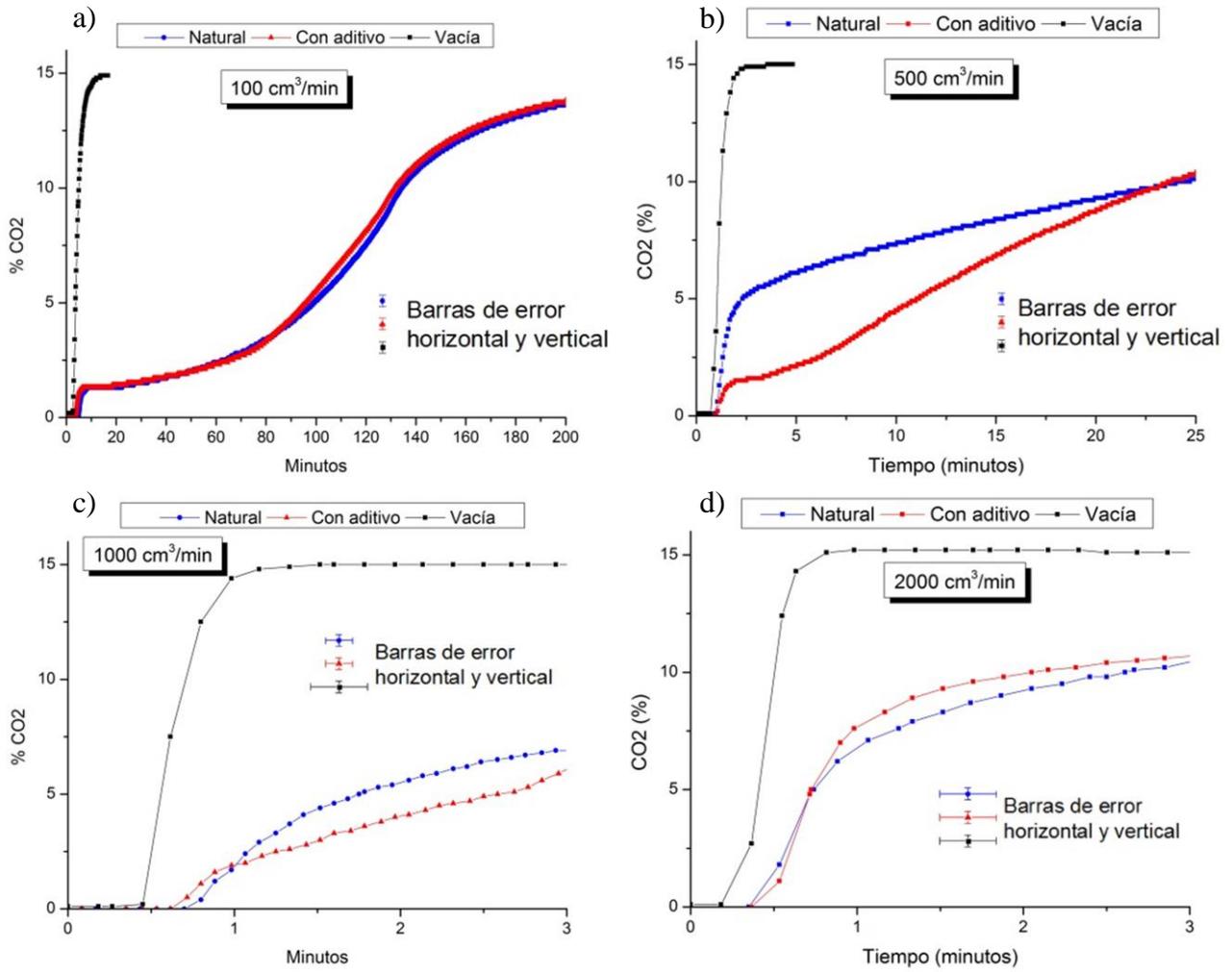


Fig. 3.12: Representación de la muestra sin aditivo, con aditivo y con la celda vacía para los flujos de (a) 100cc/min, (b) 500cc/min, (c) 1000cc/min y (d) 2000cc/min.

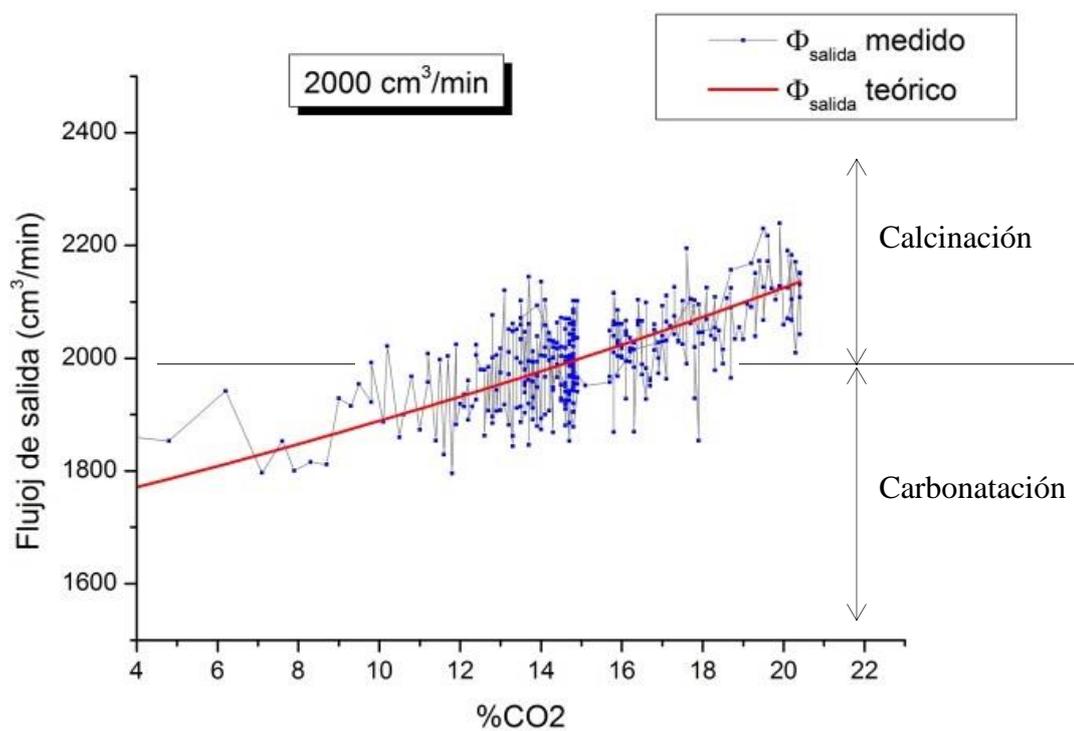
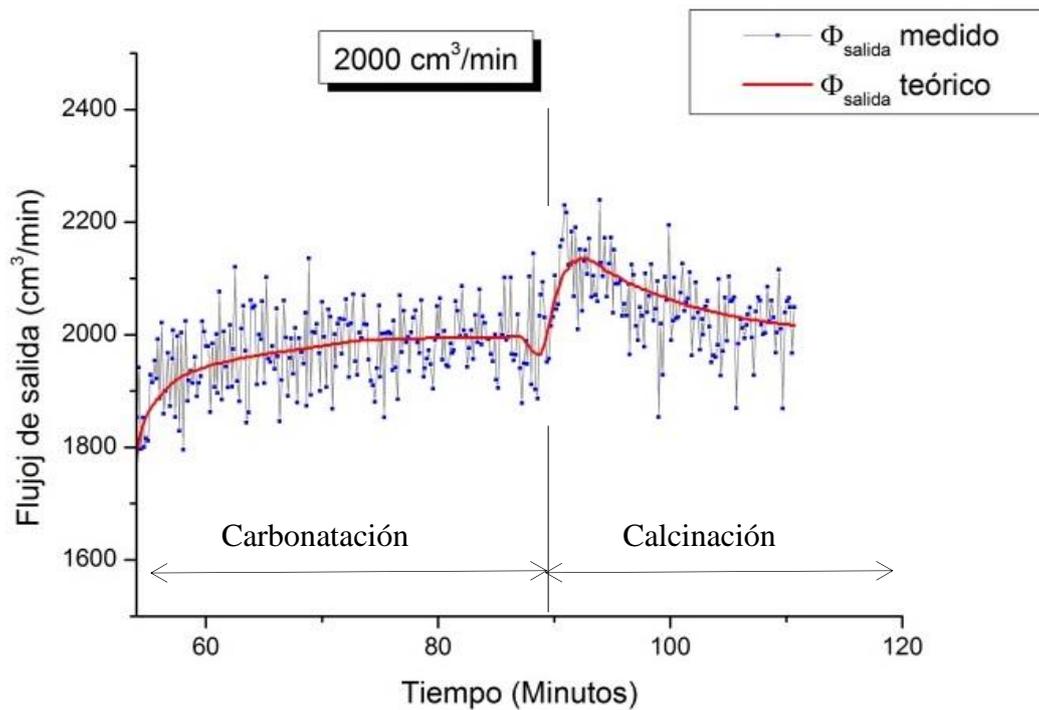


Fig. 3.13: Comparación entre el flujo de gas efluente teórico y el medido en función del tiempo (arriba) y del $\% \text{CO}_2$ (abajo) para una muestra de CaCO_3 sin aditivo.

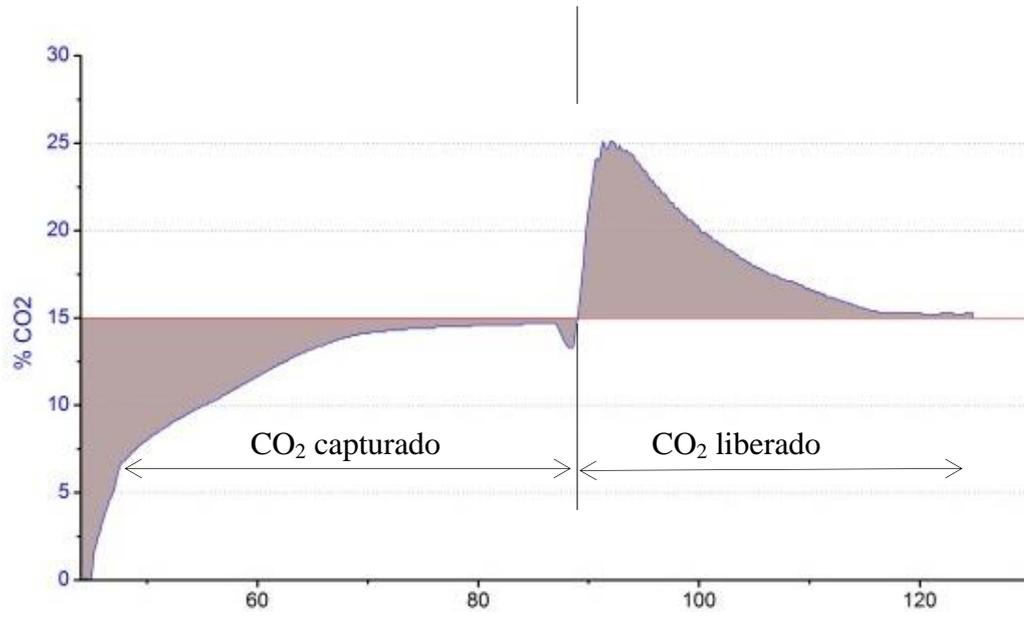


Fig. 3.14: Indicación gráfica del CO₂ capturado y liberado.

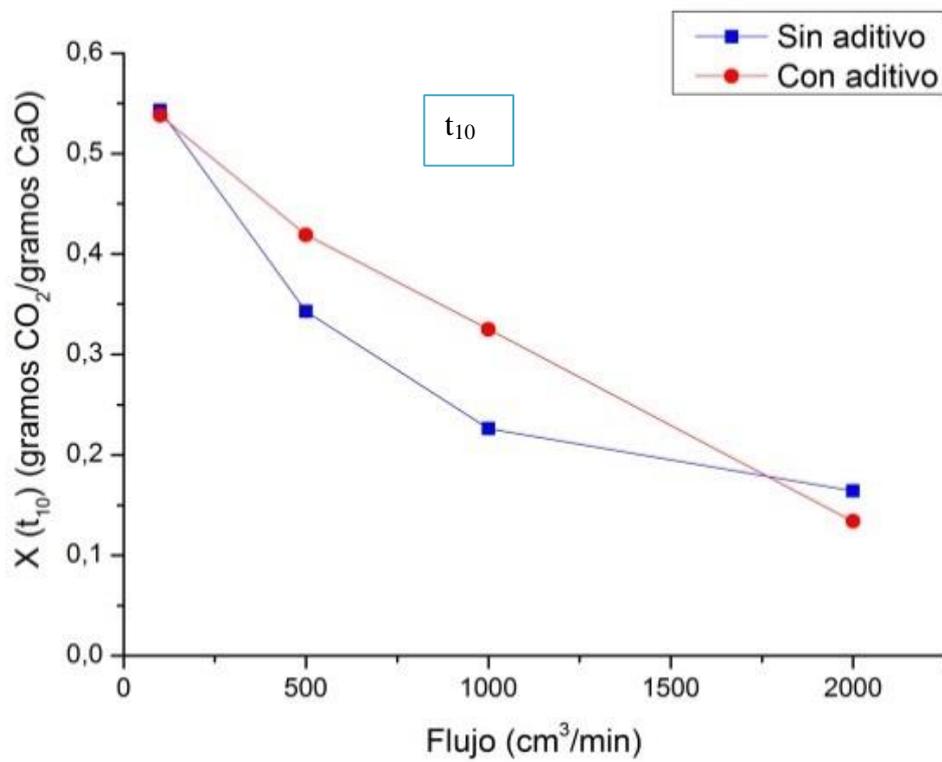
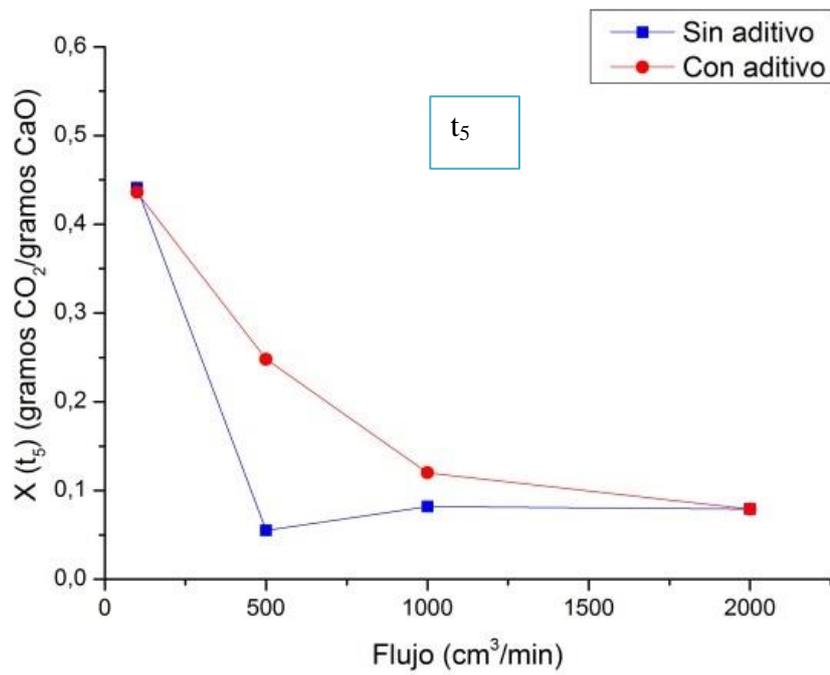


Fig. 3.15: Capacidad de captura en función del flujo calculada en t_5 (arriba) y t_{10} (abajo).

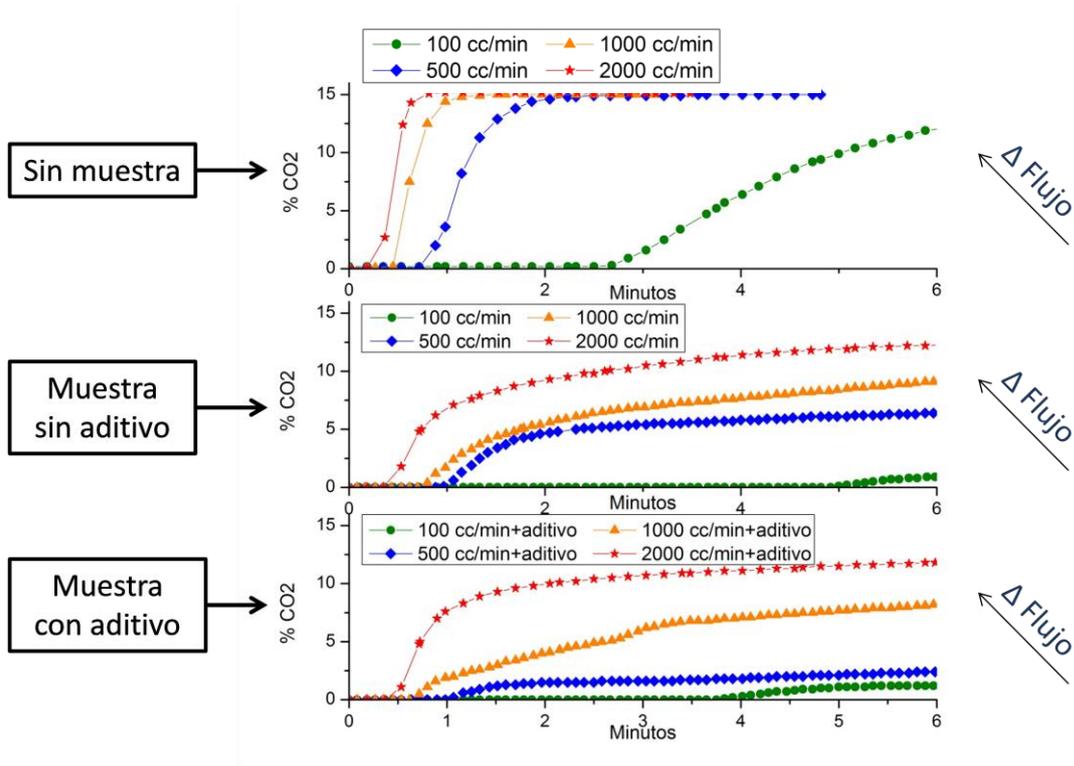


Fig. 3.16: Influencia del flujo de gas a través de la muestra en el %CO₂ medido en el gas efluente.

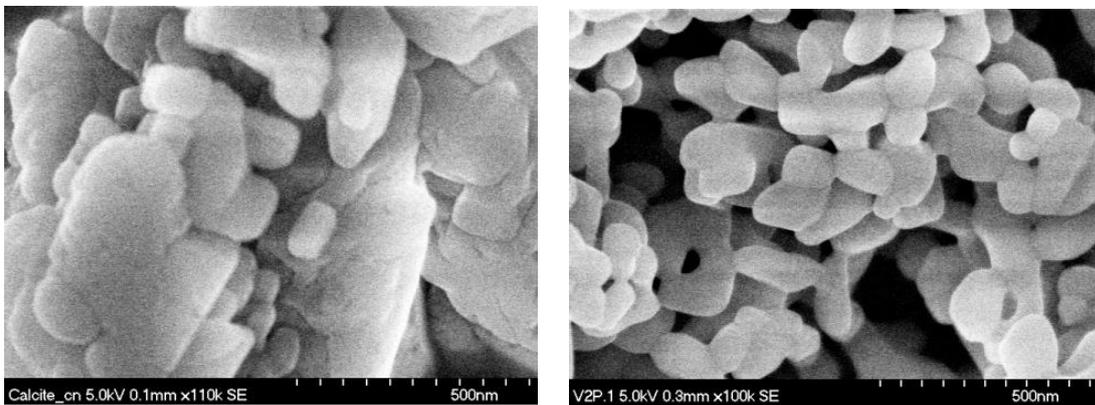


Fig. 3.17: Efecto de la precalcinación: Muestra fresca (CaCO₃) (izquierda). Misma muestra precalcificada (CaO) (derecha).

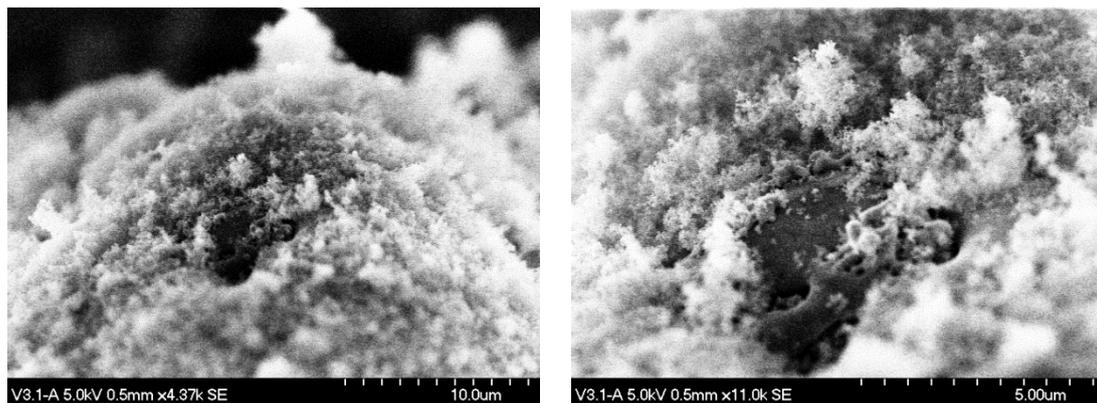


Fig. 3.18: Grado de recubrimiento de la calcita con el 15% de aditivo.

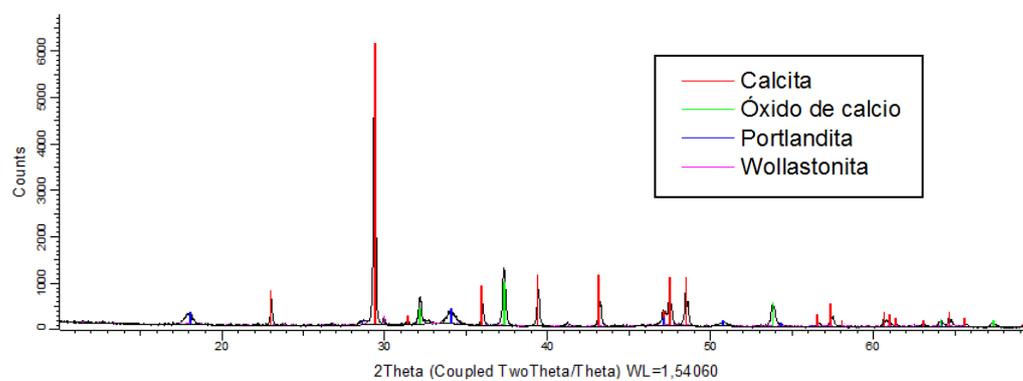


Fig. 3.19: Diagrama de difracción de RX para una muestra de CaCO_3 /15% nano- SiO_2 tras 5 ciclos de calcinación-carbonatación.

Calcita	Portlandita	Óxido de calcio	Wollastonita
70 %	5,5 %	22 %	2,5 %

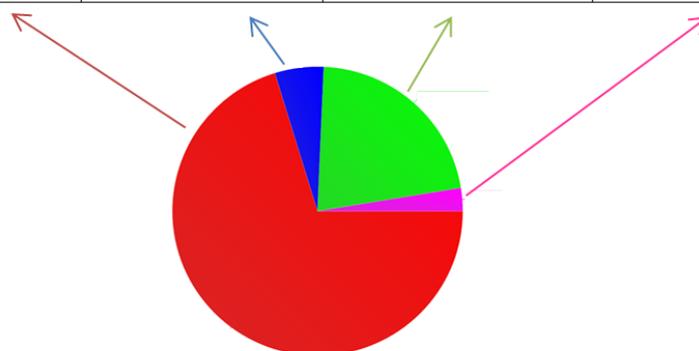


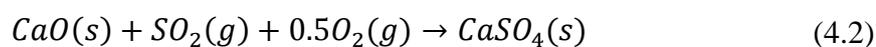
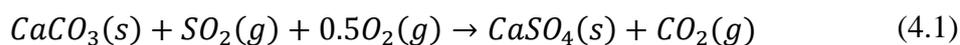
Fig. 3.20: Análisis semicuantitativo resultado de rayos X aplicados a la caliza de la cantera Matagallar.

Efecto de la presencia de H₂O y SO₂ durante la calcinación/carbonatación

4.1 Introducción

El trabajo experimental recogido en este capítulo se realizó durante una estancia de 3 meses en la escuela de ciencias aplicadas de Cranfield University (Reino unido).

El primer objetivo de este trabajo fue la medida del efecto que tiene la presencia de SO₂ en la capacidad de captura de un sorbente basado en CaO en el proceso de Ca-Looping. Cuando el CaO o el CaCO₃ a alta temperatura son atravesados por un flujo de gas que contiene SO₂ y O₂ pueden reaccionar formando CaSO₄. Así pues, uno de los problemas en el proceso Ca-Looping es la existencia de SO₂ en los gases provenientes de la combustión. Dicha presencia provoca la formación de CaSO₄ en la superficie de las partículas que no se descompone en el calcinador, con el consiguiente decaimiento en la capacidad del sorbente para capturar CO₂ debido a la disminución de superficie activa para reaccionar con el CO₂ en la fase de captura rápida. Esta sulfatación se produce mediante dos mecanismos, la sulfatación directa (ec. (4.1)) y la sulfatación indirecta (ec. (4.2)) [1].



En nuestros experimentos, el SO₂ lo pondremos sólo durante la etapa de calcinación de cada ciclo mientras que la carbonatación operará libre del mismo para intentar reproducir la composición de los gases de entrada que salen de una planta industrial. La ausencia de SO₂ en la etapa de carbonatación se justifica suponiendo que el gas que circula por el reactor de carbonatación ha pasado previamente a través de una unidad de desulfuración y, por tanto, está libre de SO₂. Por el contrario, los gases efluentes de la combustión de O₂ usada para alcanzar la temperatura necesaria en el reactor de calcinación (oxicombustión), se liberan directamente en el calcinador, no estando exentos del SO₂ proveniente del azufre que está presente como impureza de los hidrocarburos pesados y de los combustibles fósiles utilizados en la industria que participa pues en la reacción de calcinación.

En cuanto al efecto del SO₂ sobre el comportamiento del sorbente en ciclos Ca-Looping, Sun et al. [2] estudiaron el efecto negativo de la captura simultánea de CO₂ y SO₂ mientras que Arias et al. [3] estudiaron el efecto positivo de la utilización del proceso Ca-Looping para la desulfuración de los gases efluentes de la combustión de combustibles fósiles. Sun et al. [2] comprobaron que la conversión (de CaO a CaCO₃), con el paso de los ciclos, decae mucho más rápido si se produce en presencia de SO₂, mientras que Arias et al. [3] encontraron que el método de Ca-Looping en un lecho fluidizado circulante es una unidad de desulfuración excelente en la que puede llegar a alcanzarse eficiencias por encima del 95%.

Definimos la conversión como:

$$X_{\text{Carb}}(t) = \frac{Q_{\text{in}} M_{\text{CaCO}_3}}{m_0 V_{\text{mCO}_2}} \int_0^t \frac{C_{\text{CO}_2 \text{ in}} - C_{\text{CO}_2 \text{ out}}(t)}{1 - C_{\text{CO}_2 \text{ out}}(t)} dt \quad (4.3)$$

$$X_{\text{Sulph}}(t) = \frac{Q_{\text{in}} M_{\text{CaCO}_3}}{m_0 V_{\text{mSO}_2}} \int_0^t \left[C_{\text{SO}_2 \text{ in}} - \frac{1 - C_{\text{CO}_2 \text{ in}}}{1 - C_{\text{CO}_2 \text{ out}}} C_{\text{SO}_2 \text{ out}} \right] dt \quad (4.4)$$

donde X_{Carb} es la conversión a CaCO₃, X_{Sulph} es la conversión a CaSO₄, Q_{in} el flujo de entrada, V_{mCO_2} es el volumen molar de CO₂, V_{mSO_2} es el volumen molar de SO₂, m_0 es la masa inicial, M_{CaCO_3} el peso molecular del carbonato cálcico y $C_{\text{CO}_2 \text{ in}}$,

C_{CO_2out} , C_{SO_2in} y C_{SO_2out} son las concentraciones en el gas de entrada y salida de CO_2 y SO_2 respectivamente.

La capacidad de captura disminuye con el número de ciclos debido principalmente a la sinterización del material, que conlleva una disminución de la superficie activa del sorbente. Si el SO_2 está presente en el gas, reacciona con la muestra para formar $CaSO_4$. La formación de este sulfato ($CaSO_4$) es irreversible a las temperaturas a las que opera el proceso de Ca-Looping y por lo tanto, desactiva el material que ha reaccionado con el SO_2 para la captura de CO_2 . Por todo esto, se espera que la presencia de SO_2 en la etapa de calcinación conlleve una disminución de la capacidad de captura del sorbente más rápida que en ausencia del SO_2 . Este estudio es importante para la viabilidad de la implementación del proceso Ca-Looping en la industria puesto que las soluciones hasta la fecha pasan por añadir una etapa de desulfuración previa o la necesidad de introducir sorbente fresco con una frecuencia más elevada, con los costes añadidos que conllevan ambas soluciones. Por el contrario, el sorbente gastado para la captura de CO_2 y purgado del proceso es muy efectivo para usarlo en la etapa de desulfuración o bien para ser empleado en la producción de cemento, con lo que los costes disminuirían si se le diera este uso [3].

El segundo objetivo de este trabajo fue comprobar si la adición de vapor de agua durante la etapa de calcinación es capaz de reactivar el sorbente mitigando el efecto negativo del SO_2 de manera que se reduzca significativamente la tasa de disminución de la capacidad de captura de la muestra. El motivo de usar vapor de agua es porque normalmente los combustibles como el carbón natural, contienen humedad del medio ambiente y resultaría más caro poner una etapa previa de secado del mismo. También sería posible la inyección directa de H_2O en el reactor. Manovic et al. [4] y Champagne et al. [5] comprobaron la mejora en la captura de SO_2/CO_2 y la mejora en la regeneración del sorbente en presencia de vapor de agua.

4.2 Dispositivo experimental

El trabajo se ha llevado a cabo en el edificio “*Energy Process Laboratory*” (B43a) de la escuela de ciencias aplicadas de *Cranfield University*. En particular se usó el dispositivo “*high pressure sorbent test rig*” (Fig. 4.1) preparado para realizar la captura de CO₂ en las condiciones del método Ca-Looping de postcombustión y que permite el uso de 4 tipos distintos de gases en las proporciones deseadas (N₂, CO₂, SO₂ y O₂), la utilización de vapor de agua dentro del reactor y la realización de experimentos a presiones elevadas, aunque nosotros hicimos todos los experimentos a presión atmosférica (1 atm).

Este dispositivo consiste en un reactor de cuarzo con una placa porosa que sirve como distribuidor del gas y donde se sitúa la muestra. El reactor se introduce en un tubo de acero que está situado dentro del horno (Fig. 4.2) que suministra la energía térmica necesaria para alcanzar las temperaturas de carbonatación y calcinación. Para generar la mezcla de gases se utilizan 4 controladores de flujo másico de alta precisión (Bronkhorst; EL-FLOW Series). Se usó un reactor de cuarzo de 32 mm de diámetro interior y 500 mm de altura. Este reactor se introducía dentro de una camisa de acero inoxidable 310 de longitud 1180 mm. Este tubo de acero es de mayor longitud que el reactor para que exista una zona de precalentamiento del gas en la parte inferior del mismo que también sirve para generar el vapor de agua (la bomba de agua introduce agua por la parte inferior del reactor que se convierte en vapor de agua en esa zona).

El dispositivo dispone de 2 analizadores de gases de infrarrojos (ADC 7000 gas analyser), uno para medir el CO₂ y otro para el SO₂ (aunque este último no funcionaba durante mi estancia). A la salida del reactor se sitúa un filtro cerámico de partículas de 15µm, porque este tipo de analizadores son sensibles a las partículas finas elutriadas y el experimento está preparado para trabajar con lechos fluidizados. De la misma manera los analizadores no admiten humedad en el gas a analizar, por lo que se pone una trampa con un baño de agua-hielo en una primera instancia y un filtro secador de gas (MDH-series de PERMA PURE). A la salida de este filtro había un rotámetro para medir el caudal de salida. Entre la entrada y la salida había un manómetro para medir la presión del reactor más el filtro poroso así como dos termopares que medían la temperatura en dos puntos distintos del interior del reactor. Para controlar los

flujos y registrar la medida de los termopares, el manómetro y los analizadores se usaba un ordenador convencional de sobremesa.

4.3 Materiales

El material utilizado fue piedra caliza natural suministrado por la empresa Longcliffe con un contenido mínimo en carbonato cálcico CaCO_3 de 98.25% y una densidad de 2.65 g/m^3 . La caliza se molió y se tamizó a un tamaño de partícula comprendido entre 125 y $250 \mu\text{m}$.

4.4 Experimentos realizados

Se realizaron 8 experimentos. De la prueba 1 a la 4 se cambiaba el valor del % SO_2 . El resto de las pruebas, de la 5 a la 8 se repitieron las primeras en presencia de vapor de agua. Las condiciones para los experimentos realizados pueden verse en la siguiente Tabla 4.1.

Experimentos sin vapor de agua											
Prueba N°	Calcinación					Carbonatación					
	Vapor	CO ₂	O ₂	SO ₂ (ppmv)	N ₂	Condición	Vapor	CO ₂	O ₂	SO ₂ (ppmv)	N ₂
Test 1	-	15%	3%	2000	balance	Air-fuel	-	15%	3%	-	balance
Test 2	-	15%	3%	(300) 250	balance	Air-fuel	-	15%	3%	-	balance
Test 3	-	15%	3%	1500	balance	Air-fuel	-	15%	3%	-	balance
Test 4	-	15%	3%	1000	balance	Air-fuel	-	15%	3%	-	balance
Experimentos con vapor de agua											
Prueba N°	Calcinación					Carbonatación					
	Vapor	CO ₂	O ₂	SO ₂ (ppmv)	N ₂	Condición	Vapor	CO ₂	O ₂	SO ₂ (ppmv)	N ₂
Test 5	10%	15%	3%	2000	balance	Air-fuel	-	15%	3%	-	balance
Test 6	10%	15%	3%	(300) 250	balance	Air-fuel	-	15%	3%	-	balance
Test 7	10%	15%	3%	1500	balance	Air-fuel	-	15%	3%	-	balance
Test 8	10%	15%	3%	1000	balance	Air-fuel	-	15%	3%	-	balance

Tabla 4.1: Experimentos planificados para el trabajo en Cranfield.

En *estos* experimentos se varió la concentración de H₂O, CO₂, O₂ y SO₂. La carbonatación se llevó a cabo en condiciones similares a la de la combustión del carbón (air-fuel). Los test 2 y 6 se planificaron con 300 ppm SO₂ pero se tuvieron que cambiar a 250 ppm SO₂ debido a la precisión de los controladores de flujo y a la baja concentración de dicho gas.

4.5 Procedimiento

Como el experimento no estaba automatizado debían cambiarse manualmente todos los valores de los flujos, temperatura y tiempo de la rampa de temperatura varias veces para cada ciclo de carbonatación/calcinación. Para evitar los irremediables errores de manipulación manual, se confeccionó una hoja de protocolo personalizada para cada uno de los experimentos como la que se puede ver en la Fig. 4.3. Para la trampa de agua había que ir cambiando los hielos para que la mezcla agua-hielo se mantuviera y así poder condensar el agua contenida en el gas efluente.

Los diagramas de evolución de temperatura y flujo utilizados en los experimentos se pueden ver en la Fig. 4.4, mientras que el diagrama de vapor de agua para los experimentos del 5 al 8 se muestra en la Fig. 4.5. Tanto la carbonatación como la calcinación se hacían hasta completarse totalmente. Antes de cada ciclo se calibraban los analizadores de gases utilizando el mismo flujo de gas que luego se utilizaría durante las pruebas y antes de empezar con la serie de experimentos se hicieron ensayos en blanco (sin muestra) para obtener el tiempo de respuesta del sistema y ajustar los distintos parámetros.

Para los 4 primeros experimentos, los valores de flujo de los distintos gases para cada test se calcularon fijando el valor de las proporciones de SO₂, de CO₂ y teniendo en cuenta un valor de flujo total determinado que dependía de la etapa en la que estuviéramos, todo ello con completado con nitrógeno. Para carbonatación, los flujos totales se establecieron como 1.6 l/min y para calcinación 1.2 l/m. Una vez fijadas las proporciones se eligió la botella de SO₂ entre las disponibles en el laboratorio y se decidió por una botella con el 3 %SO₂/97 %CO₂. Para los experimentos con vapor de agua, se hicieron primero los cálculos del flujo necesario para obtener un 10% en volumen de vapor de agua durante la etapa de calcinación.

El cálculo de los flujos se hizo teniendo en cuenta la proporción de la botella de SO₂ que elegí entre las disponibles para obtener las proporciones adecuadas a los experimentos planificados. A modo de ejemplo muestro en la Fig. 4.6 la metodología del cálculo de los flujos de calcinación para el primer experimento.

Como se ha comentado, debido a la resolución de los controladores de flujo y a la tan baja concentración de SO₂ requerida, haciendo el redondeo en los cálculos nos salía que la concentración de 300 ppm debía ser en realidad, de 250 ppm motivo por el cual cambiamos este parámetro. Los flujos totales para cada uno de los experimentos que aseguran el flujo total deseado y que se obtienen las concentraciones de SO₂ requeridas, los podemos ver en la Tabla 4.2 y Tabla 4.3.

Test 1 al 4:

Carbonatación (1.6 l/min)					Calcinación (1.2 l/min)				
ppm SO ₂	250	1000	1500	2000	ppm SO ₂	250	1000	1500	2000
Flujo	(l/min)	(l/min)	(l/min)	(l/min)	Flujo	(l/min)	(l/min)	(l/min)	(l/min)
N ₂	1,31	1,31	1,31	1,31	N ₂	0,98	0,98	0,98	0,98
CO ₂	0,24	0,24	0,24	0,24	CO ₂	0,17	0,14	0,12	0,10
SO ₂ / CO ₂	0	0	0	0	SO ₂ / CO ₂	0,01	0,04	0,06	0,08
O ₂	0,05	0,05	0,05	0,05	O ₂	0,04	0,04	0,04	0,04

Tabla 4.2: Flujos calculados para obtener la concentración de SO₂ deseada. Tests sin vapor de agua.

Test 5 al 8:

Carbonatación (1.6 l/min)					Calcinación (1.2 l/min)				
ppm SO ₂	250	1000	1500	2000	ppm SO ₂	250	1000	1500	2000
Flujo	(l/min)	(l/min)	(l/min)	(l/min)	Flujo	(l/min)	(l/min)	(l/min)	(l/min)
N ₂	1,31	1,31	1,31	1,31	N ₂	0,98	0,98	0,98	0,98
CO ₂	0,24	0,24	0,24	0,24	CO ₂	0,17	0,14	0,12	0,10
SO ₂ / CO ₂	0	0	0	0	SO ₂ / CO ₂	0,01	0,04	0,06	0,08
O ₂	0,05	0,05	0,05	0,05	O ₂	0,04	0,04	0,04	0,04
Vapor	0	0	0	0	Vapor	0,24 ml	0,24 ml	0,24 ml	0,24 ml

Tabla 4.3: Flujos calculados para obtener la concentración de SO₂ deseada. Tests con vapor de agua.

4.6 Condiciones experimentales

El resto de parámetros comunes a todos los experimentos, y que no se recogen en las tablas anteriores (Tabla 4.2 y Tabla 4.3), fueron los siguientes:

- Masa = 10 g CaCO₃.
- Temperatura de carbonatación = 650 °C.
- Temperatura de calcinación = 900 °C.
- Flujo de carbonatación = 1.6 l/min.
- Flujo de calcinación = 1.2 l/min.
- Rampa de calentamiento = 20 °C/min en ausencia de SO₂.
- Rampa de enfriamiento = 14 °C/min en ausencia de SO₂.
- Conversión completa (tanto en la carbonatación como en la calcinación).
- Número de ciclos = 9.

4.7 Errores experimentales

A continuación se detallan los dos errores experimentales que se tuvieron debido a que el dispositivo experimental no estaba automatizado y había que cambiar muchos parámetros al comienzo de cada fase del proceso.

Test 6:

La tercera etapa de carbonatación se llevó a cabo en presencia de vapor de agua cuando solo debería estar presente en la calcinación. Se destaca en las Fig. 4.10 y Fig. 4.12 con un círculo y el número 1.

Test 7:

En la sexta etapa de carbonatación, el flujo de O₂ se estableció en 0.5 l/min en vez de 0.05 l/min (un flujo 10 veces mayor). Esto significa que, en realidad, se introdujo en el reactor una concentración de 11.71 %CO₂ y 2.05 l/min de flujo total en dicha carbonatación, en lugar de 15 %CO₂ y 1.6 l/min respectivamente. Los flujos fueron cambiados al valor correcto cuando el error fue percibido. Se destaca en las Fig. 4.10 y Fig. 4.12 con un círculo y el número 2.

4.8 Resultados

Cada prueba se dividía en dos días. Los gráficos de los datos originales para el primer experimento, que muestran la evolución temporal de la temperatura y el %CO₂ medido en el gas efluente se pueden ver en la Fig. 4.7.

En el primer ciclo se puede ver el momento en el que se ponen las condiciones de calcinación porque aumenta rápidamente el valor del %CO₂ hasta el 15%. Como se puede ver en el primer día, los ciclos son cada vez más cortos ya que la muestra va perdiendo capacidad de captura debido a su sinterización. Por otro lado, la concentración de entrada de CO₂ tanto en la carbonatación como en la calcinación es del 15% CO₂ mientras que los transitorios se hacen en presencia de aire. En la gráfica del segundo día se pueden observar dos inconvenientes que no habrían existido de estar el experimento automatizado. El primero es que, en el segundo día, existe un primer calentamiento desde temperatura ambiente que puede afectar a los resultados. En segundo lugar, como se puede apreciar, la duración de los ciclos de carbonatación se establece de manera manual, es decir, el investigador es el que decide si la carbonatación ha finalizado. La aparición de canales grandes supone un problema cuando estamos en la fase lenta de la reacción, la controlada por la difusión del CO₂ a través de la capa de CaCO₃ y la de CaSO₄. Existe un tercer problema que es la modificación de la temperatura y de los 4 flujos que, al hacerla de manera manual, provoca que la concentración de CO₂ llegue a la muestra una fracción de tiempo antes o después y que puede ser significativa cuando los tiempos de ruptura son muy pequeños. Para intentar minimizar este inconveniente estos parámetros se programaban siempre en el mismo orden y por la misma persona, introduciendo el O₂ en último lugar por motivos de seguridad.

La masa de material elutriada (Tabla 4.4) no se tuvo en cuenta en el análisis de los datos (porque no hay certeza de en qué momento de la prueba se elutrió) pero se comprobó que sí que había existido pérdida de masa durante los experimentos.

Experimento	Masa inicial (g)	Masa después de 4
1	10.085	7.532
2	10.026	7.215
3	10.016	7.437
4	10.094	7.347
5	10.057	7.19
6	10.056	7.232
7	10.079	7.005
8	10.020	6.739

Tabla 4.4: Masa inicial y final del primer día de cada experimento.

4.8.1 Curvas de ruptura de CO₂

En la Fig. 4.7 podemos ver un comportamiento diferente entre las pruebas realizadas el primer día y las del segundo. En general, al final del primer día y por inspección visual, se comprobó que se habían formado varios canales grandes dentro de la muestra. Como al principio del segundo día se sacaba medio gramo de muestra para caracterizarlo, la muestra se agitaba manualmente hasta que se rompían los agregados débiles que se veían a simple vista antes de verterla en el reactor con el objeto de inicializar la muestra de la forma más reproducible posible de un experimento a otro. En el ciclo número 5 parece que la muestra captura más CO₂ en la fase rápida de carbonatación puesto que la pendiente de subida es menor que la del ciclo anterior. Esto podría explicarse por haber homogeneizado la muestra antes de introducirla en el reactor. Por otro lado parece, de forma visual, que la masa total de CO₂ capturada (proporcional al área entre el 15% de CO₂ y la curva de ruptura) es mayor en el ciclo anterior que en el quinto ciclo. Esto podría explicarse porque hay medio gramo menos de masa que inicialmente. Teniendo en cuenta que al final del primer día quedan 7.5 gramos como mucho, la masa retirada constituye alrededor de un 7% de la masa total de sorbente. Teniendo un reactor de cuarzo de 32 mm de

diámetro interno y flujos entre 1.2 y 1.6 l/min, la velocidad del gas a través del mismo está comprendida entre 2.5 y 3.3 cm/s. Debido a que la altura de la muestra es muy pequeña (alrededor de 1 cm), la muestra está en contacto con el flujo de gas aproximadamente 0.3 segundos, por lo que el CO₂ no tiene tiempo suficiente para reaccionar completamente con el CaO. Debido a este comportamiento, la transferencia de masa y calor es muy ineficiente y no hay una gran diferencia en la etapa rápida de carbonatación de diversos experimentos, puesto que ésta es casi inexistente.

En la Fig. 4.9, se pueden ver los canales formados a través de la muestra después de 4 ciclos completos. También podemos apreciar la placa porosa de cuarzo sinterizado que sirve de distribuidor del gas. Como ya se ha comentado anteriormente, esta heterogeneidad en la distribución del gas a través del material hará que la muestra trabaje principalmente en una fase lenta de carbonatación determinada por difusión.

La presencia generalizada de estos canales nos indica que no hay una buena fluidización. Para ratificarlo podemos estimar la velocidad mínima de fluidización en la etapa de carbonatación usando la ley de Carman-Kozeny:

$$\frac{\Delta P}{L} = E \frac{\mu}{d_p^2} \frac{\phi^2}{(1-\phi)^3} V_g \quad (4.5)$$

donde E es la constante de Ergun $E \approx 180$, ϕ es la fracción sólida, V_g es la velocidad del gas, ΔP es la caída de presión en el lecho, L es la altura del lecho y μ es la viscosidad del gas.

Por otro lado, en condiciones de fluidización

$$\frac{\Delta P}{L} = \rho \cdot g = \rho_p \cdot \phi \cdot g \quad (4.6)$$

donde, ρ es la densidad del lecho, ρ_p es la densidad de las partículas de carbonato cálcico y g es la gravedad.

La viscosidad del gas a 650 °C se ha estimado con una ecuación experimental para el nitrógeno (ecuación empírica que da valores similares a la ec. (3.2)) como:

$$\mu = \frac{1,46 \cdot 10^{-6} T^{1,5404}}{T + 120} \quad (4.7)$$

Combinando las ec. (4.5) y (4.6):

$$V_g = \frac{\rho_p \phi g}{E} \frac{d_p^2 (1-\phi)^3}{\mu \phi^2} \quad (4.8)$$

En la ec. (4.8) hemos usado los valores mostrados en la Tabla 4.6.

$g =$	9,8 m/s ²
$E =$	180
$\mu =$	5,17E-05 Pa·s
$\phi =$	0,5
$\rho_p =$	3,3 g/cm ³
$d_p =$	0,015 cm
$T =$	923 K

Tabla 4.6: Valores usados en la ec. (4.8)

Velocidad y flujo mínimo de fluidización				
Tamaño partícula	Calcinación		Carbonatación	
	Velocidad gas	Flujo	Velocidad gas	Flujo
	cm/s	l/min	cm/s	l/min
< 150 μm	1,4	0,65	2	0,94
150 μm < X < 250 μm	3,8	1,82	5,4	2,62
800 μm	38,5	18,6	55,6	26,82

Tabla 4.6: Velocidad y flujo mínimo de fluidización para distintos rangos de tamaño de partículas.

Para el rango de tamaño de partículas usado en los experimentos, el flujo mínimo de fluidización en la etapa de carbonatación se estima como 2.6 l/min como se muestra en la Tabla 4.6. Como se ha usado 1.6 l/min en nuestros experimentos, es

probable que no haya una buena fluidización para las partículas más finas, que aparezcan canales y que las partículas gruesas permanezcan en lecho fijo.

4.8.2 Conversión a los 10 minutos para cada valor de SO₂

En la Fig. 4.10 podemos ver la conversión de sorbente calculada cuando se ha carbonatado durante 10 minutos en función del número de ciclo. Se comparan los resultados obtenidos en presencia de una concentración fija de SO₂, con o sin vapor de agua.

A la vista de estos resultados puede parecer que el vapor de agua produce una reactivación del material cuando está presente en la calcinación tal como se recoge en la literatura, pero aplicando el cálculo de errores con la ec. (4.9), la diferencia entre las curvas puede ser también debida a errores experimentales.

$$\Delta X_{carb}^2 = \left[\frac{Q_{in} M_{CaCO_3}}{m_0 V_m} \right]^2 \left\{ \left(\frac{C_{0_ciclo} - C(t_0)}{100 - C(t_0)} \right)^2 (\Delta t_0)^2 + \left(\frac{C_{0_ciclo} - C(t_{10})}{100 - C(t_{10})} \right)^2 (\Delta t_{10})^2 + \left(\int_{t_0}^{t_{10}} \frac{1}{100 - c(t)} dt \right)^2 (\Delta C_0)^2 + \left(\int_{t_0}^{t_{10}} \left[\frac{(-1)}{100 - c(t)} + \frac{C_{0_ciclo} - C(t)}{(100 - C(t))^2} \right] dt \right)^2 (\Delta C_t)^2 \right\} \quad (4.9)$$

Puede haber dos posibles explicaciones para que el error acumulado sea tan grande. La primera se debe al analizador de gases. Habiendo calibrado el analizador de CO₂ al principio de cada día (2 veces por experimento), los valores de referencia como la concentración más baja de 0% de CO₂ (cuando sólo pasaba N₂) o el del 15% CO₂ iban variando con el paso de los ciclos (errores de offset) y no permanecía en un valor fijo, lo que puede indicar que dicho analizador de gases tenía un problema y no funcionaba bien (puesto que el analizador del que disponemos en nuestro experimento siempre coincide en esos dos valores si lo calibramos justo antes de la prueba). Por otro lado, el acondicionamiento de la señal que viene del analizador de gases lo hacen mediante un circuito comercial diseñado para termopares y, al ser señales

con fondo de escala tan dispar, es posible que el error de la medida convertida sea excesivo (posible error de deriva). Estas desviaciones dificultan mucho el posterior tratamiento de los datos al no tener un valor fijo de referencia.

4.8.3 Conversión en 10 minutos con y sin vapor de agua

Comparamos los resultados de la conversión del sorbente producida durante los 10 primeros minutos de carbonatación, para 4 concentraciones de SO_2 , cuando se realiza el experimento en presencia de vapor de agua (Fig. 4.12) y con ausencia del mismo (Fig. 4.11). De estas gráficas tampoco podemos concluir que un resultado es mejor que otro porque tanto el error experimental que hemos comentado como la presencia de canales podrían explicar la diferencia entre las curvas.

4.8.4 Efecto del tamaño de partícula

Aunque no estaban planificados se hicieron 3 experimentos de 1 ciclo con tamaños de partículas diferentes cuyas curvas de ruptura se pueden ver en la Fig. 4.13. Las condiciones a las que se han realizado estos 3 experimentos son para la carbonatación $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ con una concentración de 15% CO_2 / 85% N_2 a 1.6 l/min y para la calcinación $T=900\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de N_2 con un flujo de 1.2 l/min.

El resultado obtenido sugiere, como se deduce de la Tabla 4.6, que las partículas más finas están fluidizadas y por ello la transferencia masa/calor es más eficiente por lo que una gran parte del tiempo está capturando en la fase rápida. En el otro extremo tenemos las partículas más grandes y pesadas que un flujo de 1.6 l/min frente a 26 l/min de flujo mínimo de fluidización, no puede mover y permanecen en régimen de lecho fijo. De esta forma, la captura es homogénea pero con una transferencia de masa y calor menos eficiente en comparación con las partículas más finas. En último caso tenemos las partículas de tamaño mediano, con las que hemos trabajado en los anteriores experimentos y hemos constatado la formación grandes canales con lo que la superficie disponible para la captura en fase rápida es muy pequeña y la muestra captura en la fase lenta controlada por la difusión del CO_2 a través de la capa de carbonato. En la Fig. 4.14 podemos ver las curvas de calcinación donde se muestra

gráficamente la cantidad de CO₂ liberado por la muestra (área bajo la curva) y que nos confirma que la eficiencia en la captura en el lecho fluidizado y con partículas con mayor área superficial es mucho mayor que en el resto de casos.

4.9 Referencias capítulo 4

- [1] G. Hu, K. Dam-Johansen, S. Wedel y J. P. Hansen, «Review of the direct sulfation reaction of limestone,» *Progress in energy and combustion science*, vol. 32, n° 4, pp. 386-407, 2006.
- [2] P. Sun, J. R. C. Grace, J. Lim y E. J. Anthony, «Removal of CO₂ by Calcium-Based Sorbents in the Presence of SO₂».
- [3] B. Arias, J. M. Cordero, M. Alonso, M. E. Diego y J. C. Abanades, «Investigation of SO₂ Capture in a Circulating Fluidized Bed Carbonator of a Ca Looping Cycle».
- [4] V. Manovic y E. J. Anthony, «Sequential SO₂/CO₂ capture enhanced by steam reactivation of a CaO-based sorbent,» *Fuel*, vol. 87, n° 8, pp. 1564-1573, 2008.
- [5] S. Champagne, D. Y. Lu, A. Macchi, R. T. Symonds y E. J. Anthony, «Influence of Steam Injection during Calcination on the Reactivity of CaO-Based Sorbent for Carbon Capture,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, n° 6, pp. 2241-2246, 2013.
- [6] M. Kavosh, K. Patchigolla, E. J. Anthony y J. E. Oakey, «Carbonation performance of lime for cyclic CO₂ capture following limestone calcination in steam/CO₂ atmosphere,» *Applied Energy*, vol. 131, pp. 499-507, 2014.

4.10 Lista de figuras

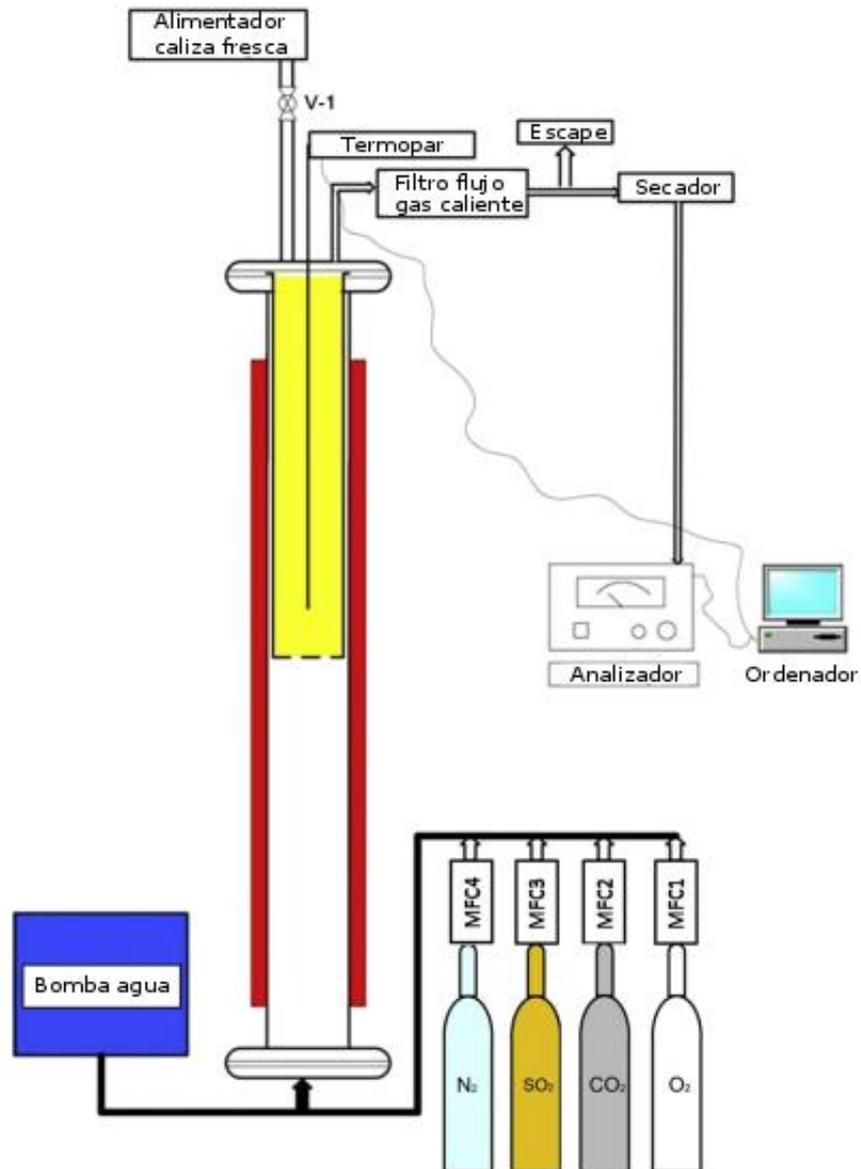


Fig. 4.1: Esquema del dispositivo experimental usado en Cranfield. Imagen adaptada de [6].



Fig. 4.2: Reactor de cuarzo siendo introducido en el horno (izquierda). Vista del horno abierto (derecha).

Test: 1 _____ Day1: _____
 Day2: _____

Calcination			
O ₂	CO ₂	SO ₂	N ₂
0,04	0,10	0,08	0,98

Carbonation			
O ₂	CO ₂	SO ₂	N ₂
0,05	0,24	0	1,31

Sample Nº: _____
 Mass day 1: _____
 Mass day 2: _____
 Mass cycle 4: _____
 Mass at end: _____

Pesar y cambiar muestra.
 Coger sensores de CO₂ y SO₂
 Encender extractor
 Encender manómetros

Dia 1 / Dia 2

Calibrar analizador (a 1.6l/min en controlador de flujo y 0.8 en el rotámetro del analizador)

1 S Probar niveles de flujos de **calcination** y anotarlos (en %)

2 S Probar niveles de flujos de **carbonatation** y anotarlos (en %)

Poner N2 a 1.2 l/min
 Programar setpoint a 900°C (empieza a subir temp)

3 S Se cambia momentáneamente el flujo de N2 para sincronización archivos. Luego 1.2 l/min
 Programar el horno a 650°C pero dejarlo en Idle

4 S A los 500°C se ponen los gases adecuados para la **calcination**

O ₂	CO ₂	SO ₂	N ₂
0,04	0,10	0,08	0,98

Ciclos

Fase adsorción			
	inicio	fin	% CO2
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 S Al llegar a los 900°C (Inicio Calcination). Mirar temperatura en el "carbolite"

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Esperamos a que se haya calcinado toda la muestra (comprobar valor anotado)

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 S Anotar final calcination

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Cambiamos el flujo a N2 1.6l/min del cooling down. Resto 0

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Damos a run en el horno

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Cambiamos setpoint a 650°C

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Ponemos Idle

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Programamos 900°C pero dejamos Idle

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Esperamos a que llegue a 650°C

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 S Ponemos gases de **Carbonatation** (Inicio Carbonatation)

O ₂	CO ₂	SO ₂	N ₂
0,05	0,24	0	1,31

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Esperamos a que se haya carbonatado toda la muestra (comprobar valor anotado)

1 2 3 4 5 6 7 8 9 - S Ponemos gases de **Calcination** (final Carbonatation)

O ₂	CO ₂	SO ₂	N ₂
0,04	0,10	0,08	0,98

1 2 3 4 5 6 7 8 9 - Run

1 2 3 4 5 6 7 8 9 E Pongo setpoint a 900°C

1 2 3 4 5 6 7 8 9 N Pongo idle

1 2 3 4 5 6 7 8 9 D Programa a 650°C y deajo idle

Siguiente ciclo

Poner todos los controladores de flujo a 0.
 Apagar manómetros
 Pasar archivo PLW a TXT

Fig. 4.3: Procedimiento para realizar el test 1 de forma manual (dispositivo experimental de Cranfield).

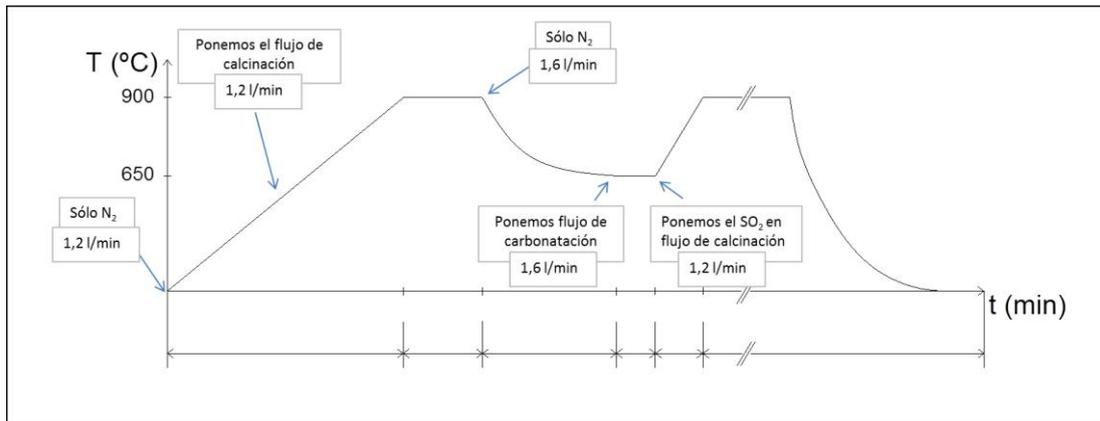


Fig. 4.4: Evolución del flujo y la temperatura en todos los experimentos.

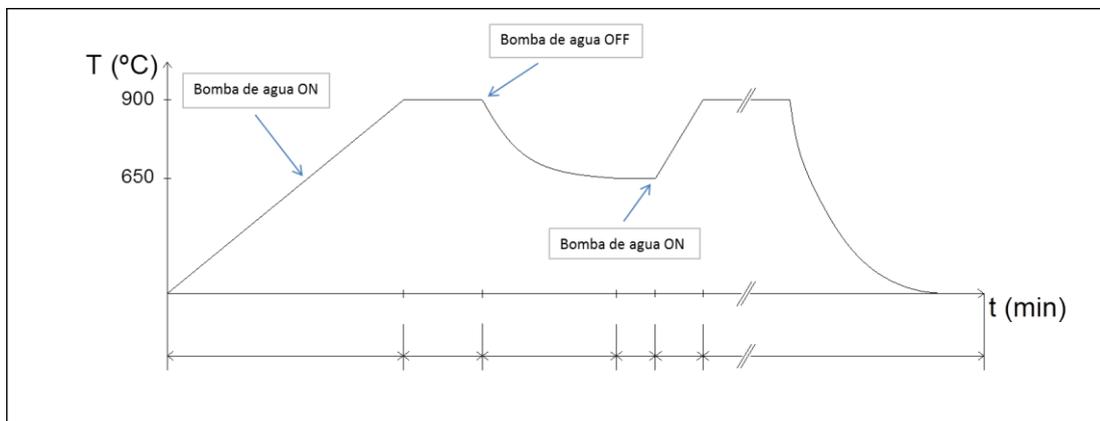


Fig. 4.5: Diagrama de vapor de agua para los experimentos del 5 al 8.

<p>Botellas disponibles: $CO_2 = 100\%$ $O_2 = 100\%$ $N_2 = 100\%$ $SO_2/CO_2 = 3\%/97\%$</p> <p>Porcentaje deseado: $CO_2 = 15\%$ $O_2 = 3\%$ $N_2 = \text{Resto}$ $SO_2 = 300 \text{ ppm}$</p> <p>Flujo total deseado Carbonation= 1.6 l/min Calcination= 1.2 l/min</p>	<p>Cálculo para un flujo de 1.2 l/min y 300 ppm de SO_2:</p> <p>Botella de O_2: $O_2 \rightarrow \frac{3}{100} \times 1.2 \text{ l/min} = 0.036 \text{ l/min}$</p> <p>Botella de SO_2 / SO_2: $SO_2 \rightarrow \frac{300}{10^6} \times 1.2 \text{ l/min} \times \frac{100}{3} = 0.012 \text{ l/min}$</p> $\frac{0.012 \text{ l/min}}{1.2 \text{ l/min}} \times \frac{97}{100} = 0.0097 \rightarrow 0.97\% CO_2$ <p>Botella de CO_2: $CO_2 \rightarrow \frac{15 - 0.97}{100} \times 1.2 \text{ l/min} = 0.168 \text{ l/min}$</p> <p>Botella de N_2: $N_2 \rightarrow 1.2 - 0.036 - 0.012 - 0.168 = 0.984 \text{ l/min}$</p>
---	---

Fig. 4.6: Ejemplo de los cálculos realizados para establecer los flujos.

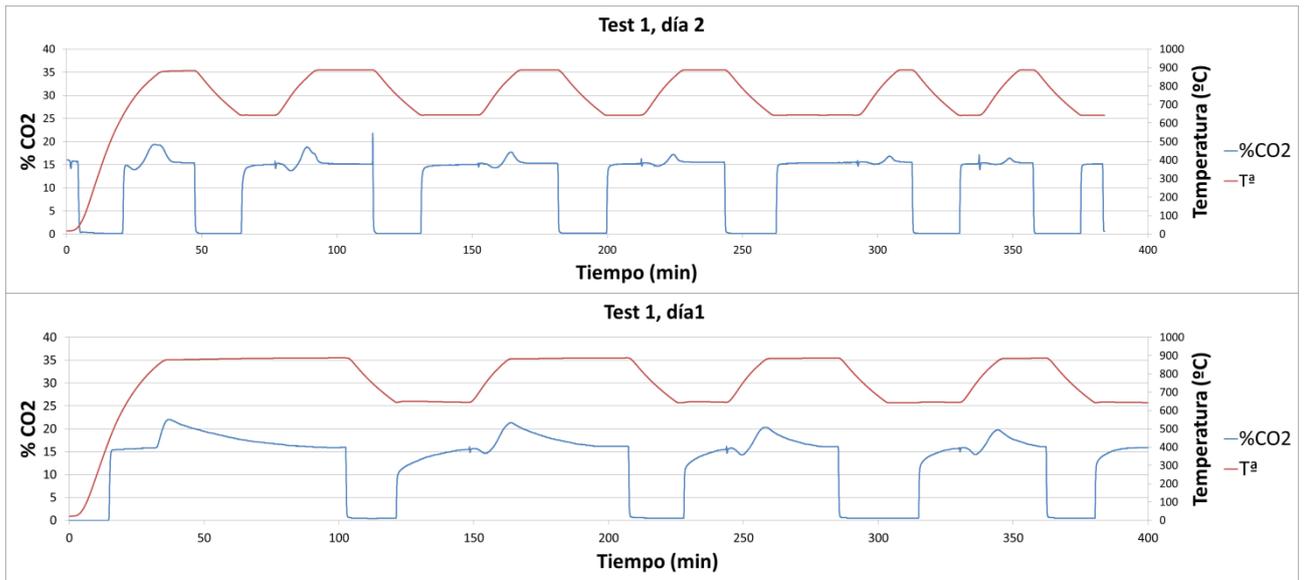


Fig. 4.7: Curvas de CO₂ frente al tiempo perteneciente al primer experimento. Primer día arriba y segundo día abajo.

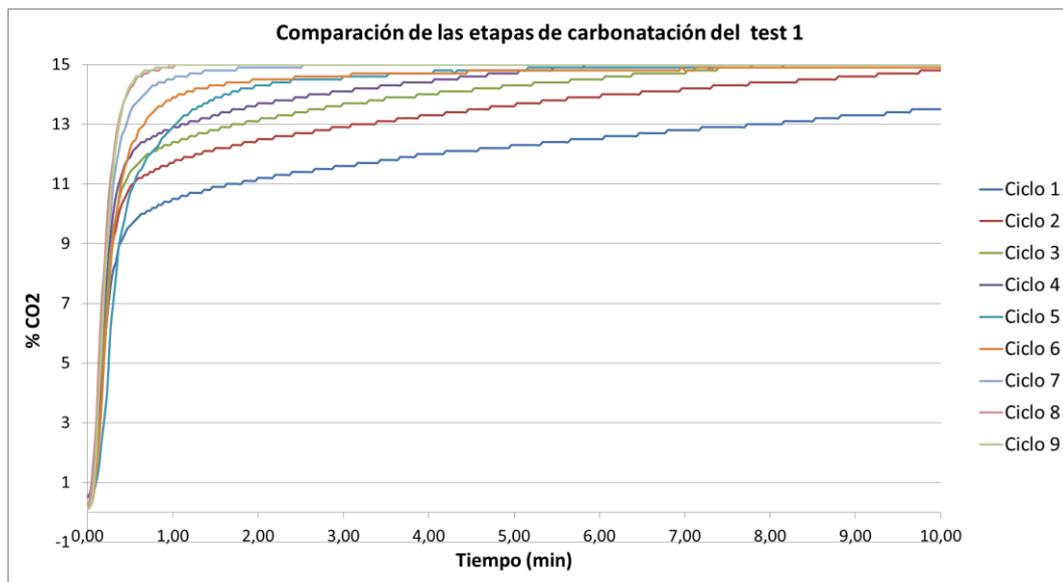


Fig. 4.8: Curvas de ruptura pertenecientes a los 9 ciclos del experimento número 1.

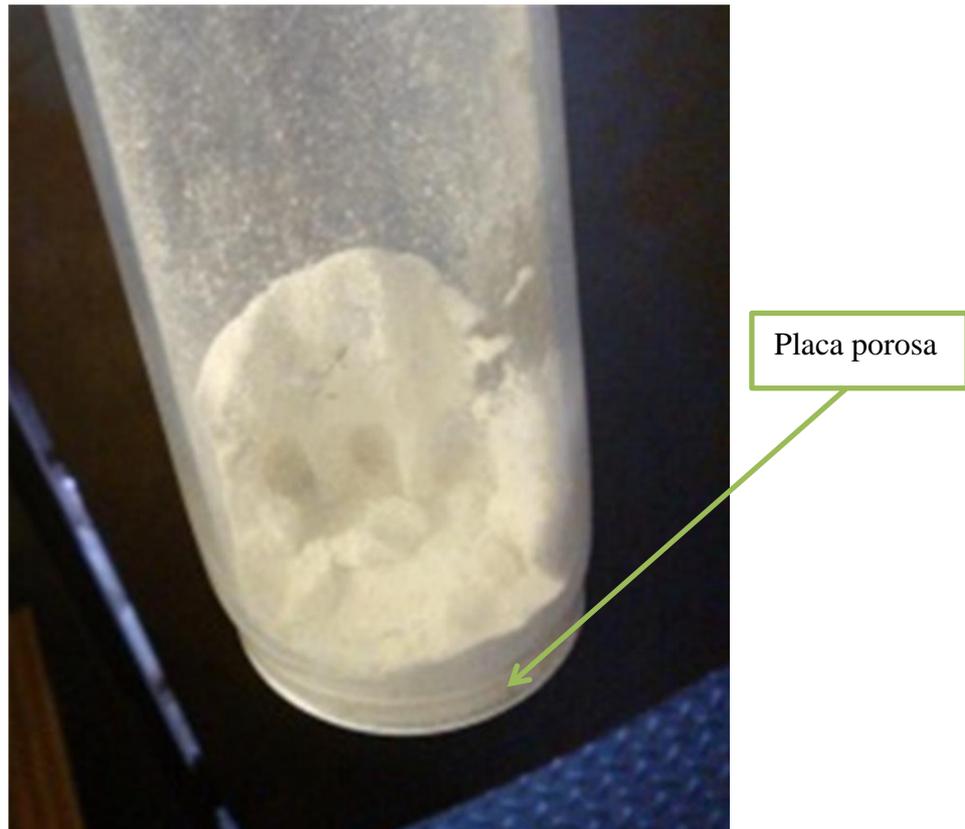


Fig. 4.9: Estado de la muestra del experimento 8 después de 4 ciclos.

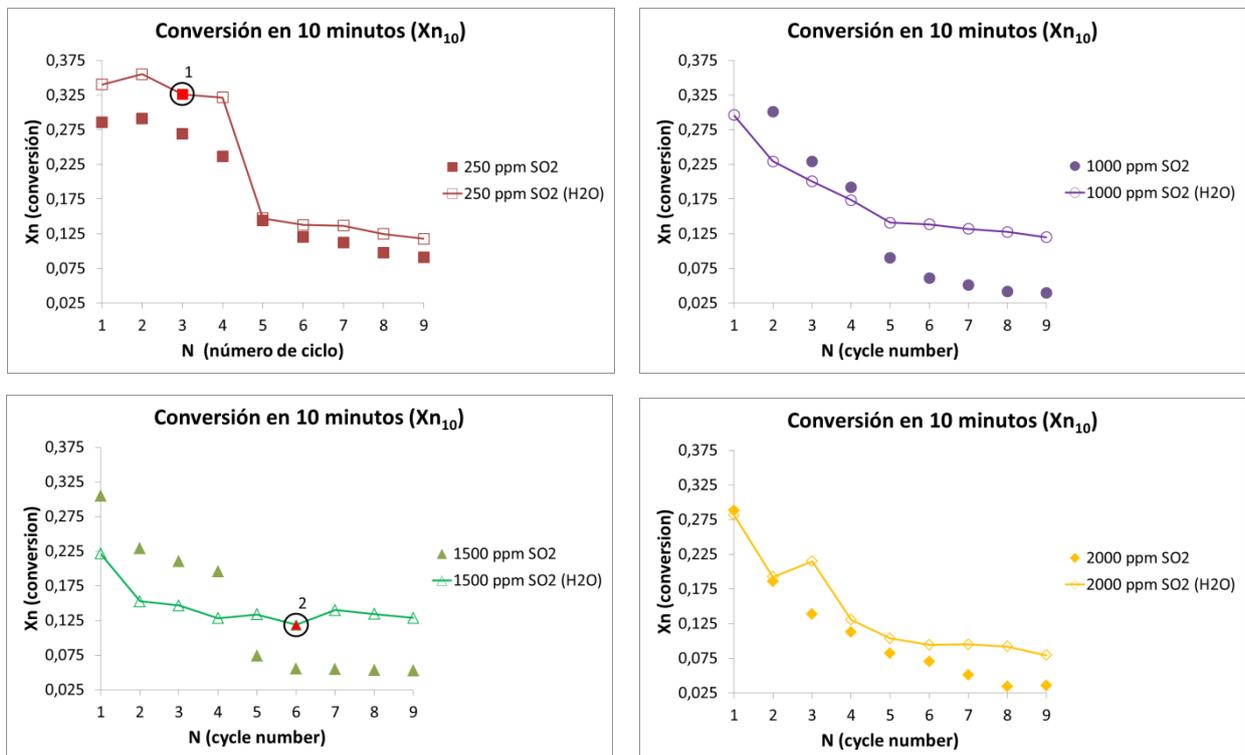


Fig. 4.10: Conversión después de 10 minutos carbonatando en función de la concentración de SO₂ con y sin vapor de agua. Los círculos 1 y 2 representan errores experimentales comentados en la sección 4.7.

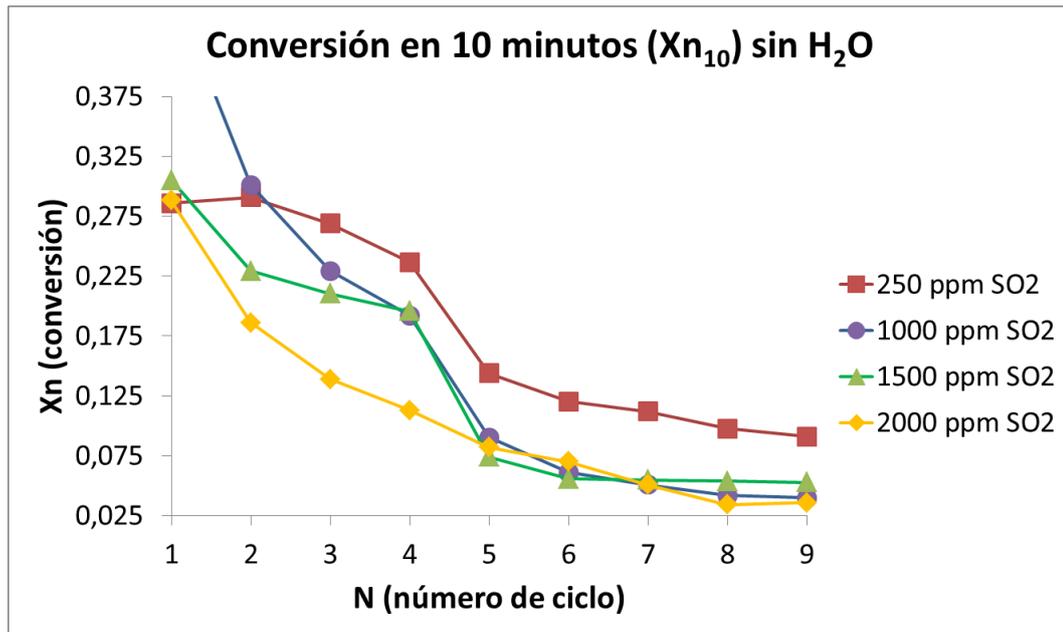


Fig. 4.11: Conversión en una carbonatación de 10 minutos sin vapor de agua para 4 concentraciones de SO_2 diferentes.

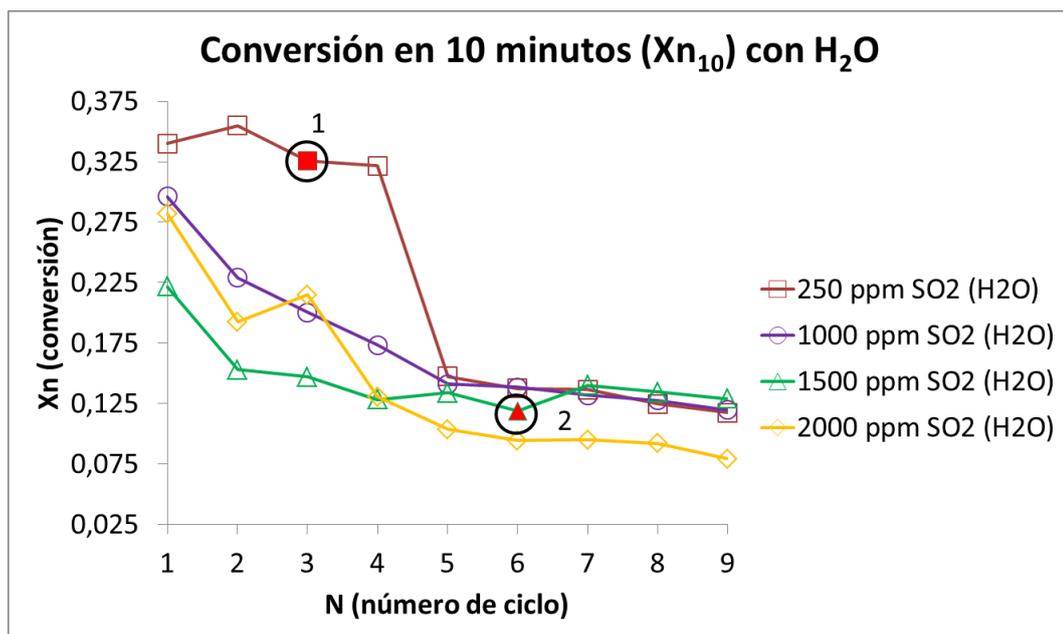


Fig. 4.12: Conversión en una carbonatación de 10 minutos en presencia de vapor de agua para 4 concentraciones de SO_2 diferentes.

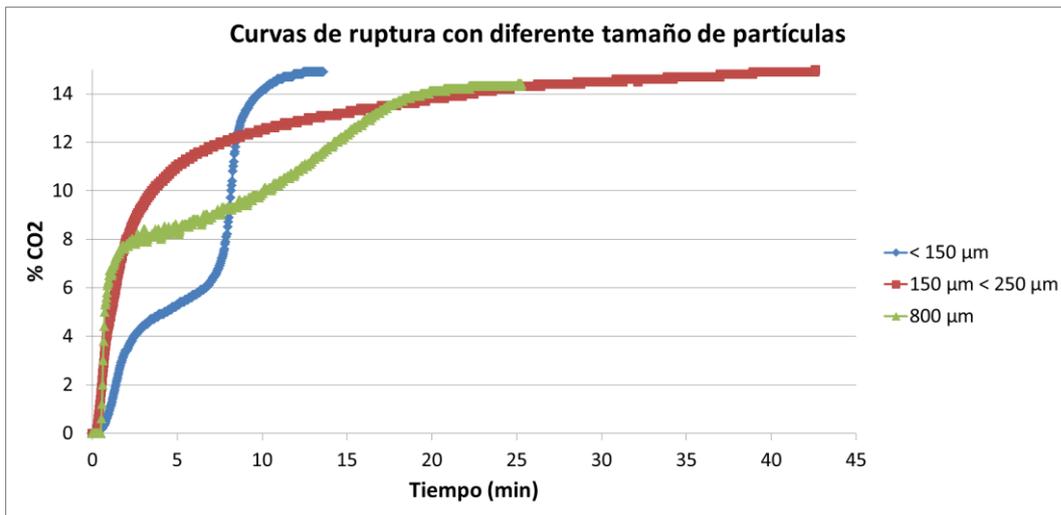


Fig. 4.13: Curvas de CO₂ frente a tiempo para una etapa de carbonatación usando 3 tamaños de partículas diferentes.

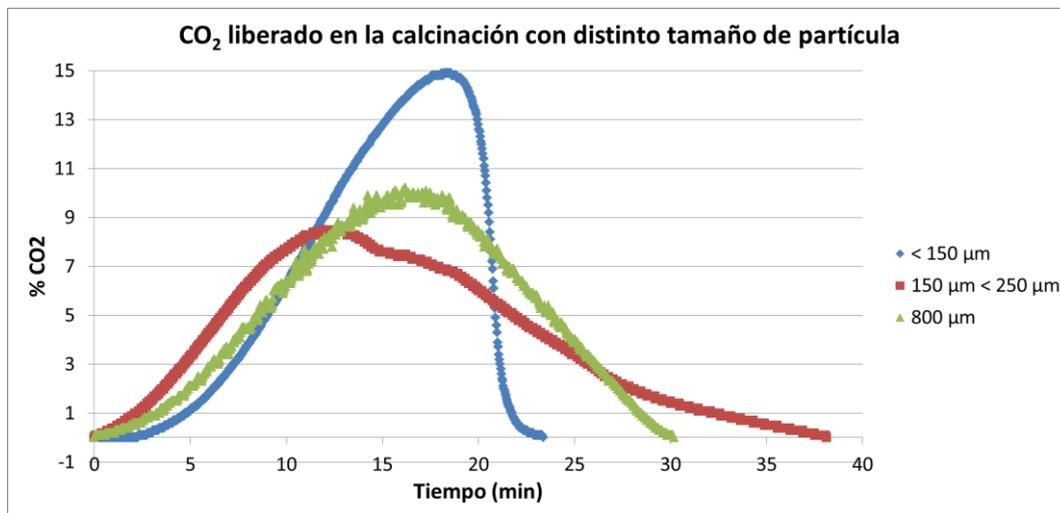


Fig. 4.14: CO₂ liberado en la etapa de calcinación cuando usamos 3 tipos de tamaño de partículas diferentes.

Capítulo 5

Efecto de las ondas sonoras en los lechos de partículas

5.1 Efecto sobre lechos fluidizados de partículas

Se pueden identificar dos mecanismos físicos diferentes como los principales responsables de la intensificación de procesos gas-sólido en lechos fluidizados por medio de ondas de sonido:

- i) Si la fuerza de fricción ejercida sobre las partículas en comparación con su inercia es elevada debido las oscilaciones de las moléculas de gas provocadas por la onda de sonido ($\mu R \gg m_p \omega$, donde μ es la viscosidad dinámica del gas, $R = d_p/2$, d_p es el tamaño de partícula, $m_p = (1/6)\pi d_p^3 \rho_p$ es la masa de la partícula, ρ_p es la densidad de las partículas, $\omega = 2\pi f$, y f es la frecuencia de la onda), las partículas son arrastradas por el campo de flujo de gas oscilante. Típicamente, este sería el caso de las partículas pequeñas y/o de muy baja densidad sometidas a campos acústicos de baja frecuencia. Los polvos finos pertenecientes a la categoría Geldart C (cohesivos) [1] muestran un comportamiento muy heterogéneo en la fluidización debido a que prevalecen las fuerzas de cohesión entre las partículas con respecto al peso las mismas. Por lo general, cuando estos polvos se someten a un flujo de gas lo suficientemente intenso, se crean canales de gas estables. La mayor parte del gas de fluidización no atraviesa el lecho, sino que pasa a través de estos canales, lo que perjudica gravemente la eficacia del contacto gas-sólido. En este caso, la agitación fuerte de las partículas inducida por una onda de sonido serviría para desestabilizar los canales de gas y

aumentar la eficacia de un contacto eficiente entre el gas y el sólido. La tasa media del flujo de energía transportada por unidad de superficie de una onda de sonido (intensidad de sonido) es $I_0 = (1/2)\rho c u_0^2$ (W/m^2), donde ρ es la densidad del gas, c es la velocidad de la onda de sonido y u_0 es la amplitud de la velocidad del gas oscilante ($u(t) = u_0 \cos(\omega t)$). En la práctica, la intensidad del sonido se expresa en decibelios (dB) como $\text{SIL} = 10 \log_{10} (I_0/I_{\text{ref}})$, donde $I_{\text{ref}} = 10^{-12} \text{ W/m}^2$ es una intensidad de referencia. El valor típico del nivel de intensidad de sonido SIL necesario para intensificar diversos procesos en los lechos de polvos finos fluidizados por gas está por encima de 130 dB [2] [3] [4]. Por ejemplo, la captura de CO_2 en la fase rápida de lechos fluidizados Geldart C de partículas de carbón activado y zeolita (de tamaño 12 μm y 0,4 μm , respectivamente) a temperatura ambiente está favorecida por los campos acústicos de intensidad $\text{SIL} = 140 \text{ dB}$ [5]. Intensidades sonoras similares son útiles para aumentar la calidad de la mezcla de polvos finos en lechos fluidizados [3] [4] y para mejorar la expansión del lecho [6] [2]. En estos estudios, se emplean frecuencias de sonido bajas ($f \sim 100 \text{ Hz}$), lo que asegura el arrastre de las partículas por el campo acústico.

- ii) Si las partículas tienen una inercia suficientemente alta como para no ser movidas por la onda de sonido, la transferencia de calor y masa entre el gas y las partículas se mejora debido al fenómeno conocido como *acoustic streaming*, que consiste en el desarrollo de un flujo fuerte de convección del fluido en el perímetro de un sólido expuesto a una onda de sonido. La capa límite de este flujo convectivo de rotación se extiende sobre una distancia típica $\delta = (2\nu/\omega)^{1/2}$ de la superficie sólida al fluido (la llamada capa límite de Stokes), donde $\nu = \mu/\rho$ es la viscosidad cinemática. Trabajos teóricos y empíricos han demostrado que la transferencia de calor y masa entre un líquido y un sólido se incrementa notablemente por medio de una convección intensa asociada al *acoustic streaming* (ver [7] para una revisión extensa).

La mejora de la transferencia de calor/masa por convección se cuantifica normalmente por medio del número de Nusselt que representa la relación entre la transferencia de calor por convección (debido al movimiento relativo sólido-fluido) en comparación con la transferencia de calor si se hiciera por conducción (en el caso de un fluido que no está en movimiento) del fluido al perímetro de la partícula. Cuando se genera el *acoustic streaming* sobre la superficie de un sólido, el promedio temporal del número de Nusselt es proporcional a la raíz cuadrada del número de Reynolds (Re_s), basado en la velocidad de deslizamiento u_s ($Re_s = u_s R/\nu$), que es la velocidad del fluido en el borde de la capa límite de Stokes y se puede estimar [7] [8] [9] como $u_s \approx u_0^2/\omega R$. En el caso de lechos fluidizados sonoprocados, el campo acústico se superpone al flujo de gas de fluidización y el aumento relativo del número de Nusselt causado por el efecto del sonido es proporcional al cociente entre u_s y la velocidad relativa gas-partícula en ausencia de sonido aplicado [10].

El mecanismo físico dominante en un lecho fluidizado sonoprocado dependerá de si las partículas son arrastradas por el campo acústico o no, lo que puede ser evaluado por la solución de la ecuación de movimiento de una partícula sumergida en el fluido oscilante. La fuerza de arrastre sobre una partícula esférica sometida a un fluido con flujo oscilante viene dada por [11].

$$F_d = 6\pi\mu R \left(1 + \frac{R}{\delta}\right) u_r + 3\pi R^2 \sqrt{2\mu\rho/\omega} \left(1 + \frac{2R}{9\delta}\right) \frac{du_r}{dt} \quad (5.1)$$

donde $u_r = u - u_p$ es la velocidad relativa entre la partícula y el fluido, $u = u_0 \cos(\omega t)$ es la velocidad del fluido oscilante y $u_p = u_{p0} \cos(\omega t + \varphi)$ es la velocidad de las partículas (φ es una diferencia de fase). El término disipativo (proporcional a la velocidad en la ec. (5.1) es el único que da lugar en promedio a la atenuación de la energía debido a la fricción viscosa y para $R \gg \delta$ converge hacia la fuerza de

arrastre de Stokes ($F_S = 6\pi\mu R u_r$). Resolviendo la ecuación de movimiento para una partícula esférica ($F_d = m_p du_p/dt$) el factor de arrastre de una partícula se obtiene fácilmente como:

$$\eta \equiv \left| \frac{u_{p0}}{u_0} \right| \approx \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega \tau)^2}} \quad (5.2)$$

donde $\omega\tau = \tan \varphi$ y $\tau = \rho_p d_p^2$ es el tiempo de relajación de partícula. La validez de la ec. (5.2) ha sido confirmada por la visualización directa de las trayectorias de las partículas finas en una onda sónica [12], así como por los recientes resultados de simulaciones numéricas [13]. En la Fig. 5.1 se muestra el factor de arrastre de una partícula como una función del tamaño de partícula para diferentes frecuencias de sonido. El valor tomado de la densidad de las partículas es $\rho_p = 3,35 \text{ g/cm}^3$ como corresponde al CaO y $\mu = 4 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$ (en aire a $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica). Para cada frecuencia, se puede identificar un tamaño crítico de partícula por encima del cual el arrastre de la partícula no será significativo ($\eta \approx 0$). Por ejemplo, para $f = 100 \text{ Hz}$, las partículas de mayor tamaño de alrededor de $100 \text{ }\mu\text{m}$ no se moverían por el campo acústico. Este valor se reduce a medida que se utilizan frecuencias más altas. Además de la fuerza viscosa causada por el movimiento relativo entre las partículas y el fluido ec. (5.1) una onda de sonido ejercerá sobre las partículas una presión de radiación que es, sin embargo, despreciable en el intervalo de frecuencias sónicas para un sistema gas-sólido [11].

5.2 Efecto del sonido en la carbonatación

5.2.1 Curvas de ruptura

Materiales y procedimiento experimental

Para este trabajo hemos utilizado piedra caliza natural (CaCO_3 99.62% de pureza) suministrada por Segura S.L. (cantera Matagallar, Pedrera, España) con un tamaño de partícula original en el rango de 0.1-2 mm. Con el fin de centrar nuestro estudio sobre el efecto del *acoustic streaming* se tamizó el material con una luz de malla de 710 micras, evitando así la presencia de partículas finas que puedan ser movidas por la onda acústica.

Los experimentos de carbonatación/calcinación se realizaron en el dispositivo esquematizado de la Fig. 2.8. El material se coloca en un reactor de cuarzo de 45 mm de diámetro interior donde descansa sobre una placa porosa de cuarzo que sirve como distribuidor de gas. El control del flujo de gas de entrada permite cambiar del aire seco usado durante la calcinación a una mezcla del 15% CO_2 /85% N_2 vol/vol usada durante la carbonatación y el % en volumen de CO_2 a la salida del reactor es registrado mediante un analizador de gas de absorción de infrarrojos. Los detalles adicionales sobre el montaje experimental y protocolo de medida se encuentran desarrollados en el capítulo 2.

La caliza es pretratada previamente in situ mediante un calentamiento hasta 950 °C (precalcinación) durante aproximadamente 8 h bajo un flujo controlado 2000 cm^3/min de aire seco, quedando una masa de alrededor de 100 g de CaO y alcanzando 4 cm la altura del lecho tras una descarbonatación completa. Una vez precalcinada la muestra, pasamos a los ciclos de carbonatación/calcinación. Después de la precalcinación comenzamos la carbonatación y para ello se disminuye la temperatura del horno a 625 °C (medida por un termopar introducido en el material). En este punto se cambia el gas (aire seco) a la mezcla de CO_2/N_2 y se mantiene en estas condiciones hasta que el % en volumen de CO_2 en el gas efluente alcanza un valor de 10%. Pasado ese valor, se vuelve a introducir el aire seco para purgar el sistema de CO_2 y comenzar la calcinación. Una vez que el gas efluente está libre de

CO₂ se da por concluida la etapa de carbonatación y comenzamos con la etapa de calcinación. La temperatura se incrementa hasta 950 °C y se mantiene hasta que se complete la descarbonatación del lecho. Estos ciclos de carbonatación/calcinación se repitieron hasta 10 veces sucesivamente. Las distribuciones de poro de desorción BJH y el área superficial BET (fisisorción a 77 K con N₂) de las muestras de caliza utilizada en nuestros experimentos, precalcinadas y sometidas a los ciclos, se muestran en la Fig. 5.2a.

Como ya se ha comentado en el capítulo 2, el sistema de generación de sonido consiste en un generador de señal digital que produce una onda sinusoidal eléctrica de frecuencia fija que se envía a un amplificador nominal de hasta 500 W. La señal amplificada excita un altavoz woofer 8 W, que genera una onda de sonido cuya intensidad se mide mediante un micrófono de condensador de 1/4 de pulgada y es guiado a través de un tubo cilíndrico hasta el lecho. Para evitar las fugas se ha utilizado una membrana de silicona con un alto coeficiente de transmisión acústico y alta estabilidad mecánica y térmica. Durante las etapas de carbonatación de los experimentos sonoprocados se aplica un campo acústico de baja frecuencia fija ($f = 130$ Hz) y alta intensidad (150 dB) para comprobar el efecto que tiene en comparación con los experimentos realizados sin sonido. La calcinación se llevó a cabo en ambas pruebas a 950 °C y condiciones ordinarias (sin aplicar sonido).

Resultados y discusión

Las medidas de la caída de presión de gas a través de la muestra de caliza tamizada en función de la velocidad del gas se muestran en la Fig. 5.2b. En ausencia de sonido, la velocidad mínima de fluidización sería $U_{mf} \simeq 50$ cm/s (para igualar la caída de presión de gas con el peso del material por unidad de área $W \simeq 710$ Pa). Por lo tanto, en toda esta serie de experimentos y con el rango de velocidades de gas usadas, estamos operando siempre en régimen de lecho fijo [14] y la caída de presión Δp aumenta linealmente $U_g < U_{mf}$ (Fig. 5.2b). La aplicación del sonido produce un notable aumento de la pendiente $\Delta p/U_g$ lo que indica que el *acoustic streaming* aumenta la fuerza de fricción ejercida por el gas de fluidización sobre la superficie de las partículas, lo que llevaría a una disminución de la velocidad mínima de fluidización a 20 cm/s (acorde con los resultados experimentales que se pueden

encontrar en la literatura y que muestran una disminución de la velocidad mínima de fluidización en una variedad de lechos granulares sonoprocados [2]). En cualquier caso, la Fig. 5.2b muestra que operamos en un régimen de lecho fijo, tanto en los experimentos en condiciones normales de Ca-Looping como en los experimentos sonoprocados, dada la baja velocidad de gas empleada en nuestros experimentos de carbonatación/calcinación ($U_g = 2,1$ cm/s).

La figura 3 ilustra las curvas de ruptura de CO_2 obtenidas durante las etapas de carbonatación de dos experimentos de 10 ciclos (normales y sonoprocados). Una característica común de las curvas es que el % en volumen de CO_2 presenta un plateau o meseta inicial $[\% \text{CO}_2 \text{ vol}]_0 \approx 0.5\%$ que dura un período de tiempo $t = BT$ (tiempo de ruptura), que depende del número de ciclo, y se ve críticamente afectada por la aplicación del sonido. Esta concentración meseta se ajusta aproximadamente al % en volumen de CO_2 para el cual la reacción estaría en el equilibrio (a presión atmosférica) calculado a partir de la ec. (1.2) (derivada en la literatura de la regresión de los datos termoquímicos [15]) a $T = 625$ °C, que es la temperatura de carbonatación en nuestros experimentos. De esta forma podemos ver que la carbonatación se lleva a cabo durante un cierto periodo de tiempo ($t = BT$) cerca de las condiciones de equilibrio, tiempo que se extiende notablemente en los primeros ciclos cuando la muestra está afectada por el sonido. Los datos sobre los tiempos BT y la conversión de CaO (relación de la masa de CaO convertida respecto a la masa de CaO inicial) en $t = BT$ (X_{BT}), derivados de las curvas de ruptura de CO_2 , se representan en la Fig. 5.2c en función del número de ciclo N . Como puede verse, BT_N y X_{BTN} disminuyen con el número de ciclo, teniendo generalmente valores más grandes para el caso sonoprocado. En general, la cantidad de CO_2 capturado hasta el tiempo de ruptura en los 10 ciclos fue de 0,89 g de CO_2/g de CaO en el experimento en condiciones normales de Ca-Looping mientras que en el sonoprocado fue de 1,24 g de CO_2/g de CaO que representa un incremento relativo cercano al 40%.

Resultados experimentales mediante análisis termogravimétrico (TGA) muestran que la carbonatación de CaO generalmente se lleva a cabo a lo largo de dos fases bien diferenciadas [16] [17]. Una primera fase controlada cinéticamente ocurre a través de la captura rápida de CO_2 en la superficie del CaO. Una vez formada una

fina capa de CaCO_3 (de espesor h entre 30 y 50 nm [17]) sobre la superficie libre de las partículas, la captura de CO_2 pasa a ser controlada por una fase mucho más lenta que se caracteriza por la difusión en estado sólido del CO_2 a través de la capa sólida de carbonato ya formado. Debido a que en las aplicaciones de este proceso el CaO debe reaccionar con el CO_2 durante tiempos de contacto cortos [18], se piensa que la única fase de interés práctico es la fase rápida controlada cinéticamente, que conlleva una rápida conversión X_N de CaO proporcional al área de superficie específica S_N ($\text{m}^2/\text{g CaO}$) disponible para la reacción de dicho CaO (no obstante si la calcinación se realiza en CO_2 se ha comprobado que la etapa controlada por difusión juega un papel relevante) Siguiendo una aproximación simple [19] [20] se puede escribir para la carbonatación enésima:

$$X_N = \left[\frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} \rho_{\text{CaCO}_3} h \right] S_N \quad (5.3)$$

donde $M_{\text{CaO}}/M_{\text{CaCO}_3}$ es la razón de pesos moleculares CaO/CaCO_3 y ρ_{CaCO_3} es la densidad del carbonato cálcico. Según los experimentos en TGA, donde el inconveniente de la ineficiencia en la captura debido a la transferencia de masa de CO_2 a la superficie libre de las partículas se evita utilizando una masa muy pequeña de muestra (de alrededor de 10 mg), la conversión de CaO en la fase rápida de calizas naturales disminuye con el número de ciclo N . Esto es debido principalmente a la progresiva reducción de superficie libre S_N como resultado de la sinterización del material durante las etapas de calcinación de los ciclos [21] [22]. La evolución de la conversión con el número de ciclos generalmente se ajusta bien mediante la ec. (5.4).

$$X_N = X_r + \frac{1}{k(N-1) + (X_1 - X_r)^{-1}} \quad (5.4)$$

donde $X_r = 0,07-0,08$ (para $N \gg 1$) es un valor de conversión residual que se encuentra en la literatura para una amplia gama de condiciones de proceso y diversas calizas, que se ajusta a un valor residual de la superficie específica $S_r \approx 1,4 \text{ m}^2/\text{g}$ (usando $\rho_{\text{CaCO}_3} = 2,7 \text{ g/cm}^3$, $X_r = 0,075$ y $h = 35 \text{ nm}$ en la ec. (5.3)), mientras que la constante de desactivación k muestra una mayor variabilidad. Como puede verse en la Fig. 5.2c (recuadro), los datos en X_{BTN} para nuestro experimento multicíclico sonoprocésado se ajustan bien a la ec. (5.4) con $X_{\text{BT1}} \approx 0,3$ y una conversión residual $X_r \approx 0,08$, bastante similar a la conversión residual derivada de los experimentos multicíclicos en TGA. En nuestro experimento, este valor residual casi se alcanza después de 10 ciclos ($X_{\text{BT10}} \approx 0,1$), lo cual puede explicarse por la combinación de los efectos debido a las etapas prolongadas de calcinación (más de 30 minutos), las elevadas temperaturas de calcinación ($950 \text{ }^\circ\text{C}$) y la pequeña área superficial del material precalcinado ($\text{BET}_0 = 7,2 \text{ m}^2/\text{g}$). En consecuencia, el área superficial BET medido para la muestra de caliza sometida a los 10 ciclos ($1,4 \text{ m}^2/\text{g}$, Fig. 5.2a) es de aproximadamente el valor residual que se esperaría a partir de los experimentos en TGA ($\text{BET}_{10} \approx S_r$). En el primer ciclo, la disponibilidad de un área de superficial de $\text{BET}_1 = 7,2 \text{ m}^2/\text{g}$ conduciría a una conversión máxima teórica en la fase rápida de $X_1 \approx 0,38$ (ec. (5.3)), que está cerca de la conversión obtenida para la primera carbonatación sonoprocésada ($X_{\text{BT1}} \approx 0,3$, $\text{BT}_1 \approx 40 \text{ min}$, Fig. 5.2c. Por el contrario, la conversión sólo alcanza $X_{\text{BT1}} \approx 0,14$ ($\text{BT}_1 \approx 20 \text{ min}$, Fig. 5.2c para la primera carbonatación en los experimentos realizados sin sonido. Esto sugiere que, en el experimento en el que no aplicamos sonido, para áreas superficiales con $\text{BET}_N > S_r$ ($N < 10$), la transferencia de CO_2 a la superficie de las partículas de CaO no es eficiente como para que se produzca una carbonatación rápida completa en toda la superficie disponible antes de que el CO_2 en el gas efluente supere la concentración de equilibrio. Por otra parte, la aplicación de sonido serviría para mejorar la transferencia de CO_2 , que prolonga el tiempo de ruptura y permite la conversión rápida de CaO que llega a un valor cercano al valor máximo alcanzable mientras que la concentración de CO_2 que sale del lecho se mantiene próxima a la concentración de equilibrio.

Otra característica interesante de las curvas de ruptura de CO_2 (Fig. 5.3) se refiere a su pendiente para $t > \text{BT}$. La derivada $d\text{CO}_2/dt$ es relativamente pequeña en los

primeros ciclos del experimento sin sonido y aumenta con el número de ciclos hasta alcanzar un valor en el décimo ciclo, que es similar al valor de la derivada en el experimento sonoprocesado (aproximadamente constante para todos los ciclos). Esto apoya el argumento de que la carbonatación rápida no es completa en los primeros ciclos de la prueba sin sonido en $t = BT$. Debido a que una fracción del CO_2 todavía se sigue capturando en la superficie de las partículas de CaO para $t > BT$, la tasa de aumento del $\%CO_2$ en volumen en el gas efluente disminuye relativamente. La finalización de la carbonatación rápida en $t = BT$ produce una pendiente similar, ya sea cuando se alcanza el pequeño valor residual del área superficial o cuando la transferencia de CO_2 se ve mejorada por el sonoprocesado cuando el $BET_N > S_r$, que sería determinado principalmente por la velocidad controlada por la difusión del CO_2 a través del sólido.

La Fig. 5.4 muestra los resultados de un cálculo numérico sobre la evolución de las líneas de flujo de gas a través de un lecho de partículas que ayuda a interpretar el papel del sonido en la mejora de la transferencia de masa según se infiere de nuestros resultados experimentales [23]. En esta simulación numérica (obtenido por medio de cálculo 3D FEM utilizando el software COMSOL Multiphysics) una red regular de cilindros estáticos se hace oscilar verticalmente con una velocidad $u = u_0 \cos(\omega t)$, mientras que un flujo de gas uniforme ($U_g = 1$ m/s) pasa a través del lecho. Esto es equivalente a superponer una componente oscilante a la velocidad del gas como cuando una onda de sonido es aplicada al lecho con una intensidad $I = (1/2) \rho c u_0^2$ ($u_0 = 5.2$ m/s, $SIL = 155$ dB, $f = 100$ Hz en el ejemplo mostrado). Como puede observarse, las líneas de flujo de gas que inicialmente se ajustan a las líneas de corriente laminar del flujo de gas uniforme, se distorsionan notablemente y se desarrolla una intensa convección alrededor de las partículas resultante del papel dominante desempeñado por la vorticidad en la ecuación de la conservación del momento. A medida que pasa el tiempo, las moléculas de gas se ven obligadas a seguir caminos tortuosos alrededor de las partículas, lo que llevaría a un incremento de la eficiencia de la transferencia de los reactivos gaseosos a los sólidos. Esto provocaría también un aumento de la fricción ejercida por el gas sobre la superficie de las partículas tal como se ve en el aumento de la caída de presión de gas a través del lecho en nuestras mediciones experimentales (Fig. 5.2b).

5.2.2 Efecto del sonoprocésado en función del material

Materialés y procedimientó experimental

En este trabajo experimental investigamos el efecto de los campos acústicos de baja frecuencia ($f \sim 100$ Hz) en la mejora de la carbonatación y descarbonatación en un lecho fluidizado de partículas de CaO en las condiciones normales del proceso Ca-Looping usando dos tipos de materiales. Como precursores de CaO se han usado partículas sintéticas de CaO (Sigma-Aldrich) y partículas de caliza natural (CaCO₃ 99.62% de pureza) de la cantera de Matagallar (Pedrera, España). La Fig. 5.5 muestra las distribuciones de tamaño de partículas de estos polvos. El CaO sintético se compone en su mayoría de partículas finas (en el rango de tamaño de 1-100 μm), mientras que el tamaño de las partículas de la caliza natural está principalmente en el rango de 100-2000 μm . Como se infiere de la Fig. 5.1 una gran parte de las partículas del polvo fino sintético será arrastrada por el campo acústico, mientras que, por el contrario, la mayoría de las partículas de la caliza natural no se verán agitadas por la onda de sonido. Esto nos ha permitido analizar la eficiencia del sonoprocésado en la carbonatación/descarbonatación gracias a diversos mecanismos: mejora de la uniformidad de fluidización como efecto dominante en el primer caso y el efecto del *acoustic streaming* que prevalece en el segundo.

La configuración utilizada en los experimentos en lecho fluidizado de carbonatación/descarbonatación (condiciones Ca-Looping) se esquematiza en la Fig. 2.8. El material se coloca en un reactor de cuarzo de 45 mm de diámetro interior donde descansa sobre una placa de cuarzo poroso que sirve como distribuidor de gas. El flujo controlado de gas de entrada se puede cambiar a aire seco (utilizado para la calcinación) o a una mezcla de 15% de CO₂/85% de N₂ vol/vol (usado para la carbonatación). El CaO sintético, tal como se recibe, se somete en primer lugar a una etapa de calcinación ($T = 900$ °C) durante aproximadamente 15 min durante la cual el hidróxido de calcio Ca(OH)₂ y el CaCO₃ presentes como impurezas se descomponen a CaO. En el caso de caliza natural, la calcinación se prolonga hasta completar descarbonatación. En ambos casos, la masa de CaO que queda después de la precalcinación es de alrededor de 100 g. Después se lleva a cabo la etapa de carbonatación ($T = 650$ °C) mientras que el % en volumen de CO₂ en el gas efluente

se registra de forma continua medido por un analizador de gases de absorción de infrarrojos (Servomex 4900 con un 0-25% de CO₂ en volumen de fondo de escala). Una etapa posterior de calcinación se lleva a cabo hasta completar la descarbonatación para la regeneración del sorbente. También se llevaron a cabo otros experimentos a diferentes temperaturas de carbonatación (en el rango de 550-750 °C) con la caliza natural.

CaO sintético en polvo

Caída de presión del gas

Utilizamos el SPT (Sevilla Powder Tester desarrollado en el capítulo 2 para los experimentos de medidas de la presión diferencial de gas Δp a través del lecho de polvo en función de la velocidad del gas U_g a temperatura ambiente en una celda de policarbonato de 40 mm de diámetro interior. La muestra se introduce en la celda de fluidización que tiene un filtro de partículas de metal sinterizado que homogeneiza el flujo de gas (botella de N₂ industrial). Normalmente la muestra queda en un estado muy inhomogéneo tras verterla en el reactor. Para obtener resultados reproducibles es necesario inicializarla. La inicialización consiste en fluidizar la muestra con un flujo de gas lo suficientemente grande como para provocar la aparición de burbujas de gas en el asiento fluidizado [24] (velocidad mínima de burbujeo). En este punto, donde el lecho fluidizado está en su máxima expansión, cortamos el flujo de gas y dejamos la muestra sedimentar. En este momento la muestra está inicializada y podemos empezar el test obteniendo resultados reproducibles.

El propósito de estas pruebas es evaluar el comportamiento de la fluidización del polvo. Cuando el gas pasa a baja velocidad a través del lecho de partículas empaquetadas la caída de presión de gas se debe a la resistencia a la fricción y aumenta linealmente con el aumento de la velocidad del gas como se describe en general por la ecuación de Carman-Kozeny [25].

$$\frac{\Delta p}{h} = \frac{E\mu}{d_p^2} \frac{\phi^2}{(1-\phi)^3} U_g \quad (5.5)$$

donde h es la altura del lecho, ϕ es la fracción de volumen del lecho y $E \sim 180$ es una constante empírica [26]. Cuando la velocidad del gas alcanza la velocidad mínima de fluidización U_{mf} la caída de presión de gas a través del lecho supera el peso de polvo por unidad de área W más la resistencia a la tracción [27]. En este punto, el polvo se rompe en la base y el Δp cae abruptamente. A medida que aumenta la velocidad del gas, la fractura se propaga gradualmente por el resto del material y el polvo entra en el denominado régimen de fluidización en el que las partículas están suspendidas por la fuerza de arrastre que el gas fluidizante ejerce sobre ellas. Para una fluidización uniforme, Δp alcanzaría un valor meseta alrededor de W con velocidades de gas por encima de la velocidad mínima de fluidización. Por el contrario, los canales de gas y la aparición de burbujas provocan fuertes fluctuaciones de Δp , que pueden llegar a tener valores mucho más pequeños del peso por unidad de área W si se forman canales estables de gas [27].

La Fig. 5.6 muestra valores de la caída de presión de gas hecha adimensional con el peso del polvo por unidad de área ($\Delta p/W$) en función de la velocidad del gas (U_g) a través del lecho de polvo fino de CaO sintético, que muestra en condiciones normales un comportamiento de fluidización muy heterogéneo. Una vez que la velocidad del gas es suficientemente alta para fluidizar el lecho, Δp cae a valores notablemente más pequeños que W y muestra marcadas fluctuaciones debido al desarrollo de canales visibles por los que el gas encuentra un camino preferente. Trabajar en este régimen de fluidización heterogénea hace que la eficacia del contacto gas-sólido se vea gravemente dificultada. Por otro lado, la Fig. 5.6 muestra que la aplicación de un campo acústico de alta intensidad sirve para suavizar las fluctuaciones de Δp , que alcanza un valor estable aproximado a W cuando la velocidad del gas es superior a la velocidad mínima de fluidización. Si la intensidad del sonido es superior a 140 dB se obtiene una mejora en la uniformidad de la fluidización. En este valor del nivel de intensidad de sonido (SIL) las partículas finas

arrastradas por el campo acústico oscilarían a velocidades de amplitud $u_0 \approx 0,7$ m/s, que es un orden de magnitud por encima de la velocidad mínima del gas de fluidización, en consecuencia, se ve que se desestabilizan los canales de gas debido a las agitaciones fuertes inducidas sobre las partículas, lo que conduce a una notable expansión del lecho y a la mejora de la mezcla gas-sólido.

Con respecto al efecto que tiene la frecuencia del sonido, se ve que si la aumentamos de 100 a 130 Hz, se mejora la uniformidad de la fluidización, mientras que si seguimos aumentándola hasta 160 Hz se produce un efecto menos pronunciado. Como vemos en la Fig. 5.1, un aumento de la frecuencia daría lugar a una disminución de la fracción de partículas de este polvo fino arrastradas por el campo acústico, lo que impediría la mejora de la uniformidad de fluidización debido a la agitación de las partículas. Además, un efecto adicional que la onda de sonido tendría sobre las partículas que no son arrastradas por el gas, tal como se ha considerado la caída de presión del gas de fluidización, sería el aumento de la fricción viscosa en su superficie de las mismas. En el rango de las frecuencias utilizado en nuestros experimentos, el espesor de la capa límite de Stokes generada sobre las partículas que la onda de sonido propagada verticalmente no puede mover es de $\delta \sim 200$ μm , lo que da un aumento no despreciable de la fuerza de arrastre por un factor $(1 + d_p/2\delta)$. Por lo tanto, el fenómeno *acoustic streaming* conduciría a un aumento de la fuerza de fricción en la superficie de las partículas no arrastradas por el campo acústico como si se aumentara la viscosidad efectiva. Dado que dicha viscosidad efectiva aumenta con la frecuencia del sonido, Δp aumentaría cuando la frecuencia de sonido se elevara de 100 a 130 Hz tal como se ha visto en nuestros resultados experimentales. Por otro lado, un aumento adicional de la frecuencia daría lugar a una disminución de la fracción de partículas arrastradas por el flujo acústico (Fig. 5.1) y por lo tanto a una pérdida de la eficiencia del sonido para desestabilizar los canales producidos por el gas, lo que explicaría por qué el uso de altas frecuencias no produce un beneficio adicional en la mejora de la uniformidad de la fluidización.

En el caso de que la velocidad del gas de fluidización sea inferior a la velocidad mínima de fluidización, las partículas permanecen en posiciones permanentes por las

tensiones de contacto entre partículas (lecho fijo) y no pueden ser arrastradas por el campo acústico. El aumento de la fuerza de fricción en su superficie produciría un aumento de la caída de presión de gas Δp para una velocidad de gas dada, lo que llevaría a una disminución de la velocidad mínima de fluidización, como que se muestra en trabajos experimentales anteriores [6] [2] [3]. De acuerdo con este argumento, también se observa en los resultados (Fig. 5.6) que la pendiente de Δp respecto a la velocidad del gas U_g en el régimen de lecho fijo se incrementa cuando se aplica sonido. Utilizando el tamaño de las partículas más grandes de CaO sintético ($d_p \approx 100 \mu\text{m}$), se podría haber predicho un incremento efectivo de la viscosidad alrededor de 1.3, el cual es algo menor que el factor por el que la caída de presión se observa que aumenta en el lecho fijo (en torno al 2). Sin embargo, al hacer un análisis cuantitativo de los resultados hay que tener en cuenta que no lo hemos hecho para una amplia distribución de tamaño de partículas y el hecho de que la teoría del *acoustic streaming* se aplica simplemente sobre las partículas individuales. En la muestra, el *acoustic streaming* que aparece alrededor de las partículas estará afectado por la interacción fluido-dinámica entre partículas vecinas. Además, se espera que el sonido se atenúe a medida que penetra en el lecho (volveremos a este argumento en la sección 5.7).

También hay que remarcar que cuando el sonido se aplica al lecho fijo en ausencia de un flujo de gas se observa una ligera compactación del lecho (de sólo unos pocos milímetros), que se puede atribuir a la tensión de compresión causada por el flujo gas generado por la onda de sonido (el llamado *sonic wind* o viento sónico [28]). El viento sónico sólo conduce a un pequeño incremento de la fracción de volumen ϕ de las partículas y, en cualquier caso, no explica el gran aumento de Δp en comparación con las condiciones cuando no hay sonido aplicado.

La captura de CO₂

En la Fig. 5.7 se representan las curvas de ruptura de CO₂ para un lecho fluidizado en un gas (15% de CO₂ en volumen, $U_g = 2 \text{ cm/s}$, $T = 650 \text{ °C}$) cuando aplicamos un campo acústico de alta intensidad. Como se puede ver, la onda de sonido causa una caída significativa del % de CO₂ en volumen medido en el gas efluente durante los

primeros minutos de la carbonatación. Por otra parte, existe una clara correlación entre la mejora observada de la captura de CO_2 y la mejora de la uniformidad de la fluidización (como se ha visto en la Fig. 5.6). El efecto más importante se obtiene cuando la intensidad de sonido se incrementa siendo menos relevante el efecto la frecuencia, esto es análogo con el efecto del sonido observado en las medidas de la caída de presión del gas. En el lecho sonoprocesado los canales de gas se desestabilizan, lo que permite que una mayor cantidad de superficie activa de la muestra entre en contacto directo con el gas de fluidización y explica por qué el % en volumen de CO_2 , medido en el gas efluente, es inicialmente bajo en comparación con el lecho fluidizado sin sonido. En la prueba ordinaria sin sonido, la captura de CO_2 se restringiría principalmente a la superficie de los canales de gas generados en los lechos con fluidización heterogénea, lo que explicaría el rápido aumento del % CO_2 en volumen inicialmente medido en el gas efluente.

Se puede ver en la Fig. 5.7 que las curvas de ruptura de CO_2 tienden a converger en $t \approx 50$ min cuando el % CO_2 en volumen es de aproximadamente 10%. En la Fig. 5.8 se ilustran las curvas de ruptura de CO_2 para los períodos de carbonatación que se extienden mucho más allá de $t \approx 50$ min. Para $t > 50$ min, el % CO_2 en volumen en el experimento sin sonido ($U_g = 2$ cm/s) aumenta a un ritmo relativamente más lento. En este período de carbonatación prolongado, una sustancial captura de CO_2 continuaría ocurriendo en la superficie de las partículas de CaO , en el lecho fluidizado heterogéneo, debido a que el gas se difunde lentamente desde los canales al interior de del lecho. Por otra parte, la captura rápida en la superficie de las partículas de CaO se ve favorecida en tiempos cortos debido a la desestabilización de los canales de gas en el lecho sonoprocesado. Por lo tanto, podemos concluir que el principal efecto del campo acústico es poner en contacto directo una mayor porción de partículas de CaO con el gas de fluidización, que ayuda a una rápida captura del CO_2 durante los primeros minutos de la carbonatación.

El efecto del campo acústico en la captura de CO_2 por lechos fluidizado a velocidades de gas más pequeñas ($U_g = 1$ cm/s) se muestra en la Fig. 5.8. En estas pruebas llevadas a cabo a una velocidad de gas reducida, la tasa de aumento del % CO_2 en volumen en el gas efluente es baja en comparación con cuando tenemos el lecho fluidizado a una velocidad $U_g = 2$ cm/s ya que el tiempo de residencia de las

moléculas de gas dentro del lecho aumenta y, por lo tanto, el tiempo de contacto efectivo sólido-gas se incrementa. Una característica interesante de los resultados es que en los experimentos asistidos por sonido el %CO₂ en volumen se caracteriza generalmente por un valor meseta inicial ([%CO₂ vol]₀) antes de aumentar de forma constante hasta la saturación. Por el contrario, en la prueba realizada sin sonido con U_g = 2 cm/s, el %CO₂ en volumen muestra un aumento continuo (sin meseta) y, si realizamos el experimento sin sonido con U_g = 1 cm/s, la meseta inicial, a pesar de estar presente, es menos pronunciada. Esto significa que el sonoprocesado ayuda a que el sistema alcance un estado cuasiestacionario después de lo cual el %CO₂ en volumen aumenta por encima de [%CO₂ vol]₀ a un ritmo más lento en comparación con la fluidización normal (Fig. 5.8). En el caso del polvo fino estudiado en esta sección, este comportamiento es atribuible a la capacidad del sonoprocesado para aumentar la eficacia del contacto gas-sólido. Un mayor número de sitios de reacción entran en contacto directo con el gas de fluidización renovándose continuamente la superficie de CaO expuesta, lo que permite que la concentración de CO₂ a la salida se mantenga en un valor constante durante un tiempo considerablemente mayor. En contraste, los canales estables de gas generados en el lecho fluidizado sin sonido sirven como una derivación para una gran parte del gas de fluidización que hace que el CO₂ salga del lecho antes de reaccionar con el CaO, y que causa un incremento continuo del %CO₂ en volumen a una velocidad relativamente mayor. Merece la pena señalar que el valor de meseta inicial alcanzado en el lecho sonoprocesado no es la misma para las diferentes intensidades de sonido y las frecuencias analizadas. En particular, el valor más bajo del %CO₂ en volumen correspondiente a la mejor conversión de la reacción (1,3 % vol) se consigue en el experimento realizado a 140 dB, 100 Hz y U_g = 1 cm/s. Esta concentración meseta se mantiene durante aproximadamente 20 min y es sólo ligeramente mayor que la concentración de CO₂ para que la reacción de carbonatación estuviera en el equilibrio a la presión atmosférica a T = 650 °C ([%CO₂ vol]_{eq} ≈ 1,2%), que viene dada por la ecuación empírica de la ec. (5.6) que da resultados similares a la ecuación de silcox (ec. (1.2))

$$\log[(\text{CO}_2 \text{ vol}\%)_{eq}] = 2 + \left(7.079 - 3.8 \times 10^4 \frac{1}{4.574T} \right) \quad (5.6)$$

donde T es en K. Como un $\%CO_2 \text{ vol} = 15\% \gg [\%CO_2 \text{ vol}]_{eq}$ pasa continuamente hacia el lecho, el valor de $[\%CO_2 \text{ vol}]_{eq}$ es el valor mínimo del $\%CO_2$ en volumen que puede ser alcanzado en la concentración de salida del gas durante la carbonatación del lecho fluidizado. Por lo tanto, la aplicación de un campo acústico suficientemente intenso hace que sea posible lograr la conversión máxima de la reacción limitada por el equilibrio termodinámico. Una velocidad de gas reducida permite un tiempo de contacto más largo entre el gas y los sólidos de la muestra para reaccionar con el CO_2 que entra en el lecho. Cuando la superficie disponible para reaccionar con el gas y así producir la reacción de carbonatación controlada cinéticamente (fase rápida) se va ocupando gradualmente, el $\%CO_2$ en volumen en el gas efluente va aumentando progresivamente por encima de $[\%CO_2 \text{ vol}]_0$. También debe tenerse en cuenta que la velocidad del gas reducida ($U_g = 1 \text{ cm/s}$) es cercana a la velocidad mínima de fluidización (Fig. 5.6). Por lo tanto, el arrastre de una gran parte de las partículas por el campo acústico puede estar obstaculizado por las tensiones permanentes de contacto, lo que permitiría que se formara el *acoustic streaming* en su superficie provocando una mejora de la transferencia de calor/masa, entre el gas y el sólido, que aceleraría la carbonatación. Se puede ver en la Fig. 5.7 que la primera aproximación al equilibrio es evidente en el experimento sonoprocesado llevado a cabo a mayor velocidad del gas ($U_g = 2 \text{ cm/s}$), ya que el $\%CO_2$ en volumen alcanza a un valor meseta cercano al $[\%CO_2 \text{ vol}]_{eq}$ y se mantiene alrededor de 10 minutos para la prueba llevada a cabo con un nivel de intensidad de sonido $SIL = 150 \text{ dB}$. Para $SIL = 140 \text{ dB}$, la meseta es visible durante un período más corto de tiempo y con un $\%CO_2$ en volumen mayor (cerca del 2%), mientras que no es apreciable en la prueba ordinaria sin sonido. Por lo tanto, un aumento del nivel de intensidad sonora permite que la carbonatación en el lecho fluidizado se lleve a cabo durante un período más prolongado de tiempo cerca de las condiciones límites de equilibrio.

La Fig. 5.9 muestra curvas de ruptura de CO_2 obtenidas con activación y desactivación del campo acústico durante la etapa de carbonatación ($U_g = 2 \text{ cm/s}$). Como una prueba más de la mejora de la captura de CO_2 debido a la presencia del sonido, se observa que al poner en marcha el campo acústico en $t \approx 6 \text{ min}$ se produce un marcado descenso del $\%CO_2$ en volumen mientras que, si en $t \approx 6 \text{ min}$ lo apagamos, da lugar a un fuerte aumento de la concentración de CO_2 en el gas

efluente. En este último experimento, la curva de ruptura de CO_2 se mantiene sensiblemente por debajo de la curva obtenida para la prueba ordinaria sin sonido, incluso después de que el sonido ha sido desactivado. Esto indica que la aplicación del campo acústico tan solo durante los primeros minutos de la carbonatación condiciona el comportamiento del lecho fluidizado mediante la destrucción de algunos agregados de partículas y canales de forma irreversible. Por otro lado, la Fig. 5.9 muestra que si aplicamos el sonido cuando el $\% \text{CO}_2 \text{ vol} = 10\%$ ($t = 50 \text{ min}$) no se produce un efecto apreciable sobre la curva de ruptura de CO_2 como era de esperar ya que el sonoprocesado sólo mejora la etapa rápida de carbonatación controlada por la cinética de la reacción (de interés en aplicaciones prácticas). En $t > 50 \text{ min}$, la carbonatación lenta estaría controlada principalmente por la difusión del CO_2 a través de la capa de carbonato formada en la fase rápida mencionada anteriormente.

Las mediciones de la caída de presión de gas obtenidas en una muestra de CaO después de que haya sufrido un ciclo de carbonatación/calcinación se representan en la Fig. 5.10a. Las fluctuaciones relativamente grandes de Δp y su disminución a valores más pequeños son indicativas de un aumento adicional de la heterogeneidad de fluidización en comparación con el CaO fresco. El mayor grado de cohesión a través de la formación de grandes agregados sinterizados se puede observar visualmente en la muestra después de la calcinación. En consecuencia, el contacto gas-sólido efectivo se reduciría aun más si el polvo ya ha sido sometido a un ciclo en una segunda etapa carbonatación.

En cambio, las curvas de caída de presión de gas obtenidas, para el material fresco y para el que ha sido sometido a un ciclo, son similares cuando se someten a un campo acústico (véase Fig. 5.10a) lo que indica que la aplicación de dicho campo acústico sirve para mejorar la uniformidad de la fluidización incluso si la carbonatación/calcinación había provocado previamente un aumento de la cohesión en condiciones ordinarias sin sonido. Se puede por tanto prever que el sonoprocesado servirá no sólo para mejorar la capacidad de captura rápida de CO_2 de un lecho fluidizado de CaO en un 1er ciclo, sino también para evitar la posible disminución del rendimiento de la captura de CO_2 en un segundo ciclo que podría ser debido a la formación de una fluidización heterogénea en la etapa de calcinación. Esto se

confirma en las curvas de ruptura de CO_2 obtenidas para 2 ciclos de carbonatación/calcinación realizados sucesivamente (Fig. 5.10b). Como se puede observar, en ausencia de sonido la capacidad de captura rápida del material se ha reducido considerablemente cuando se ha llevado a cabo en un segundo ciclo tal como se podría esperar debido al empeoramiento de la uniformidad de fluidización. Por otra parte, la aplicación de sonido produce una curva de ruptura de CO_2 similar para la segunda carbonatación. No obstante, se debe esperar una disminución progresiva del rendimiento en la captura conforme aumenta el número de ciclos de carbonatación/calcinación debido a una disminución del área superficial BET causada por la sinterización en las etapas de calcinación ampliamente descrita en la literatura con resultados obtenidos de experimentos realizados con termogravimetría TGA [29].

Los resultados anteriores demuestran la mejora de la carbonatación en fase rápida por medio de la aplicación de campos acústicos, siendo éste el objetivo principal de estos experimentos.

Una ventaja adicional provocada por el sonoprocésado podría ser la aceleración de la descarbonatación del CaCO_3 en la etapa de calcinación (que se estudiará más adelante en detalle la sección 5.4, lo que permitiría la disminución de la temperatura de calcinación en aplicaciones prácticas. En consecuencia, el coste de energía y la pérdida de capacidad de captura de la muestra con los ciclos (debido a la sinterización del material durante la calcinación a alta temperatura) disminuirían. Las curvas de CO_2 en la etapa de calcinación obtenidas en nuestros experimentos (realizado en aire a $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $U_g = 2\text{ cm/s}$) a continuación de la etapa de carbonatación se muestran en la Fig. 5.11. Aun cuando la descarbonatación del CaCO_3 se lleva a cabo a un ritmo rápido con esta elevada temperatura en condiciones normales sin sonido, se observa claramente que la aplicación de sonido sirve para acelerar dicha descarbonatación. En el rango de bajas frecuencias sónicas empleado en nuestro trabajo ($f \sim 100\text{ Hz}$), este efecto es notable para intensidades de sonido superiores a 140 dB como podemos ver en la Fig. 5.11a. Por otro lado, con un incremento de frecuencia en este rango (de 100 Hz hasta 160 Hz) mientras mantenemos fija la intensidad del sonido, solo conseguimos mejorar ligeramente el rendimiento en la descarbonatación como se puede apreciar en la Fig. 5.11b.

Caliza natural

En este capítulo se presentarán los resultados experimentales sobre caliza natural del tipo empleado en las plantas a escala piloto de Ca-Looping [30] [31] con un tamaño de partícula entre 710 μm y 2 mm. Una discusión sobre la viabilidad del escalado del sonoprocesado a reactores de lecho fluidizado industriales, donde se utilizan velocidades de gas más grandes (es el caso de captura de CO_2 en postcombustión) y grandes lotes de sólidos, se pospone a la sección 5.7.

Caída de presión del gas

Los datos de la caída de presión del gas en función de la velocidad del mismo para la caliza natural medidos con el SPT se representan en la Fig. 5.12. En ausencia de sonido aplicado, la velocidad de fluidización mínima que corresponde con un tamaño medio de partícula de alrededor de 600 μm es de unos 10 cm/s, lo que está más allá del alcance del controlador de flujo de masa utilizado en nuestros experimentos a escala de laboratorio ($U_g < 6$ cm/s). En consecuencia, Δp aumenta linealmente con U_g en este intervalo mientras que la muestra permanece en un régimen de lecho fijo (Fig. 5.12). Por otra parte, la aplicación de sonido produce un aumento de la pendiente $\Delta p/U_g$, que es notable para valores del SIL por encima de 120 dB. Para $\text{SIL} > 145$ dB, el aumento de Δp se intensifica aun más cuando la velocidad del gas alcanza un cierto valor (de 2,5 cm/s para 150 dB y 1 cm/s para 155 dB). Para $\text{SIL} = 155$ dB, Δp se eleva hasta alcanzar una meseta a velocidades de gas mayores de 3 cm/s, que es cercano al peso por unidad de área W a pesar de que el lecho aparentemente se mantiene en un régimen fijo y las partículas no son arrastradas por el campo acústico. Estos resultados indican que el fenómeno *acoustic streaming*, que se genera en la superficie de las partículas (la mayoría de ellas no arrastradas por la onda de sonido), produce un aumento de la fuerza de fricción ejercida sobre ellas por el flujo de gas de fluidización como se comentó previamente.

Captura de CO₂

La Fig. 5.13 ilustra las curvas de ruptura de CO₂ obtenidas para la caliza natural sometida a dos ciclos de calcinación/carbonatación consecutivos y utilizando una velocidad de gas de fluidización $U_g = 2$ cm/s. Como puede observarse, el uso de un campo acústico de alta intensidad mejora notablemente la fase rápida de carbonatación, que únicamente se puede atribuir a la intensificación de la transferencia de calor/masa en el contacto gas-sólido debido al *acoustic streaming* en la superficie de las partículas que en su mayoría no son arrastradas por la onda de sonido. Nótese, sin embargo, que en este caso no hay una diferencia notable entre las curvas de ruptura de CO₂ obtenidas en dos carbonataciones consecutivas incluso cuando estamos en ausencia de sonido porque la eficacia del contacto gas-sólido no se ve afectada esencialmente por la onda de sonido para el lecho fijo. Las curvas de CO₂ en los primeros minutos de la etapa de calcinación se muestran en la Fig. 5.13b.

Las curvas de ruptura de CO₂ resultantes de los experimentos de carbonatación hecho a diferentes temperaturas (entre 550 °C y 700 °C) se representan en la Fig. 5.14. Como se vio para el CaO sintético, estas curvas ($U_g = 2$ cm/s) muestran, en general, un rápido aumento de la concentración de CO₂ hasta una meseta $[\%CO_2 \text{ vol}]_0$ ligeramente por encima de la concentración de equilibrio $[\%CO_2 \text{ vol}]_{eq}$ (ec.(1.2)). De acuerdo con la ec. (1.2) un aumento de la temperatura de carbonatación produce un aumento del valor de $[\%CO_2 \text{ vol}]_0$. Dado que la tasa de la velocidad de carbonatación (controlada cinéticamente) se incrementa con la temperatura siguiendo una dependencia del tipo Arrhenius [16], las moléculas de CO₂ que entran en el lecho reaccionan relativamente más rápido a medida que aumenta la temperatura. Por otro lado, la reacción tiene lugar lentamente a bajas temperaturas que impiden una carbonatación rápida antes de que gran parte del CO₂ salga del lecho, lo que produce en el gas efluente un rápido aumento del %CO₂ en volumen sobre el $[\%CO_2 \text{ vol}]_0$. Por consiguiente, vemos que el %CO₂ en volumen se incrementa gradualmente sobre el $[\%CO_2 \text{ vol}]_0$ y la etapa de carbonatación se prolonga cuando disminuimos la temperatura. Por esto, el %CO₂ en volumen alcanza un valor del 10% en aproximadamente 10 min para 550 °C, mientras que se tarda en alcanzarlo alrededor de 70 minutos para la carbonatación a 700 °C. Debe tenerse en cuenta que en los experimentos llevados a cabo en el lecho fijo, el valor meseta de la concentración de

CO₂ alcanzado durante los primeros minutos de la carbonatación es algo mayor que el valor correspondiente al equilibrio termodinámico. Una posible explicación para esta incapacidad de lograr la conversión máxima CO₂ es que, bajo condiciones de lecho fijo, el control de la temperatura dentro del reactor es mucho más difícil que en condiciones de lecho fluidizado. En otras palabras, la exotermicidad de la reacción de carbonatación tiene un efecto importante debido a los coeficientes de intercambio de calor típicamente bajos en condiciones de funcionamiento en lecho fijo, lo que da lugar a la aparición de puntos calientes dentro de la muestra. En estos puntos calientes (es decir, zonas del lecho caracterizado por altas temperaturas) la correspondiente concentración de equilibrio de CO₂ sería mayor que el valor correspondiente a la temperatura nominal del experimento.

La Fig. 5.14 ilustra claramente el efecto del sonido como un mecanismo físico que ayuda a la carbonatación permitiendo que se lleve a cabo a un ritmo más rápido ya que hay una mejor transferencia de masa/calor reduciendo así la tasa del aumento en el gas efluente del %CO₂ en volumen. Téngase en cuenta también que, en algunos de los experimentos llevados a cabo en ausencia de un campo acústico, el %CO₂ en volumen aparece como un aumento continuo con el tiempo sin que se alcance un valor meseta (ver por ejemplo las Fig. 5.13 y Fig. 5.14c), que probablemente sea debido a una distribución heterogénea del flujo de gas a través del lecho. En estos casos, la aplicación de sonido sirve para estabilizar el %CO₂ en volumen en torno a un valor meseta durante un cierto período de tiempo. Además, los gráficos del recuadro de las Fig. 5.14a-c muestran que la tasa de descarbonatación se ve reforzada por el sonoprocado como se vio para el CaO sintético.

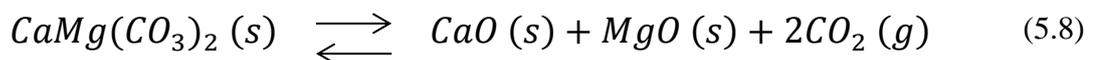
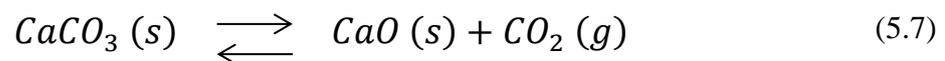
5.3 Sonido pulsado

5.3.1 Procedimiento

Este estudio se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo, el cual ya se ha descrito en la Fig. 2.8 (capítulo 2), y que consiste en un reactor de cuarzo cilíndrico (45 mm de diámetro interior) con un distribuidor de gas hecho con una placa porosa de cuarzo

(2 mm espesor, 16 a 40 μm de tamaño de poro). La mezcla de gases para la carbonatación (15% CO_2 con 85% N_2) se realizó mediante una botella de CO_2 , una toma de aire comprimido seco y dos controladores de flujo másico que fijaban los caudales para asegurar la proporción de la mezcla. Un conjunto de válvulas permite cambiar la configuración durante las etapas del experimento para que circule el gas adecuado en cada momento. Durante la etapa de carbonatación se hace pasar la mezcla de gases 15% CO_2 +85% N_2 a través del reactor mientras que en la etapa de calcinación se hace pasar el aire comprimido seco. La velocidad del gas U_g que atraviesa el lecho es de 2.1 cm/s durante todo el experimento. Un medidor de presión diferencial sirve para tener una medida de la caída de presión entre la entrada y la salida del reactor.

Este estudio se llevó a cabo con dos materiales naturales precursores de CaO , caliza y dolomita, suministrada por Taljedi S.L. (Gilena, España). Se ha usado aproximadamente 178 g de material tamizado con tamaño de partícula entre 425 μm y 710 μm para evitar la pérdida de masa debido a la elutriación de las partículas más finas. La masa introducida en el reactor se inicializó mediante una calcinación a 850 $^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. Una calcinación completa produciría alrededor de 100 g de CaO en el caso de la caliza ec. (5.7) y alrededor de 53 g de CaO de acuerdo con la estequiometría de la ec. (5.8).



El sonido generado mediante un altavoz llega al reactor a través de una guía de onda a través de una membrana elástica de silicona con buena transmisión acústica que previene el intercambio de gas entre el reactor y la guía de onda cercana al altavoz como se detalla en la Fig. 2.8. La onda sonora se fijó con una frecuencia de

130 Hz y un nivel de intensidad (dentro del reactor y a ras de muestra) de 157 dB. El sonido lo introducimos en el reactor de forma pulsada y se puede activar y desactivar mediante un circuito electrónico consistente básicamente en un relé, un transistor y varios componentes pasivos. En el momento adecuado el programa que gobierna el experimento excita o deja de darle señal al transistor que actúa sobre el relé que alimenta el altavoz. En estos experimentos hemos comprobado el efecto que tiene el sonido pulsado cuando se aplica a la carbonatación (test PULCAR) o cuando se aplica a la calcinación (test PULCAL). Para ello, los 5 primeros minutos de la etapa se realizan sin sonido y los 5 siguientes con sonido, repitiéndose cíclicamente este patrón hasta completar dicha etapa. El reactor se calienta mediante un horno eléctrico monitorizado por un controlador de temperatura PID y la temperatura se mantiene a 610 °C durante 45 minutos en la etapa de carbonatación y a 900 °C durante 30 minutos en la etapa de calcinación. Una vez carbonatada la muestra se hace pasar aire seco por el reactor para purgar el CO₂ que hay en el sistema y que todavía no ha reaccionado con la muestra para que en la etapa de calcinación todo el CO₂ liberado corresponda al liberado por la muestra mediante descarbonatación.

Después de la etapa de precalcinación, cada material se sometió a 20 ciclos de carbonatación/calcinación para cada modo de operación (sin sonido, PULCAR y PULCAL). Cada experimento de 20 ciclos se comenzó con muestra fresca. En este caso se optó por tiempos fijos de carbonatación y calcinación para que el efecto del sonido fuera más relevante.

5.3.2 Caída de presión del gas

Debido al valor alto de tamaño de partícula y a la velocidad de gas reducida, se opera en lecho fijo por lo que el sonido dará lugar al fenómeno *acoustic streaming* sobre la superficie de las partículas. Esto elevará la caída de presión en el reactor debido a que aumenta la fricción viscosa (transferencia de momento). En la Fig. 5.2b vimos que la presión aumentaba cuando aplicábamos sonido a temperatura ambiente. En la Fig. 5.15 podemos ver así mismo que la presión también aumenta cuando aplicamos el sonido a altas temperaturas (850 ~ 900 °C). En esta figura se muestra la etapa de calcinación del décimo ciclo del experimento con calcinación a 850 °C y

sonido pulsado cada 5 minutos alternadamente (zona sombreada en gris). En este caso, el precursor de CaO es caliza natural. Como se puede ver, en el tiempo de calcinación que hemos fijado sólo se dan 3 pulsos de sonido, periodos en los que se observa que la presión se eleva entre 150 y 200 Pa. Una vez que acaba el pulso la presión vuelve a decaer un valor similar. A partir del minuto 30, cuando la calcinación ha terminado, vuelve a disminuir la presión pero en este caso es debido al descenso de la temperatura, ya que cuanto menor temperatura, menor viscosidad del gas y por lo tanto menor fricción viscosa.

Se puede dar el caso como se ilustra en la Fig. 5.16 en el que se haya formado un canal. Sin tener acceso al interior del horno cuando trabajamos a altas temperaturas, la manera de tener una orientación sobre el estado de fluidización (y en concreto si se forma un canal) es midiendo la presión diferencial entre la entrada y la salida del reactor. Como ya se ha comentado anteriormente, la presión decae bruscamente cuando se forma un canal porque la muestra ofrece menos resistencia al paso del gas a través de dicho canal. En la Fig. 5.16 vemos que en los primeros minutos empieza a aumentar el %CO₂ en el gas efluente sin que se forme una meseta, siendo así el tiempo de ruptura casi nulo. Si miramos la presión en esos primeros minutos observamos que es inferior a lo que debiera y, por lo tanto, pensamos que se ha abierto un canal. Para comprobar que la presión es inferior a la razonable en el lecho fijo homogéneo hemos utilizado la relación de la ec. (3.3) [32]. Por ejemplo, si tomamos de la Fig. 5.15 como valor de presión a 900 °C cuando el sonido no está aplicado ~1900 Pa, según la relación empírica $\frac{\Delta P_{900^{\circ}\text{C}}}{\Delta P_{610^{\circ}\text{C}}} = \left(\frac{1173}{883}\right)^{0.728} = 1,23$ la presión en la carbonatación a 610 °C debería ser ~1900/1.23 ~ 1544 Pa. Puesto que la presión medida es aproximadamente de 1300 Pa, suponemos que se ha abierto un canal. Cuando se aplica el pulso de sonido en el minuto 5, el canal se rompería, elevándose la presión a un valor aproximado de 1600 Pa (similar al estimado) y el material vuelve a capturar CO₂ a mayor velocidad apareciendo una meseta, síntoma de captura en fase rápida, y un tiempo de ruptura de unos 18 minutos. Por otro lado, si miramos la evolución del %CO₂ con el tiempo vemos que el sonido tiene un efecto significativo en la fase rápida de carbonatación mientras que apenas tiene efecto en la etapa lenta de difusión, con lo que nos hace suponer que el efecto del sonido es más

acusado mientras mayor es la cantidad de superficie libre de CaO existente en la muestra.

En ciertos casos es posible que el sonido pulsado tenga la suficiente intensidad para romper un canal en un solo pulso o etapa. Como vemos en la Fig. 5.17 aparece una caída brusca de presión que nos hace pensar que ha aparecido un canal estable que no se romperá durante toda la etapa de carbonatación del ciclo 2. En el siguiente ciclo el sonido sí será capaz de romper dicho canal. Como observamos en dicha Fig. 5.17, se puede inferir que la aplicación del sonido eleva la presión debido al aumento de la fricción viscosa y, mirando la curva de CO₂, comprobamos por tanto que se mejora también la transferencia de masa/calor .

5.3.3 Sonido pulsado en la carbonatación

La Fig. 5.18 muestra el %CO₂ en volumen registrado por el analizador de gases durante las etapas consecutivas de calcinación (ciclo 19) y carbonatación (ciclo 20) para dos tipos de materiales distintos, caliza (Fig. 5.18a-b) y dolomita (Fig. 5.18c-d). Para ambos materiales comparamos el experimento sin sonido con el que se aplica sonido con el modo PULCAR (sonido sólo en las etapas de carbonatación) y donde la calcinación se realiza a 850 °C. Para comprender la figura hay que decir que la calcinación se lleva a cabo en ausencia de CO₂, es decir, el gas de entrada es sólo aire seco, con lo que todo el %CO₂ que se detecta a la salida corresponde al liberado por la muestra. Por este motivo, el área por debajo de la curva es proporcional a la masa de CO₂ procedente de la descarbonatación. Por el contrario, en la etapa de carbonatación, el gas de entrada tiene una composición del 15% CO₂+85% N₂ por lo que en este caso todo el CO₂ detectado en el analizador en defecto del 15% en volumen es capturado por el material. Por este motivo, la masa de CO₂ capturado en la etapa de carbonatación será proporcional al área comprendida entre la curva de ruptura de CO₂ y el valor del 15% CO₂. Las bandas en gris en las figuras indican el periodo de tiempo en el que el sonido está siendo aplicado, en este caso para los datos PULCAR (sonido en carbonatación).

Caliza natural

En la Fig. 5.18b se muestran las curvas de ruptura para los experimentos con caliza sin sonido y con sonido en la carbonatación (modo de operación PULCAR). Se puede ver que en los primeros minutos del experimento sin sonido el %CO₂ empieza a aumentar a la salida del reactor, siendo el tiempo de ruptura de 5 minutos (definiendo el tiempo de ruptura como el lapso de tiempo desde que introducimos el CO₂ en el reactor hasta que la concentración de salida medida por el analizador de gases alcanza el 10% de la concentración de CO₂ de entrada). Si ahora nos fijamos en la curva de ruptura del modo PULCAR vemos que el tiempo de ruptura es de 13.5 minutos, por lo que cuando aplicamos sonido pulsado a la carbonatación conseguimos que la duración de la fase rápida de carbonatación pase de ser de un 11% (respecto a los 45 minutos de carbonatación) a ser un 30%. También se puede observar que la curva con sonido está por debajo de la curva sin sonido durante toda la carbonatación, por lo que la masa capturada es mayor. De hecho, la masa capturada en el ciclo 20 en el experimento sin sonido es de 14.2 g y con sonido PULCAR es de 19 g. Según estos resultados se puede decir que el sonido pulsado en la carbonatación no sólo mejora la fase rápida de captura sino que mejora la captura durante toda la etapa completa. El que no aparezca una meseta bien definida hace pensar que, en este caso, la transferencia masa/calor no es del todo eficiente con el sonido pulsado en estas condiciones en el ciclo 20. Por otro lado, si vemos la Fig. 5.18a, que es la etapa de calcinación inmediatamente anterior, podemos ver que se había regenerado una mayor cantidad de CaO. De hecho fueron alrededor de 15 g para el experimento sin sonido y 19.5 g en la prueba con sonido. Como las cantidades liberadas en el ciclo 19 y capturadas en el 20 son prácticamente iguales, ello nos hace pensar que, en estas condiciones, se carbonata todo el CaO disponible. Dos explicaciones son posibles para que en la etapa de calcinación se libere más CO₂ después de aplicar sonido en la etapa previa y son, por un lado, que los canales formados en el experimento sin sonido permanezcan estables tanto en la carbonatación como en la calcinación, con lo que el CO₂ tiene más dificultad para ser arrastrado por el flujo de gas del experimento. Por otro lado, es posible que las partículas se hayan agregado/sinterizado menos debido al movimiento de las partículas con el sonido homogeneizando el lecho, manteniendo una mayor superficie y facilitando que posteriormente se libere el CO₂. Si esto es así, es

recomendable usar el sonido pulsado en la carbonatación con calcinaciones/carbonataciones incompletas para mejorar la eficiencia y la velocidad del proceso, con lo que la muestra está menos tiempo a temperaturas elevadas y habrá que cambiarla por muestra fresca con menos frecuencia.

Dolomita

Las Fig. 5.18c-d muestran los mismos resultados que las Fig. 5.18a-b pero usando dolomita como precursor de CaO en lugar de caliza. Si nos fijamos en la Fig. 5.18d vemos que en este caso sí que aparece una meseta bien definida. También se muestra que hay una mejora del tiempo de ruptura, y de la captura en general, en la gráfica con sonido con respecto a la curva sin sonido. Para el caso sin sonido el tiempo de ruptura es de 23.5 min frente a casi 32 minutos en el caso con sonido. Si nos fijamos ahora en la masa capturada por la prueba sin sonido vemos que en el tiempo de ruptura la muestra ha capturado 13.5 g y, en los 45 minutos de etapa, 20.5 g. Con respecto a la prueba con sonido, en el tiempo de ruptura se capturó alrededor de 18 g y en la etapa completa unos 22 g. Si comparamos las dos pruebas vemos que en la fase rápida se ha capturado 4.5 g más en el experimento usando sonido pulsado en la carbonatación mientras que en el total, sólo se mejoró 1.5 g. Esta diferencia, unido a la mayor velocidad de proceso si trabajamos en la fase rápida de captura nos hace pensar que el proceso es más eficiente si se limita la carbonatación al tiempo de ruptura usando sonido pulsado en la carbonatación. En la Fig. 5.18c podemos ver que la evolución del %CO₂ en la calcinación para las curvas sin sonido y PULCAR es muy similar hasta el minuto 20, a partir del cual la curva con sonido en la carbonatación libera más CO₂ (≈ 5 g más) posiblemente porque las partículas estén menos sinterizadas y menos agregadas y esto permita salir con mayor facilidad el CO₂ que hay en el interior de las partículas.

Comparando las Fig. 5.18b y Fig. 5.18d vemos que la dolomita se comporta mejor que la caliza incluso conteniendo una cantidad de CaO sustancialmente menor. Esto puede ser por dos motivos: el primero es que el MgO le confiere mayor estabilidad térmica y mecánica en la calcinación y la muestra se sinteriza menos dejando más superficie de CaO activa disponible para la captura [33] y, segundo, la calcinación en la dolomita es más rápida que en la caliza, lo que implica que en el mismo tiempo

podemos tener más CaO disponible para la captura. En los primeros experimentos con tiempos fijos de calcinación y carbonatación no se generó suficiente CaO para que quedara sin reaccionar en la etapa de carbonatación siguiente, con lo que la velocidad de regeneración del CaO es importante en este tipo de experimentos.

La Fig. 5.19 muestra la etapa de carbonatación del décimo ciclo de 3 experimentos con caliza, sin sonido, con sonido pulsado durante la carbonatación (PULCAR) y sonido continuo durante la carbonatación (CAR). En la prueba sin sonido vemos que la captura no es muy eficiente puesto que el tiempo de ruptura es muy bajo (9.5 min capturando 5.5 g CO₂) y la pendiente de la curva en la fase lenta es relativamente pequeña, lo cual indica que hay mucha superficie activa que no se aprovecha en la fase rápida. Por otro lado, la curva con el modo PULCAR tiene prácticamente la misma pendiente pero el tiempo de ruptura se duplica (18 min capturando 10 g CO₂), con lo que la captura en la fase rápida es más efectiva. Finalmente, vemos que la aplicación continua de sonido durante la carbonatación (CAR) es la que mejor resultados da en cuanto a la eficiencia del proceso, puesto que el tiempo de ruptura se alarga hasta los 30 minutos en los que se captura 17 g de CO₂, que sería triplicar el tiempo de ruptura y la masa capturada respecto a la que obtenemos en ausencia de sonido. Si nos fijamos ahora en la masa total capturada en los 45 minutos de carbonatación nos damos cuenta que sin sonido ha capturado 17 g, en modo PULCAR 20 g y en modo CAR 21 g. Podemos afirmar que el sonido tiene efecto mientras se esté aplicando (mayor tiempo de funcionamiento, mayor tiempo de ruptura) y también podemos concluir que tiene mayor efecto en la fase de captura rápida mientras todavía exista superficie activa. En este sentido nos interesará usar el sonido continuo o pulsado en función de las necesidades que tengamos, puesto que el sonido continuo implica un mayor gasto de energía para generar la onda de sonido (aunque en dispositivos del tipo Hartmann descrito anteriormente esta energía es mínima [34] [35]). También es conveniente trabajar dentro de los tiempos de ruptura donde podemos aumentar considerablemente la masa capturada o usar el ancho de pulso de sonido que nos permita capturar la cantidad de masa que nos marquemos como objetivo.

5.3.4 Sonido pulsado en la calcinación

La Fig. 5.20 muestra el %CO₂ en volumen registrado por el analizador de gases durante las etapas consecutivas de calcinación (ciclo 19) y carbonatación (ciclo 20) para dos tipos de materiales distintos, caliza (Fig. 5.20a-b) y dolomita (Fig. 5.20c-d). Para ambos materiales comparamos los experimentos con los modos de operación PULCAL (sonido sólo en las etapas de calcinación) y sin sonido, realizándose las calcinaciones a 850 °C. Al igual que ocurría con la Fig. 5.18, la calcinación se lleva a cabo con aire seco por lo que todo el CO₂ detectado por el analizador de gases es el liberado por la muestra y la masa de CO₂ procedente de la descarbonatación será proporcional al área debajo de la curva. En el caso de la carbonatación, el gas de entrada también contiene un 15% CO₂ + 85% N₂ por lo que la masa de CO₂ capturado corresponde al área entre la curva de ruptura y el porcentaje de entrada (15%). Las bandas en gris en las figuras indican el periodo de tiempo en el que el sonido está siendo aplicado, en este caso para los datos PULCAL (sonido en calcinación). Como veremos a continuación, en el caso PULCAL el sonido de alta intensidad también tiene un efecto notable incluso al final de las etapas de carbonatación/calcinación.

Caliza natural

En la Fig. 5.20b se muestran las curvas de ruptura para los experimentos con caliza sin sonido y con sonido en la calcinación (modo de operación PULCAL). En este caso la mejora es evidente, pasando de un tiempo BT de 5 minutos para el experimento sin sonido a 27.5 minutos en la prueba en modo PULCAL. Esto equivale a pasar de casi 3 g de CO₂ capturados en el tiempo de ruptura del experimento sin sonido a 16 g cuando el sonido es aplicado en la calcinación. Al igual que lo ocurrido en el modo PULCAR es más rentable trabajar dentro de los tiempos de ruptura a dejar que terminen los 45 minutos que dura la etapa de carbonatación. La forma de la gráfica PULCAL nos hace pensar que hay más superficie activa que en el modo sin sonido y que el gas pasa de una forma más homogénea por el lecho de partículas consiguiendo una mejor transferencia de masa/calor entre el gas y el sólido. La pendiente pronunciada a partir del tiempo de

ruptura indica que ha reaccionado la mayoría del CaO disponible y a partir de entonces el CO₂ tiene que difundir por la capa de carbonato formada en la fase rápida.

En la Fig. 5.20a se muestra la evolución del CO₂ en el gas efluente durante la etapa de calcinación perteneciente al ciclo número 19. Si nos fijamos en los intervalos donde el sonido está en funcionamiento (bandas grises) podemos ver que cada vez que se aplica aumenta la pendiente de la curva, con lo que el área encerrada aumenta y conlleva una mayor regeneración del sorbente. Por tanto, si se ha generado más CaO en la calcinación, hay más superficie activa en la carbonatación disponible para la captura. Cabe destacar que, después de 25 minutos calcinando, parece que el CO₂ de la superficie de las partículas ya se ha liberado y queda el del interior de las partículas, hecho que vemos porque el %CO₂ en volumen del gas efluente disminuye significativamente y, al aplicar de nuevo un pulso de sonido, posiblemente se rompa algún agregado y vuelve a haber un aumento notable del % de CO₂. Por todo esto podemos concluir que el sonido pulsado durante la calcinación mejora la regeneración del sorbente en toda la etapa de calcinación. En este caso hemos pasado de regenerar 16.5 g de CaO en el caso sin sonido a 23 g de CaO en el modo de operación PULCAL, con lo que hemos aumentado la masa activada en un 40%.

Dolomita

Las Fig. 5.20c-d corresponden a los experimentos en los que se ha usado dolomita como precursor de CaO. En la Fig. 5.20d podemos ver que el sonido en la calcinación vuelve a mejorar el comportamiento de la muestra en la carbonatación como ocurría con la piedra caliza. En este caso la diferencia entre el experimento sin sonido y en modo PULCAL es menor que en el caso de la Fig. 5.20b posiblemente porque la dolomita calcina más rápido que la caliza y tiene mayor estabilidad térmica y mecánica gracias al MgO existente en su estructura [33]. Para el experimento sin sonido el tiempo de ruptura es de 23.5 minutos que equivale a una masa de CO₂ capturada de 13.5 g y para el modo PULCAL el tiempo de ruptura es de 31 min equivalente a 18 g de CO₂ capturados. En este caso vuelve a ser mayor la relación entre la masa capturada y el tiempo invertido para la captura cuando trabajamos

durante el tiempo de ruptura que esperando los 45 minutos. Si nos fijamos en la pendiente de las dos curvas podemos suponer que las dos muestras han aprovechado igual de bien su superficie libre en la fase controlada cinéticamente puesto que las pendientes son elevadas y similares, con lo que la diferencia entre ambas curvas debe radicar en que en la etapa de calcinación se ha generado más sorbente activo en el modo PULCAL que en el modo sin sonido. Efectivamente, si miramos la Fig. 5.20c observamos que el área bajo la curva PULCAL es mayor que en el caso sin sonido. Si miramos los intervalos sombreados en gris correspondientes al sonido activado veremos cómo aumenta la pendiente de la curva cada vez que aplicamos sonido, siendo en este caso ligeramente más pronunciada que en el caso de la caliza (Fig. 5.20a).

Si comparamos ahora los dos materiales vemos que la calcinación de la caliza en modo PULCAL es ligeramente mejor que la dolomita del experimento sin sonido, posiblemente debido al aprovechamiento de la última parte de la calcinación, pero ambas son comparables. Este hecho también se ve reflejado en las etapas de carbonatación, con lo que usando pulsos de sonido de alta intensidad, hacemos mejor el comportamiento de la caliza y comparable al de la dolomita sin sonido aplicado. El mejor resultado se obtiene usando la dolomita con pulsos de sonido aplicado únicamente dentro de los tiempos de ruptura.

Concluimos que el sonido pulsado en la calcinación tiene un efecto positivo sobre la conversión del CaO para la regeneración de la muestra obteniendo mayor cantidad de superficie libre disponible para la captura del CO₂.

5.4 Efecto del sonido en la calcinación

5.4.1 Curvas de ruptura

En esta sección vamos a ver el efecto que el sonido aplicado en la calcinación ejerce sobre las curvas de ruptura CO₂ y lo vamos a comparar con experimentos realizados a distintas temperaturas.

En la Fig. 5.21 podemos ver la etapa de carbonatación de 4 ciclos distintos para los experimentos con caliza y en los modos PULCAL y sin sonido. Como ya se ha comentado anteriormente, las curvas de ruptura se desplazan hacia la izquierda con el paso de los ciclos. Esto implica que cada vez hay menos superficie activa debido a la sinterización que sufre la muestra a altas temperaturas durante tiempos prolongados con la consiguiente pérdida de capacidad para la captura del CO₂. Teniendo en cuenta que la masa de CO₂ capturada es proporcional al área encerrada por la curva de ruptura y el nivel de CO₂ de entrada (15%), se puede comprobar que con el paso de los ciclos la muestra, ya sea caliza o dolomita, captura menos cantidad de CO₂. En la Fig. 5.21a correspondiente al proceso Ca-Looping convencional (con caliza y sin sonido) vemos que en sólo 5 ciclos, pasando del ciclo 5 al 10, el tiempo de ruptura (ver Tabla 5.1) casi cae a la mitad y, en el ciclo 20 pasa a ser un tercio, lo que se traduce en que durante el tiempo de ruptura del ciclo 5 se logra capturar 9 g y, siguiendo la misma relación, en el ciclo 20 se captura 3 g. Por el contrario, en el experimento en modo de operación PULCAL (Fig. 5.21b) los tiempos de ruptura (Tabla 5.1) disminuyen menos del 10% del ciclo 5 al 10, siendo un 19% el decremento sufrido en el último ciclo. Comparando las Fig. 5.21a-b comprobamos que el sonido tiene un efecto importante sobre el tiempo de ruptura no sólo porque lo aumenta sino porque la disminución que sufre con el paso de los ciclos es menos acusada. De hecho, para el ciclo 5 el tiempo de ruptura del experimento sin sonido es un 45% del correspondiente al modo PULCAL, pasando llegando a ser un 18% en el ciclo 20. Cabe destacar que pasados 20 ciclos en el experimento con sonido PULCAL, el tiempo de ruptura todavía es mayor que en el ciclo número 5 cuando no existe sonido aplicado.

Tiempos de ruptura (min)					
		Caliza		Dolomita	
Nº ciclo	Sin sonido	PULCAL	Sin sonido	PULCAL	
5	15	34	36	45	
10	10	32	27	41	
15	6	30	23	35	
20	5	28	24	31	

Tabla 5.1: Tiempos de ruptura en minutos para las curvas de CO₂ de las Fig. 5.21 y Fig. 5.22

Las curvas correspondientes a la dolomita se pueden ver en la Fig. 5.22. En este caso, en la prueba llevada a cabo sin sonido (Fig. 5.22a), el tiempo de ruptura sólo disminuye un 35% entre el ciclo 5 al 20 (siendo la mitad que en el caso de la caliza). Esto es debido a la estabilidad térmica y mecánica que le confiere el MgO a la dolomita lo que hace menos notable la mejora causada por la aplicación de sonido [33]. En las curvas realizadas en modo PULCAL vemos que la disminución de la capacidad de captura reflejada en el tiempo de ruptura entre el ciclo 5 y el 20 es del 30%, sólo un 5% menos que sin sonido, así que en este caso el campo acústico de alta intensidad no mejora mucho el comportamiento del sorbente (como era el caso de la caliza) puesto que la dolomita de por sí, ya presenta por sí una buena capacidad de captura. Por otro lado, usando el sonido tenemos un tiempo de ruptura un 23% mayor que si no lo usamos en el ciclo 5º, y éste aumenta al 33% para en el ciclo 20, por lo que usar un campo acústico pulsado en la calcinación mejora también la captura de CO₂ en la dolomita aunque la mejora no es tan significativa como para la caliza.

Si comparamos las Fig. 5.21a y Fig. 5.22a podemos concluir que, en estas condiciones de etapas de carbonatación y calcinación con tiempos prefijados y en ausencia de sonido, la dolomita tiene un comportamiento considerablemente mejor que la caliza debido a que su descarbonatación es mucho más rápida y porque el MgO confiere una mayor estabilidad térmica y mecánica a la dolomita [33], lo que minimiza el efecto de la pérdida de superficie activa por sinterización. Si usamos sonido de alta intensidad en la calcinación con caliza (Fig. 5.21b), su capacidad de captura mejora hasta casi alcanzar los valores de la dolomita sin sonido en los primeros ciclos (Fig. 5.22a) y la sobrepasa al cabo de 20 ciclos. Por último, usando un campo acústico de alta intensidad en la calcinación (PULCAL) tanto en un material como en otro (Fig. 5.21b y Fig. 5.22b) mejora significativamente la captura de CO₂ en las etapas de carbonatación siendo notablemente mejor con la dolomita. No obstante, también se percibe una mayor estabilidad de la caliza en modo PULCAL que en la dolomita, por lo que sería interesante hacer experimentos de más ciclos para ver si la capacidad de captura residual de la misma fuera mayor que la que tiene en el modo convencional sin sonido y así llegar a igualar o mejorar los valores que se obtienen con la dolomita en modo PULCAL.

5.4.2 Efecto de la temperatura de calcinación y aplicación de sonido

En esta sección vamos a ver, tanto para la caliza como para la dolomita, 2 experimentos a dos temperaturas de calcinación distintas (850 y 900 °C) y luego vamos a aplicar sonido en la calcinación al de la temperatura más baja.

Como se vio en la sección 1.2.6, la capacidad de captura viene dada por la ecuación (1.3) que se muestra de nuevo a continuación.

$$C = \frac{M_{CO_2}}{M_{Ox}}$$

donde M_{CO_2} es la masa de CO_2 capturado durante el ciclo de carbonatación (calculado usando la ec. (1.4)) y M_{Ox} es la masa de sorbente disponible al comienzo del ciclo de carbonatación (sólo CaO en el caso de cal y CaO + MgO para la cal dolomítica). Una vez formado el MgO ya no reacciona de nuevo con el CO_2 en el rango de temperaturas y presiones parciales de CO_2 usadas en nuestros experimentos y, por lo tanto, es un material inerte. Por consiguiente, el valor máximo teórico de la capacidad de captura para la cal es $C_{cal}^{max} = 0.786$ mientras que para la dolomita es $C_{dol}^{max} = 0.458$.

Caliza

En la Fig. 5.23 podemos ver la etapa de calcinación del ciclo número 20 para los 3 experimentos comentados con caliza. Se puede comprobar cómo la primera pendiente es más elevada cuanto mayor es la temperatura del proceso, ya que la velocidad de reacción es mayor cuanto mayor es la temperatura. En principio las dos curvas realizadas a 850 °C deberían tener la misma pendiente, pero eso sólo ocurre en el primer ciclo. Se puede comprobar que a partir del segundo ciclo la curva del modo PULCAL disminuye su pendiente. Esto puede ser posible por la forma en la

que queda el lecho después de aplicar sonido el primer ciclo, ya que al estar en lecho fijo puede no ser homogénea la reacción y, unido a que dicha reacción de calcinación es endotérmica, pueden aparecer puntos fríos dentro de la muestra que harían que la reacción fuera más lenta hasta el primer pulso de sonido. Como se observa en la Fig. 5.23, cada pulso de sonido tiene efecto aumentando la pendiente de la curva de forma que el área de la gráfica del modo PULCAL calcinando a 850 °C es mayor que para la curva del experimento cuya calcinación se ha realizado a 900 °C.

Definimos la conversión en calcinación X_c como los gramos de CaO regenerados en dicha calcinación divididos por los gramos de CaO iniciales. Los gramos de CaO regenerados se obtienen calculando los gramos de CO₂ liberados (a partir del %CO₂ en volumen según la ec. (1.4)) y posteriormente aplicando la estequiometría para conseguir los gramos de CaO equivalentes:

En la Fig. 5.24 se muestra la conversión en calcinación para cada uno de los ciclos de calcinación correspondientes a las curvas de la Fig. 5.23. En ella podemos observar cómo la curva correspondiente a la mayor temperatura de calcinación (900 °C) sólo convierte más masa de CO₂ en los primeros ciclos. Lo razonable sería pensar que, al ser la reacción más rápida por realizarse a mayor temperatura, siempre se debería liberar más CO₂, pero suponemos que la sinterización sufrida debida a altas temperaturas hace que se perjudique no sólo la carbonatación sino también la calcinación, puesto que las partículas se hacen más grandes, menos porosas y el calor tarda más en llegar al interior de las partículas debido a la endotermia de la reacción. Con respecto a la curva sin sonido calcinando a 850 °C, la curva calcinando 900 °C se cruza con ella en el ciclo 11 pero luego ambas siguen una tendencia muy parecida, con lo que, en estas condiciones de tiempos fijos de carbonatación y calcinación, podemos operar a la temperatura más baja obteniendo resultados presumiblemente similares. Si comparamos ahora la curva realizada en modo PULCAL calcinando a 850 °C con la curva obtenida calcinando a 900 °C, vemos que el sonido ha mejorado notablemente el proceso y, a partir del 4º ciclo se libera más CO₂ con menos temperatura con el consiguiente ahorro energético que a esas temperaturas puede ser muy importante. Se deberían hacer más experimentos con más ciclos para comprobar en qué valor se estabiliza la conversión y si es la misma para las curvas con sonido y sin sonido.

En la Fig. 5.25 se muestra la capacidad de captura para las curvas obtenidas con calcinaciones a 850 °C, 900 °C y 850 °C con sonido en la calcinación (PULCAL). En los dos primeros ciclos se comprueba que a mayor temperatura se tiene mayor velocidad de reacción, por lo que hay más CaO disponible para la captura. A partir del cuarto ciclo las curvas muestran una tendencia similar a la mostrada en la conversión en calcinación (Fig. 5.24) y es que la capacidad de captura decae con el paso de los ciclos. Esto es debido a que no se ha generado suficiente superficie activa de CaO para que la fase rápida de captura dure los 45 minutos de la etapa. Como la conversión en calcinación es cada vez más pequeña, el CaO regenerado es cada vez menor por lo que la etapa siguiente de carbonatación dispone de menos superficie activa para capturar el CO₂. Esto implica que cada vez se capture menos CO₂ y que la capacidad de captura sea cada vez menor. Puesto que cada vez se aprovecha menos la etapa de carbonatación, ésta se puede rediseñar y hacerla en un tiempo más corto, de forma que consigamos una capacidad de captura similar pero reduciendo la energía necesaria para mantener las altas temperaturas y el tiempo de proceso. Por lo tanto, en el caso de la caliza, la capacidad de captura viene determinada por la cantidad de CaO regenerada en la calcinación anterior. Si queremos una capacidad de captura más alta en estas condiciones, tendremos que usar sonido pulsado en la calcinación. Si queremos aumentarla más podríamos: aumentar el tiempo de calcinación (menos deseable porque la capacidad de captura decaerá antes debido a la sinterización), usar sonido continuo durante la calcinación o usar sonido en ambas etapas, carbonatación y calcinación (se puede pensar que se pueden sumar las mejoras que individualmente producen sobre la captura de CO₂, habría que investigar en esa línea).

De este estudio se puede concluir que podemos bajar la temperatura de calcinación de 900 °C a 850 °C mejorando el comportamiento del sorbente simplemente usando un campo acústico pulsado de alta intensidad. Sería conveniente comprobar cuántos grados podemos bajar la temperatura de calcinación y de qué manera para mantener la capacidad de captura de la piedra caliza.

Dolomita

En la Fig. 5.26 se muestra la etapa de calcinación del ciclo número 20 para los experimentos con dolomita calcinando a 850 °C con y sin PULCAL, y a 900 °C sin sonido. Si miramos la primera pendiente de las curvas, en este caso sí se observa que ésta depende de la velocidad de reacción y por consiguiente de la temperatura a la que tiene lugar. Por este motivo la pendiente mayor es la correspondiente a la calcinación realizada a 900 °C. Las curvas a 850 °C tienen la misma pendiente hasta llegar al primer pulso de sonido, el cual mejora la transferencia de masa/calor por lo que en ese punto comienzan a diferenciarse las dos curvas. Como se observa en toda la etapa, cada pulso de sonido favorece la descarbonatación aumentando la pendiente de la curva y por lo tanto el área bajo ella que es proporcional a la masa de CaO generado.

Para comprobar cuánto sorbente se ha convertido tenemos que mirar en la Fig. 5.27 donde se muestra la conversión en calcinación de los experimentos con dolomita calcinando a 900 °C y a 850 °C con y sin sonido pulsado en la calcinación (PULCAL). Por lo comentado anteriormente, la dolomita tiene muy buen comportamiento durante la calcinación por lo que el sonido tiene menos influencia (puesto que el sonido mejora la transferencia masa/calor, que si ya es buena de por si, no se puede mejorar mucho) y la conversión a 900 °C es la mayor de todas. Por otro lado, la conversión a 850 °C es más elevada si usamos el sonido pulsado de alta intensidad, hasta el punto en que es similar a la de 900 °C que a la de 850 °C sin sonido. La curva del experimento calcinando a 850 °C sin sonido sí que decae con el paso de los ciclos, pero puede ser debido a que estamos cerca de la presión de equilibrio de CO₂ y siendo la reacción endotérmica, pueden aparecer puntos fríos que dificulten la transferencia de calor al interior de las partículas cada vez más grandes debido a la sinterización. Sin embargo, en la calcinación a 900 °C hay suficiente energía para transferir el calor al interior de las partículas que, unido a la estabilidad térmica que le confiere el MgO haciendo que la sinterización sea más lenta, hace que la curva decaiga muy lentamente en comparación con el experimento equivalente con caliza calcinada a 900 °C sin sonido visto en la Fig. 5.24.

En la Fig. 5.28 podemos ver que en los dos primeros ciclos predomina la velocidad de la reacción de calcinación (mayor temperatura implica mayor velocidad) puesto que en la etapa de carbonatación se usa todo el CaO generado, así que la capacidad de captura será directamente proporcional a la cantidad de sorbente regenerado. En el resto de ciclos dependerá de las condiciones del experimento. Para la prueba sin sonido, la curva de la capacidad de captura decae porque se está carbonatando todo el CaO activado que cada vez es menor según hemos visto en la Fig. 5.27. Las curvas de los experimentos a 900 °C sin sonido y 850 °C en modo PULCAL son bastante similares. Por otro lado, el que se haya alcanzado un valor techo (según la forma de la gráfica) en la capacidad de captura es síntoma de que en la etapa de carbonatación no se termina de carbonatar la muestra en los 45 minutos que dura ésta. El exceso de conversión para la curva de 900 °C con respecto a la de 850 °C PULCAL según se vio en la Fig. 5.27 parece ser suficiente para que en el experimento con calcinación a mayor temperatura se trabaje durante más tiempo sólo en la fase rápida de carbonatación mientras que a partir del ciclo 10 de la prueba PULCAL parece que la carbonatación de los últimos minutos se realiza con la fase controlada por difusión (fase lenta), motivo que explicaría la ligera diferencia entre las curvas.

5.5 Control de la tasa de captura mediante sonido pulsado

Estamos en la era de la tecnología y la automatización, por lo que tenemos múltiples alternativas desde las más caras comerciales (autómatas, tarjetas de adquisición de datos, etc.) hasta las más baratas como son diseñar y fabricar las propias placas pcb's utilizando microcontroladores muy potentes y baratos (como ocurre con la placa Arduino o la Raspberry Pi). Estos sistemas permiten automatizar el dispositivo experimental pudiendo tomar decisiones complicadas durante el experimento para así optimizarlo. Por ejemplo, se podría hacer que el programa controlara la reacción para que sólo se trabaje dentro de los tiempos de ruptura (fase

rápida de carbonatación) o que deje de calcinar cuando ya se ha alcanzado una masa determinada de CaO regenerado. Según lo comentado en la sección 5.3,

un pulso de sonido de alta intensidad es capaz de romper los canales estables que se forman en la muestra y que se pueden detectar por una bajada brusca en la caída de presión del lecho a la vez que empieza a aumentar el %CO₂ en el gas efluente. Modificando el ancho del pulso de sonido (porque el sonido tiene más efecto cuanto más tiempo esté activado) en la calcinación podemos ir controlando la cantidad de CaO que regeneramos en cada etapa de calcinación y cuando lo aplicamos a la carbonatación, podemos mejorar la captura de CO₂. De esta forma, cuando el programa detecte que el %CO₂ comienza a aumentar en el gas efluente por encima del valor de equilibrio a esa temperatura, puede comprobar la presión para detectar la posible presencia de canales. Si se ha creado un canal el programa sólo tiene que aplicar pulsos de sonido de alta intensidad hasta que se rompan y disminuya de nuevo el %CO₂ a la salida del reactor. Si no se había creado ningún canal es que posiblemente se trata de que ha llegado al fin de la fase rápida de carbonatación y alarga el tiempo de ruptura mediante la aplicación del sonido o cambia directamente a la siguiente etapa de calcinación.

Como conclusión, la aplicación de sonido de alta intensidad abre un abanico grande de posibilidades para controlar las reacciones gas-sólido, permitiendo que podamos romper canales formados en los casos en que existe una mala fluidización, que alargemos o acortemos etapas de carbonatación o calcinación en función de si se ha conseguido la conversión deseada o no de manera no invasiva. Este trabajo está basado en el proceso Ca-Looping, pero el control de la reacción por pulsos de sonido se podría extrapolar a otros procesos que trabajen de forma similar.

5.6 Estimación de los costes de la energía de sonoprocesado

En nuestro experimento hemos utilizado un altavoz para generar el sonido, lo que implicaría un consumo adicional de energía eléctrica. Por otro lado, el aumento de la

velocidad de carbonatación produciría un ahorro de energía debido a que el tiempo necesario para la captura, de una cantidad dada de CO_2 , se reduciría. Estimemos por consiguiente un balance energético global sobre la base de nuestros resultados experimentales a escala de laboratorio. Como ejemplo típico, haremos una comparación entre el consumo de energía para la carbonatación llevada a cabo en condiciones ordinarias sin sonido (sound off) y bajo condiciones de sonoprocado (150 dB, 100 Hz). Los periodos de tiempo requeridos para capturar un valor típico de 3.2 mmol de CO_2 por g de CaO fueron de 40 y 29 minutos en estos dos experimentos, respectivamente. Como la cantidad de CO_2 capturado es la misma en ambos casos, el calor producido por la reacción de carbonatación contribuye de la misma forma al balance de energía. Del mismo modo, siendo la temperatura de funcionamiento y la velocidad de flujo de gas la misma para ambas pruebas, la energía necesaria para mantener el reactor a la temperatura de carbonatación y para bombear el flujo de gas de entrada durante los primeros 29 minutos son equivalentes. Por lo tanto, el consumo total de energía en ambos casos se diferencia sólo por la energía necesaria para mantener el proceso 11 minutos adicionales para el ensayo ordinario sin sonido en comparación con la energía necesaria para generar el campo acústico durante el sonoprocado (29 min). En el primer caso, el consumo de energía se puede estimar considerando el calor sensible necesario para aumentar la temperatura del gas desde la temperatura ambiente hasta 650 °C, dado por $(\phi\Delta t)[\rho c_p \Delta T]$, donde ϕ es la velocidad de flujo del gas de entrada, Δt es el período de tiempo adicional (11 min), ρ es la densidad del gas, c_p es el calor específico del gas y ΔT es la diferencia de temperatura. La cantidad de energía adicional consumida es aproximadamente 14 kJ para las condiciones de funcionamiento del experimento. Un consumo extra de energía para la prueba ordinaria sin sonido surgiría debida al bombeo de flujo de gas de entrada durante los 11 minutos adicionales, que se puede estimar más o menos como $(\phi\Delta t) \Delta P_T$, donde ΔP_T es la caída de presión total de gas a través del reactor (incluyendo el lecho de polvo y el distribuidor de gas), que resulta ser alrededor de 0,1 kJ para las condiciones de funcionamiento de la prueba. En cuanto a la energía necesaria para el sonoprocado, se puede estimar que el reactor absorbe una potencia de alrededor de 2 W cuando se somete a un campo acústico de 150 dB. Al tener en cuenta la duración de la prueba sonoprocada (29 min), se tiene un consumo de energía de alrededor de 3,5 kJ. Por lo tanto, la necesidad de energía

adicional para capturar una cantidad fija de CO₂ en el experimento sonoprocado es aproximadamente cuatro veces menor que el consumo de energía necesario para la carbonatación prolongada en condiciones ordinarias sin sonido.

Estas estimaciones se basan en los resultados derivados de los experimentos a escala de laboratorio. En cuanto al coste de energía se refiere, también debe tenerse en cuenta que el requisito adicional de energía para calentar y para bombear el gas en condiciones normales sin sonido depende linealmente de la velocidad de flujo de gas mientras que, el exceso de energía necesaria para la generación de sonido, es poco sensible a la misma. Por lo tanto, cabe considerar la posibilidad de que el ahorro de energía derivado del sonoprocado será mayor para las aplicaciones de captura de CO₂ en postcombustión, donde lechos fluidizados operan a velocidades de gas mucho mayores que los utilizados en nuestros experimentos a escala de laboratorio. Por otra parte, habiendo visto que el sonoprocado acelera la descarbonatación, se puede prever que éste ayude a una disminución de la elevada temperatura de calcinación para lograr una tasa de regeneración del sorbente similar a la obtenida en condiciones ordinarias sin sonido. Esto podría conducir a una disminución adicional de los costes de energía y, posiblemente, disminuir la pérdida de absorbente durante la actividad causada por la sinterización a altas temperaturas de calcinación. Sin embargo, habría que hacer una evaluación más profunda de los costes de energía relacionados con el uso del sonoprocado basado en más pruebas a escala piloto. La siguiente sección está dedicada a la discusión sobre la viabilidad del escalado del sonoprocado a la tecnología del Ca-Looping.

5.7 Idoneidad del sonoprocado para aplicaciones a gran escala

Los resultados experimentales reflejados en este trabajo muestran que las etapas, tanto de carbonatación como de descarbonatación de un lecho fluidizado de CaO, ya sea el material sintético o derivado de una caliza natural, y en un amplio rango de tamaño de partículas, están notablemente mejoradas cuando aplicamos un campo acústico de alta intensidad. En cuanto al rango de velocidades de gas empleadas en

nuestro trabajo, la tecnología Ca-Looping encuentra una aplicación en el proceso de pre-combustión SE-SMR (mejora en la producción de hidrógeno por reformado de metano mediante la captura de CO₂), donde los lechos fluidizados se hacen funcionar a velocidades de gas bajas (entre 1 y 10 cm/s) [36]. Por otro lado, los lechos fluidizados para la captura de CO₂ en poscombustión operan en el régimen de fluidización rápida. Las velocidades de gas empleadas en este caso son unos pocos m/s que excede la velocidad terminal de sedimentación de las partículas, y éstas son, por lo tanto, arrastradas por el flujo de gas de fluidización [37] [30] [31]. El sonoprocésado se ha demostrado como una técnica útil para intensificar el control de las reacciones de transferencia de calor/masa en numerosos procesos llevados a cabo en reactores a alta temperatura y con flujos de arrastre a altas velocidades ($U_g \sim 1-10$ m/s) [34]. Por ejemplo, la combustión de las partículas de carbón [38] [39], la pirólisis para el secado de las partículas de licor negro [40] y otras reacciones de pirólisis a alta temperatura se han mejorado de manera efectiva mediante la aplicación de campos acústicos de alta intensidad (ver [34] para una revisión detallada). Generalmente, estas observaciones se explican por la mejora de la transferencia de calor/masa entre el gas de fluidización y las partículas que reaccionan debido a la intensa velocidad de deslizamiento inducida por el campo acústico en la frontera gas-sólido (*acoustic streaming*), en comparación con las condiciones de funcionamiento sin sonido (en estas aplicaciones las partículas no son arrastradas por la onda de sonido en el intervalo de tamaños de partícula y frecuencias de sonido utilizados que permite a la transmisión acústica desarrollarse en el límite gas-sólido) [40] [10].

La mejora de la transferencia de calor/masa asociada al *acoustic streaming* se puede cuantificar mediante la estimación de la velocidad del gas de deslizamiento en el borde de la capa límite gas-sólido ($u_s \approx u_0^2/\omega R$) [8]. Un campo acústico de 150 dB de baja frecuencia ($f = 100$ Hz) daría lugar a una velocidad de deslizamiento $u_s \approx 50$ m/s en la capa límite desarrollada alrededor de las partículas de tamaño $d_p = 500$ μm (un aumento de 10 dB del nivel de intensidad de sonido SIL incrementaría u_s en un orden de magnitud), que es mucho mayor que la velocidad de flujo de gas. Por lo tanto, se puede esperar que la transferencia de masa/calor favorecida por el sonido sirva para intensificar la carbonatación del CaO incluso en

el régimen de fluidización rápida como ocurre en la captura de CO₂ en poscombustión.

Otras dos cuestiones siguen pendientes de resolución con el fin de analizar la competitividad del sonoprocesado en aplicaciones de Ca-Looping a gran escala, que son: la atenuación del sonido a través de largas distancias y la viabilidad técnica para su aplicación. En aplicaciones a gran escala una causa importante de atenuación de la intensidad del sonido sería la divergencia de la onda. A una distancia grande r de la fuente, la onda ya no puede ser considerada como una onda plana y la energía total del frente de onda se extiende sobre un área superficial esférica $4\pi r^2$. Por lo tanto, la intensidad de la onda esférica en expansión se reduciría proporcionalmente a $1/r^2$. Una técnica posible para evitar la pérdida de dispersión esférica es utilizar una serie de generadores de sonido, que pueden producir un campo acústico de ondas planas sin una dispersión significativa para bajas frecuencias sónicas si están convenientemente situados. En la literatura especializada se pueden encontrar los cálculos teóricos así como dispositivos piloto que ya existen implementados para la reproducción física de los campos acústicos de onda plana por un plano continuo y por sistemas de fuentes secundarias lineales [41] [42]. A pesar de que la distribución de fuentes secundarias lineales discretas está inevitablemente acompañada de la evanescencia de la onda de sonido para frecuencias por encima de unos pocos kHz, se ha establecido, para ser utilizado en la tecnología de Ca-Looping, que la estabilidad óptima sea de bajas frecuencias sónicas ($f \sim 100$ Hz) según lo identificado en nuestro trabajo. Por otra parte, el uso de una serie de generadores de sonido proporciona una gran fiabilidad para la operación en continuo ya que la sustitución de uno de ellos se puede llevar a cabo fácilmente sin la interrupción de proceso sonoprocesado. Gallego-Juárez et al. [43] han presentado una planta piloto semiindustrial en la cual el sonido se aplica para reducir las emisiones de las partículas finas en lecho fluidizado resultantes de los gases de combustión del carbón por medio de una serie de cuatro transductores piezoeléctricos de placa escalonada colocados a lo largo de la pared de una cámara de 3,6 m de longitud y sección transversal rectangular de 0.7×0.5 m² capaz de producir un campo acústico de alta intensidad uniformemente distribuido (145-165 dB) en un ambiente de alta temperatura. Podría considerarse la posibilidad de usar una configuración similar en el carbonatador del Ca-Looping.

Como ya se ha indicado, la competitividad industrial del sonoprocado se ha demostrado en la literatura en aplicaciones de alta temperatura, principalmente relacionadas con los procesos pirometalurgia a gran escala que involucran el arrastre de partículas por flujos rápidos de gas [34] [35], por lo que hay que albergar esperanzas de la utilización con éxito de esta técnica de sonoprocado. Algunas de estos trabajos hacen uso de generadores sónicos de tipo neumático a través del cual se hace pasar una parte del gas para producir una onda de sonido intenso sin la necesidad de un suministro de energía significativo. Uno de los más poderosos generadores de sonido de este tipo actualmente utilizado en estas aplicaciones es el generador de Hartmann, en el que las ondas de choque generadas en el borde de una boquilla por un chorro de gas sobreexpandido resuena con la apertura de un tubo cilíndrico pequeño para producir ondas de sonido de intensidades de hasta alrededor de 150 dB en un rango de frecuencias de 0.5 a 40 kHz [34] [35]. El bajo coste, la extraordinaria robustez y la simplicidad de estos generadores de sonido de tipo neumático refuerza la competitividad del sonoprocado de intensificar los procesos de gas-sólido en reactores de flujo de arrastre [34] [35]. Por tanto, su uso podría ser considerado como una opción viable para probar el sonoprocado y mejorar la eficiencia de la tecnología Ca-Looping en las plantas a gran escala de captura de CO₂ en postcombustión, donde las grandes velocidades de gas pueden ser empleadas como medio para generar sonido a muy bajo coste.

En última instancia, la competitividad industrial del sonoprocado en la tecnología del Ca-Looping dependerá del balance del coste económico. Nuestros experimentos a escala de laboratorio muestran que la eficiencia de utilización de reactivo sólido se puede aumentar de manera efectiva con un consumo de energía relativamente baja (una potencia de aproximadamente 2 W es absorbida en nuestro experimento para un campo acústico de 150 dB). Se debe seguir llevando a cabo más trabajos y experimentos a escala piloto en las condiciones en las que trabajan las aplicaciones de captura de CO₂ a gran escala con el fin de determinar la idoneidad del sonoprocado y para mejorar la eficiencia de la tecnología del Ca-Looping.

5.8 Referencias

- [1] D. Geldart, «Types of gas fluidization,» *Powder Technology*, vol. 7, n° 5, pp. 285--292, 1973.
- [2] R. Chirone, L. Massimilla y S. Russo, «Bubble-free fluidization of a cohesive powder in an acoustic field,» *Chemical Engineering Science*, vol. 48, n° 1, pp. 41--52, 1993.
- [3] A. Ajbar, Y. Bakhbakhi, S. Ali y M. Asif, «Fluidization of nanopowders: Effect of sound vibration and pre-mixing with group A particles,» *Powder technology*, vol. 206, n° 3, pp. 327--337, 2011.
- [4] P. Ammendola, R. Chirone y F. Raganati, «Effect of mixture composition, nanoparticle density and sound intensity on mixing quality of nanopowders,» *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 50, n° 8, pp. 885--891, 2011.
- [5] F. Raganati, N. Arena, P. Ammendola y R. Chirone, «Carbon dioxide adsorption in a sound-assisted fluidized bed of fine powders.,» *21st International conference on fluidized bed combustion, Naples (Italy)*, vol. 2, pp. 445--452, 2012.
- [6] C. Zhu, G. Liu, Q. Yu, R. Pfeffer, R. N. Dave y C. H. Nam, «Sound assisted fluidization of nanoparticle agglomerates,» *Powder Technology*, vol. 141, n° 1, pp. 119--123, 2004.
- [7] N. Riley, «Steady streaming,» *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 33, n° 1, pp. 43--65, 2001.
- [8] A. Gopinath y A. F. Mills, «Convective heat transfer from a sphere due to acoustic streaming,» *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 94, n° 3, pp. 1773--1774, 1993.
- [9] A. Gopinath y D. R. Harder, «An experimental study of heat transfer from a cylinder in low-amplitude zero-mean oscillatory flows,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 43, n° 4, pp. 505--520, 2000.

- [10] S. Yavuzkurt, M. Y. Ha, G. Koopmann y A. W. Scaroni, «A model of the enhancement of coal combustion using high-intensity acoustic fields,» *Journal of Energy Resources Technology*, vol. 113, n° 4, pp. 277--285, 1991.
- [11] L. D. Landau y E. M. Lifshitz, *Course of theoretical physics.*, Elsevier, 2013.
- [12] I. Gonzalez, T. L. Hoffmann y J. A. Gallego, «Precise measurements of particle entrainment in a standing-wave acoustic field between 20 and 3500 Hz,» *Journal of Aerosol Science*, vol. 31, n° 12, pp. 1461--1468, 2000.
- [13] J. Cleckler, S. Elghobashi y F. Liu, «On the motion of inertial particles by sound waves,» *Physics of Fluids*, vol. 24, n° 3, p. 033301, 2012.
- [14] D. Kunii y O. Levenspiel, *Fluidization engineering*, Elsevier, 2013.
- [15] F. Garcia-Labiano, A. Abad, L. F. De Diego, P. Gayan y J. Adanez, «Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations,» *Chemical Engineering Science*, vol. 57, n° 13, pp. 2381--2393, 2002.
- [16] R. Barker, «The reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$,» *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, vol. 23, n° 10, pp. 733--742, 1973.
- [17] G. Grasa, R. Murillo, M. Alonso y J. C. Abanades, «Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction,» *AIChE Journal*, vol. 55, n° 5, pp. 1246--1255, 2009.
- [18] J. C. Abanades, E. J. Anthony, D. Lu, C. Salvador y D. Alvarez, «Capture of CO₂ from combustion gases in a fluidized bed of CaO,» *AIChE Journal*, vol. 50, n° 7, pp. 1614--1622, 2004.
- [19] M. C. Romano, «Modeling the carbonator of a Ca-looping process for CO₂ capture from power plant flue gas,» *Chemical Engineering Science*, vol. 69, n° 1, pp. 257--269, 2012.
- [20] G. S. Grasa, M. Alonso y J. C. Abanades, «Sulfation of CaO particles in a carbonation/calcination loop to capture CO₂,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, n° 5, pp. 1630--1635, 2008.

- [21] J. Blamey, E. J. Anthony, J. Wang y P. S. Fennell, «The Calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, n° 2, pp. 260--279, 2010.
- [22] B. Arias, J. C. Abanades y G. S. Grasa, «An analysis of the effect of carbonation conditions on CaO deactivation curves,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 167, n° 1, pp. 255--261, 2011.
- [23] J. M. Valverde y F. J. Duran-Olivenza, «Acoustic streaming in pulsating flows through porous media,» *RIVISTA DEL NUOVO CIMENTO*, vol. 37, n° 11, pp. 591--619, 2014.
- [24] M. Á. Sánchez Quintanilla, *Prácticas de Tecnología de Medios Granulares*, 2015.
- [25] P. C. Carman, «Fluid flow through granular beds,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 75, pp. S32--S48, 1997.
- [26] K. Rietema, *The dynamics of fine powders*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [27] J. M. Valverde, *Fluidization of Fine Powders: Cohesive versus Dynamical Aggregation*, vol. 18, Particle Technology Series, 2013.
- [28] J. Lighthill, *Waves in fluids*, Cambridge University Press, 2001.
- [29] J. M. Valverde, «Ca-based synthetic materials with enhanced CO₂ capture efficiency,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, n° 3, pp. 447--468, 2013.
- [30] N. Rodriguez, M. Alonso, J. C. Abanades, A. Charitos, C. Hawthorne, G. Scheffknecht, D. Lu y E. J. Anthony, «Comparison of experimental results from three dual fluidized bed test facilities capturing CO₂ with CaO,» *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 393--401, 2011.
- [31] N. Rodriguez, M. Alonso y J. C. Abanades, «Experimental investigation of a circulating fluidized-bed reactor to capture CO₂ with CaO,» *AIChE Journal*, vol. 57, n° 5, pp. 1356--1366, 2011.
- [32] S. Rapagna, P. U. Foscolo y L. G. Gibilaro, «The influence of temperature on the quality of gas fluidization,» *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 20, n° 2, pp. 305--313, 1994.

- [33] J. M. Valverde, P. E. Sanchez-Jimenez y L. A. Perez-Maqueda, «Ca-looping for postcombustion CO₂ capture: A comparative analysis on the performances of dolomite and limestone,» *Applied Energy*, vol. 138, pp. 202--215, 2015.
- [34] S. V. Komarov, S. Nemeth y M. Hirasawa, «Acoustically assisted removal of nitrogen oxide from high temperature flue gas,» *Ultrasonics*, vol. 43, n° 4, pp. 241--246, 2005.
- [35] S. V. Komarov, M. Kuwabara y O. V. Abramov, «High power ultrasonics in pyrometallurgy: current status and recent development,» *ISIJ International*, vol. 45, n° 12, pp. 1765--1782, 2005.
- [36] K. Johnsen, H. J. Ryu, J. R. Grace y C. J. Lim, «Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO₂-acceptor,» *Chemical Engineering Science*, vol. 61, n° 4, pp. 1195--1202, 2006.
- [37] A. Sanchez-Biezma, J. C. Ballesteros, L. Diaz, E. Zarraga, F. J. Alvarez, J. Lopez, B. Arias, G. Grasa y J. C. Abanades, «Postcombustion CO₂ capture with CaO. Status of the technology and next steps towards large scale demonstration,» *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 852--859, 2011.
- [38] S. Yavuzkurt, M. Y. Ha, G. Rethof, G. Koopmann y A. W. Scaroni, «Effect of an acoustic field on the combustion of coal particles in a flat flame burner,» *Journal of Energy Resources Technology*, vol. 113, n° 4, pp. 286--293, 1991.
- [39] J. S. Sabnis y F. A. Lyman, «Effect of oscillating flow on combustion rate of coal particles,» *Combustion and Flame*, vol. 47, pp. 157--172, 1982.
- [40] S. A. Koepke y J. Y. Zhu, «Pyrolysis of black liquor in a high-intensity acoustic field,» *Combustion Science and Technology*, vol. 140, n° 1, pp. 315--331, 1998.
- [41] D. B. Ward y T. D. Abhayapala, «Reproduction of a plane-wave sound field using an array of loudspeakers,» *Speech and Audio Processing, IEEE Transactions on*, vol. 9, n° 6, pp. 697--707, 2001.

- [42] J. Ahrens y S. Spors, «Sound field reproduction using planar and linear arrays of loudspeakers,» *Audio, Speech, and Language Processing, IEEE Transactions on*, vol. 18, n° 8, pp. 2038--2050, 2010.
- [43] J. A. Gallego-Juarez, E. Riera-Franco de Sarabia, G. Rodriguez-Corral, T. L. Hoffman, J. C. Galvez-Moraleda, J. J. Rodriguez-Maroto, F. J. Gomez-Moreno, A. Bahillo-Ruiz, M. Martin-Espigares y M. Acha, «Application of acoustic agglomeration to reduce fine particle emissions from coal combustion plants,» *Environmental Science & Technology*, vol. 33, n° 21, pp. 3843--3849, 1999.

5.9 Lista de figuras

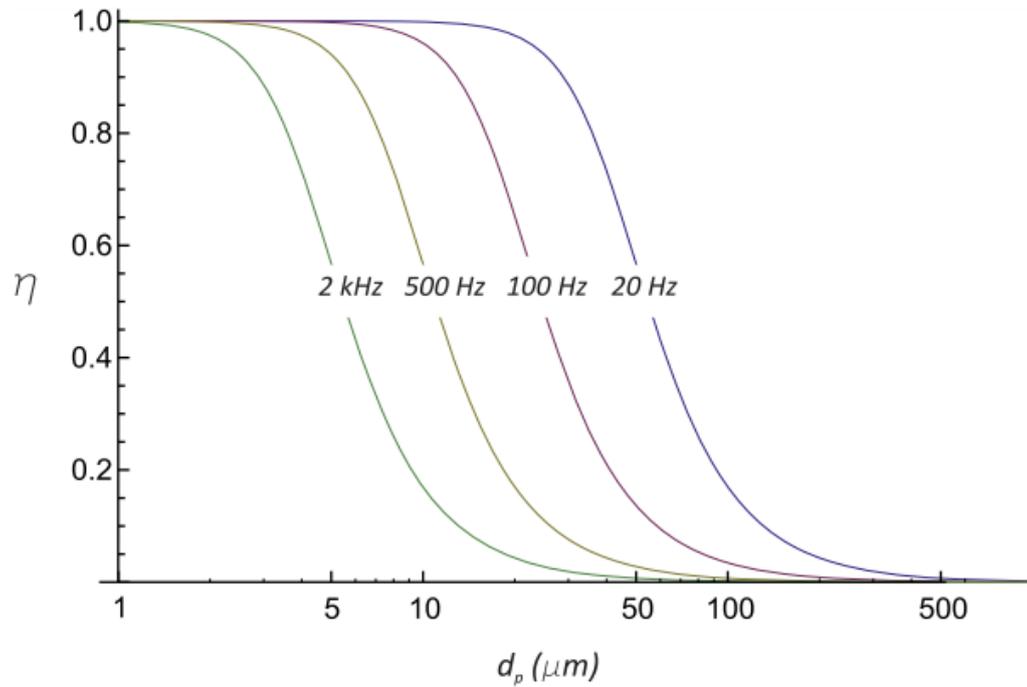


Fig. 5.1: Factor de arrastre de una partícula calculada con la ec. (5.2) frente al tamaño de partícula d_p para diferentes frecuencias de la onda de sonido. La densidad de la partícula es $\rho_p = 3350 \text{ Kg/m}^3$. Suponiendo que el gas es aire a $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$.

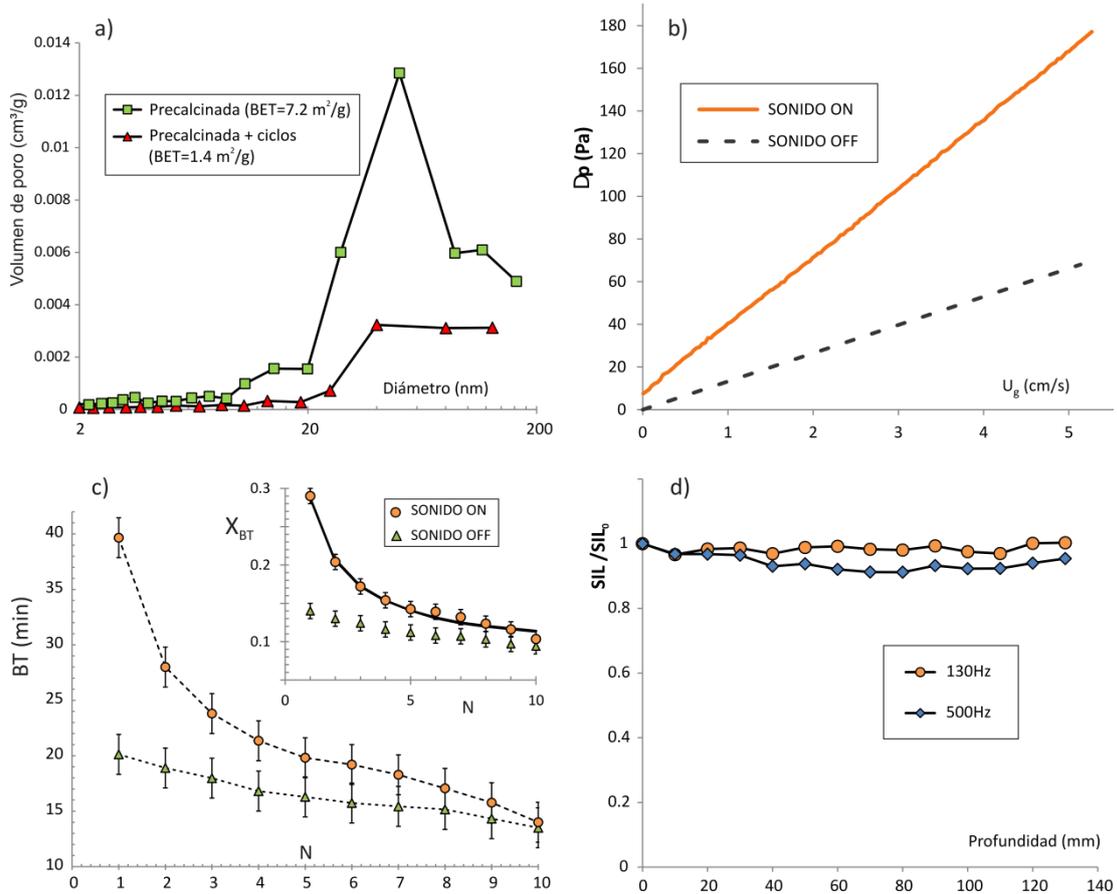


Fig. 5.2: a) Distribución del volumen de poro incremental para la caliza precalcificada y sometida a 10 ciclos. b) Caída de presión de gas a través del lecho de caliza frente a la velocidad de gas U_g sometido a un campo acústico ($SIL = 150$ dB, $f = 130$ Hz). c) Tiempo de ruptura de CO_2 y conversión de CaO en $t = BT$ (figura insertada) frente al número de ciclo sometido a una carbonatación sonoprocesada ($SIL = 150$ dB, $f = 130$ Hz). La línea sólida de la figura insertada es el mejor ajuste según la ec. (5.4). d) Relación entre el nivel de intensidad de sonido (SIL) medido en función de la profundidad z respecto a SIL_0 ($z = 0$) en un lecho compactado de caliza ($U_g = 0$).

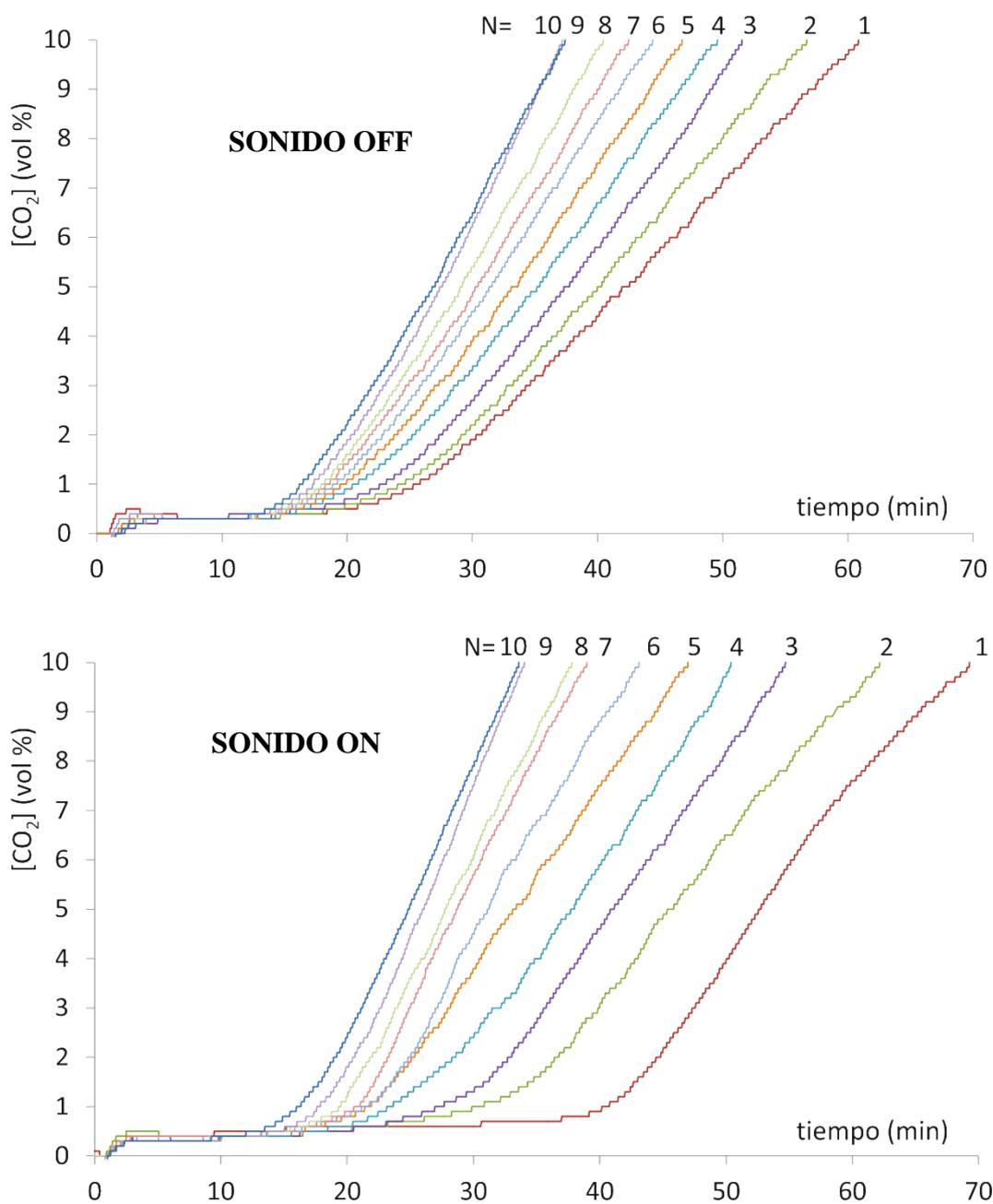


Fig. 5.3: Curvas de ruptura de CO₂ (% en volumen) medidas en el gas efluente de lechos de caliza precalcificada durante la etapa de carbonatación. El número ciclo N (indicado) de carbonatación/calcinación se incrementa. (a) Experimento en condiciones normales sin sonido (arriba). (b) Experimento con carbonatación sonoprocada (150 dB, 130 Hz) (abajo).

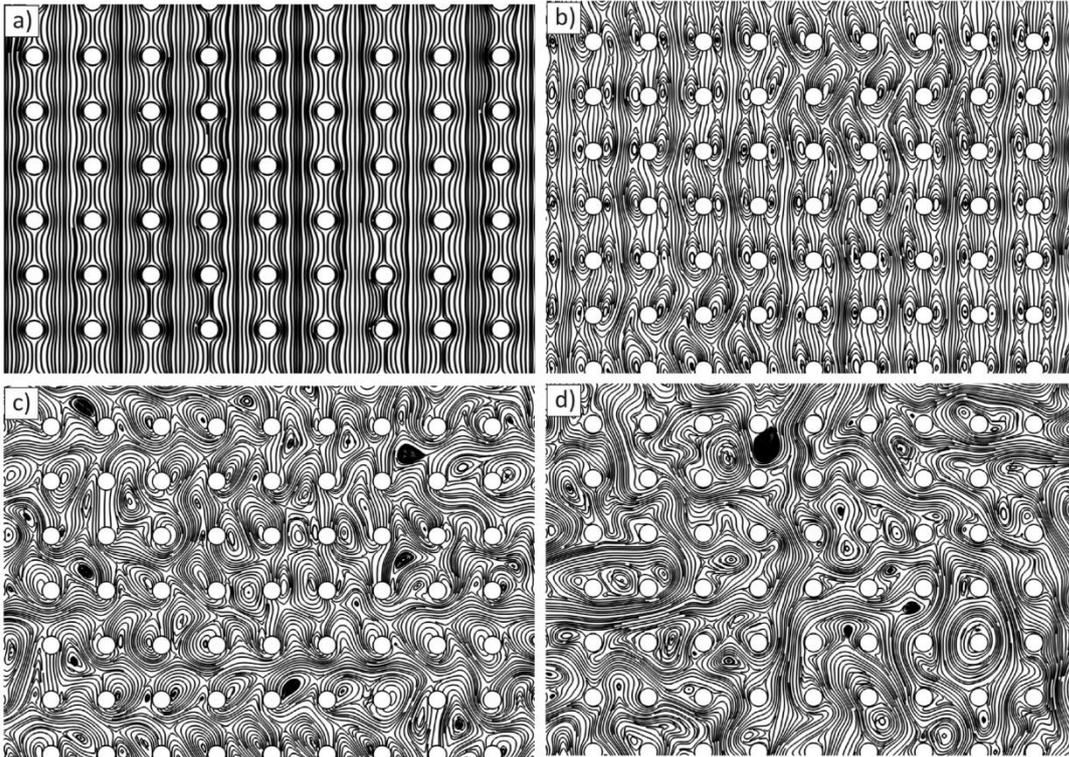


Fig. 5.4: Simulación numérica de la evolución de las líneas de flujo derivadas de un flujo de gas que atraviesa una matriz 2D de partículas (aire con $U_g = 1$ m/s a 650°C) que tiene impuesta una oscilación vertical senoidal ($u(t) = u_0 \cos(\omega t)$, $f = 100$ Hz, $u_0 = 5.2$ m/s). El problema sería equivalente a una matriz estática sometida a una onda de sonido de intensidad $SIL \approx 155$ dB. A) $t = 0$ s. b) $t = 0.0025$ s. c) $t = 0.0032$ s. d) $t = 0.005$ s. Figura tomada de [23].

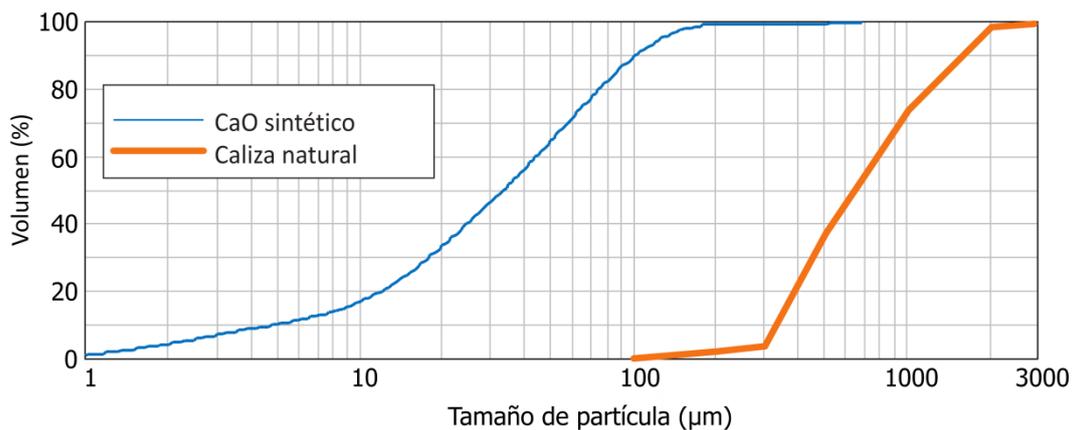


Fig. 5.5: Distribución de tamaño de partícula acumulativa de polvo de CaO sintético (medido por difracción laser de una muestra dispersa en 2-propanol usando el aparato Mastersizer 2000, Malvern Instruments) y caliza natural (medida por análisis de tamizado) usada en nuestro estudio.

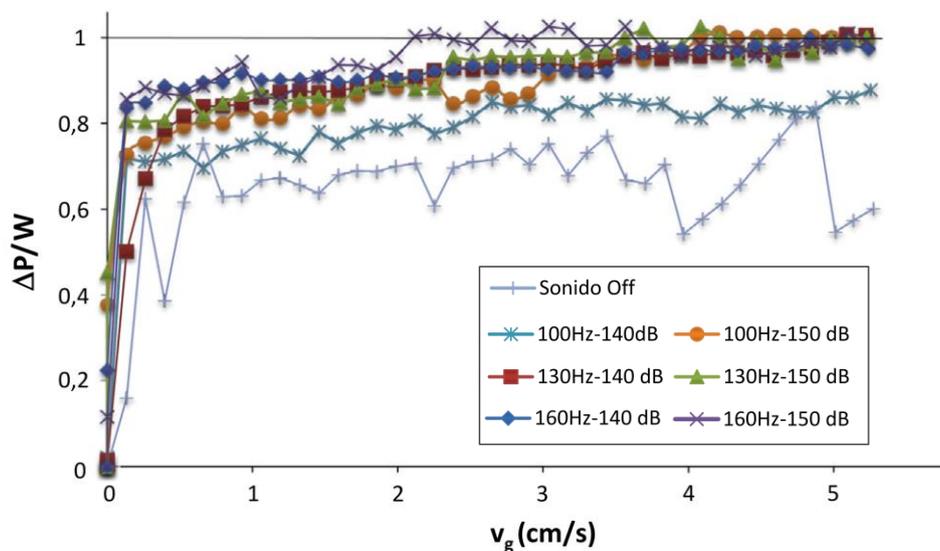


Fig. 5.6: Presión diferencial del gas entre la base de un lecho de CaO sintético y la presión atmosférica (hecha adimensional con el peso por unidad de área $W = 513$ Pa) frente a la velocidad del gas sometida a campos acústicos aplicados con diferentes intensidades y frecuencias (se indica).

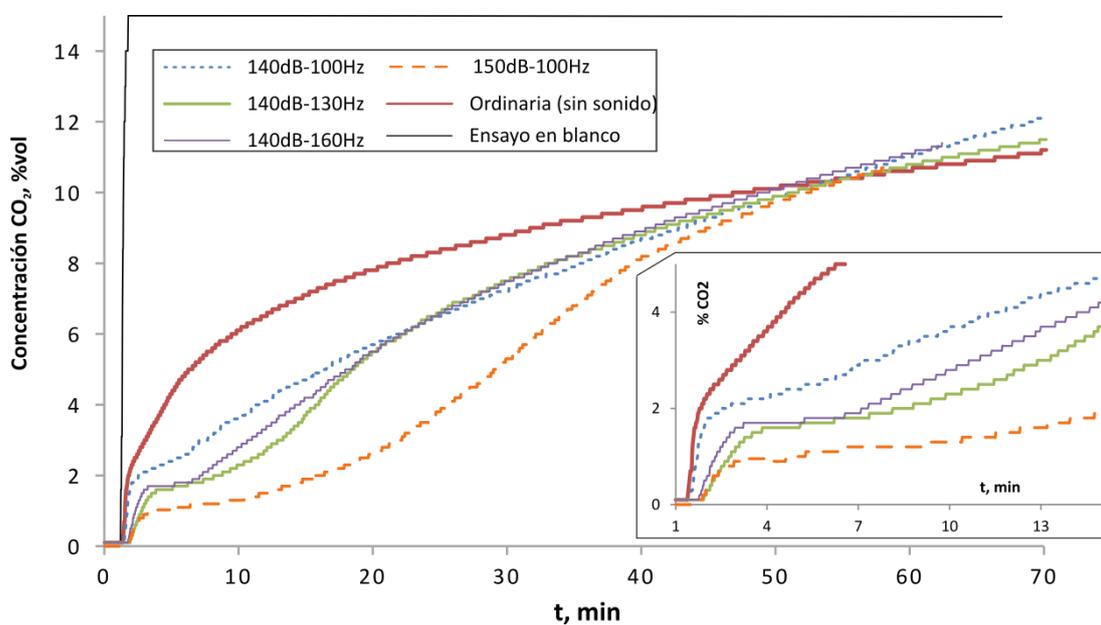


Fig. 5.7: %CO₂ en volumen en el gas efluente de lechos fluidizados de CaO sintético durante la carbonatación ($U_g = 2$ cm/s, $T = 650$ °C, 15% CO₂ en volumen) con un campo acústico aplicado a diferentes frecuencias y con diferentes intensidades (indicado). También se muestran los resultados del test en blanco (celda sin muestra). El recuadro es un zoom de los primeros minutos de carbonatación.

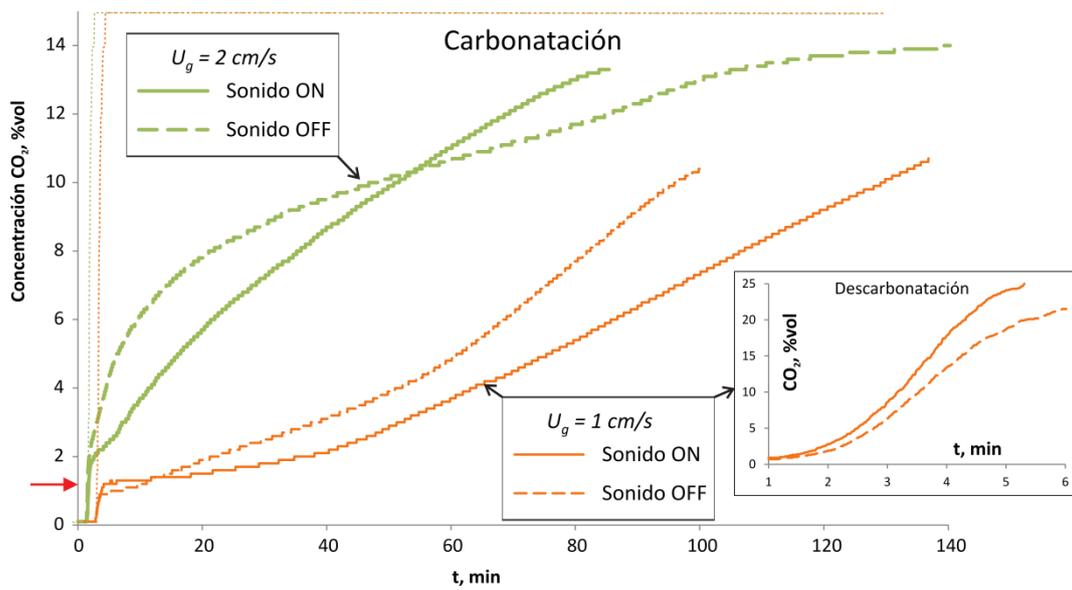


Fig. 5.8: %CO₂ en volumen en el gas efluente de un lecho fluidizado de CaO sintético ($U_g = 2 \text{ cm/s}$ y 1 cm/s como se indica en la figura, $T = 650 \text{ °C}$, 15% CO₂ en volumen) medido durante la carbonatación con un campo acústico aplicado (140 dB, 100Hz). La línea de trazos corresponde con los tests en blanco (sin muestra). La flecha horizontal en el eje vertical indica el %CO₂ en volumen para que la reacción de carbonatación esté en el equilibrio según la ec. (1.2), a presión atmosférica y $T = 650 \text{ °C}$. El recuadro muestra las curvas de ruptura de CO₂ medidas durante los primeros minutos de la etapa de calcinación ($U_g = 1 \text{ cm/s}$) llevada a cabo inmediatamente después de la carbonatación.

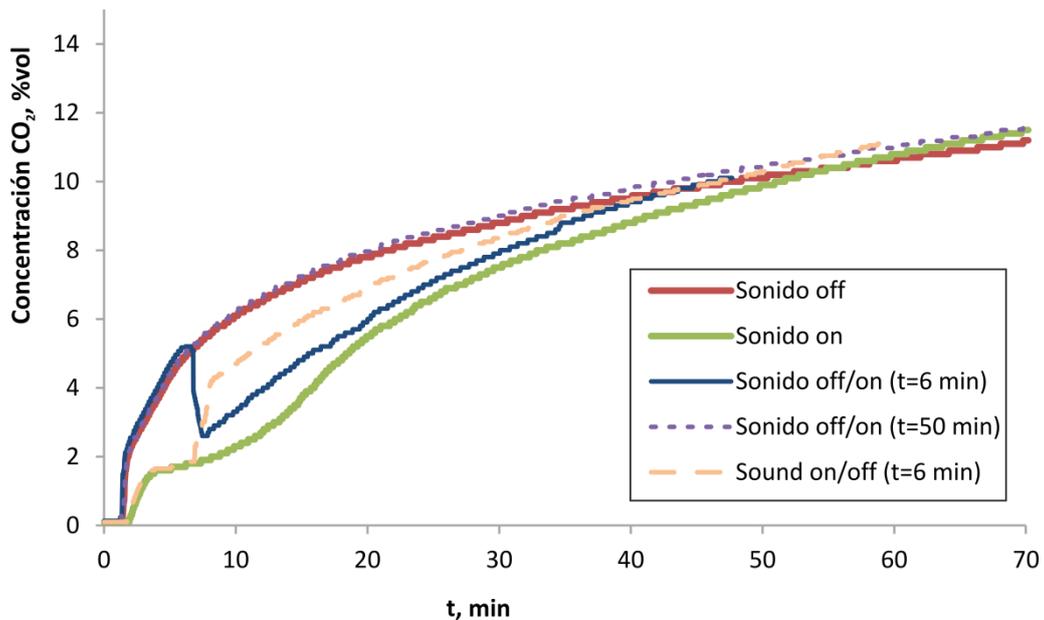


Fig. 5.9: %CO₂ en volumen medido en el gas efluente de un lecho fluidizado de CaO sintético durante la carbonatación ($U_g = 2 \text{ cm/s}$, $T = 650 \text{ °C}$, 15% CO₂ en volumen) sometido a un campo acústico que primero se aplica y luego se apaga (y viceversa) (140 dB, 130 Hz) durante la etapa de carbonatación.

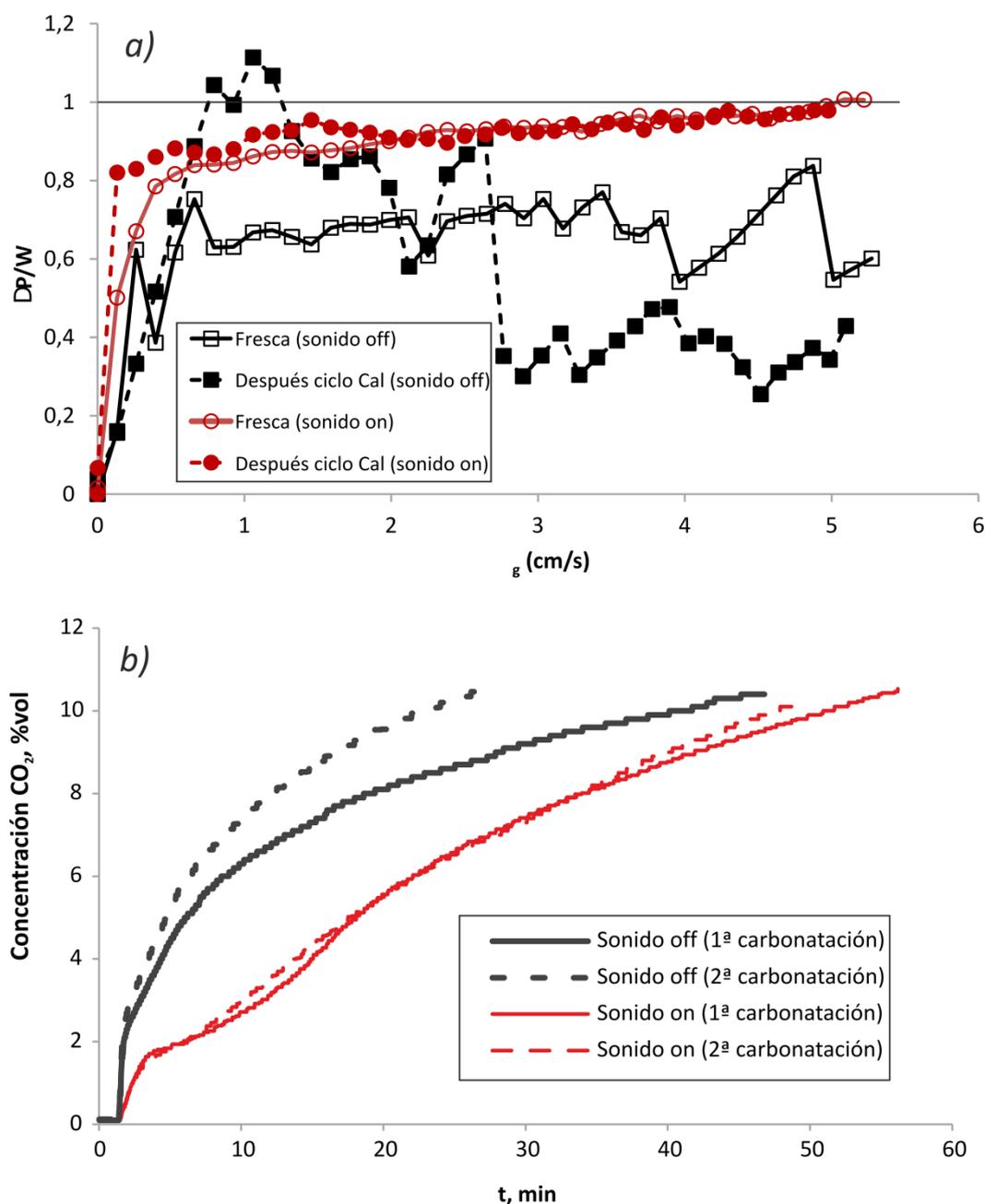


Fig. 5.10: a) Presión diferencial del gas entre la base del lecho y la presión atmosférica (hecha adimensional con el peso del material por unidad de área $W = 513$ Pa) frente a la velocidad del gas de entrada para el CaO sintético (tal como se recibe) y para el CaO después de estar sometido a un ciclo de calcinación/carbonatación ($U_g = 2$ cm/s; $T = 650$ °C, 15% CO_2 en volumen para la carbonatación y $T = 900$ °C para la calcinación en aire). Se muestran los resultados para los experimentos realizados en ausencia de campo acústico y con campo acústico aplicado (140 dB, 130 Hz). b) Curvas de ruptura de CO_2 obtenidas durante las etapas de 2 ciclos de calcinación/carbonatación llevados a cabo sucesivamente en ausencia de campo acústico y sonoprocados (140dB, 130 Hz).

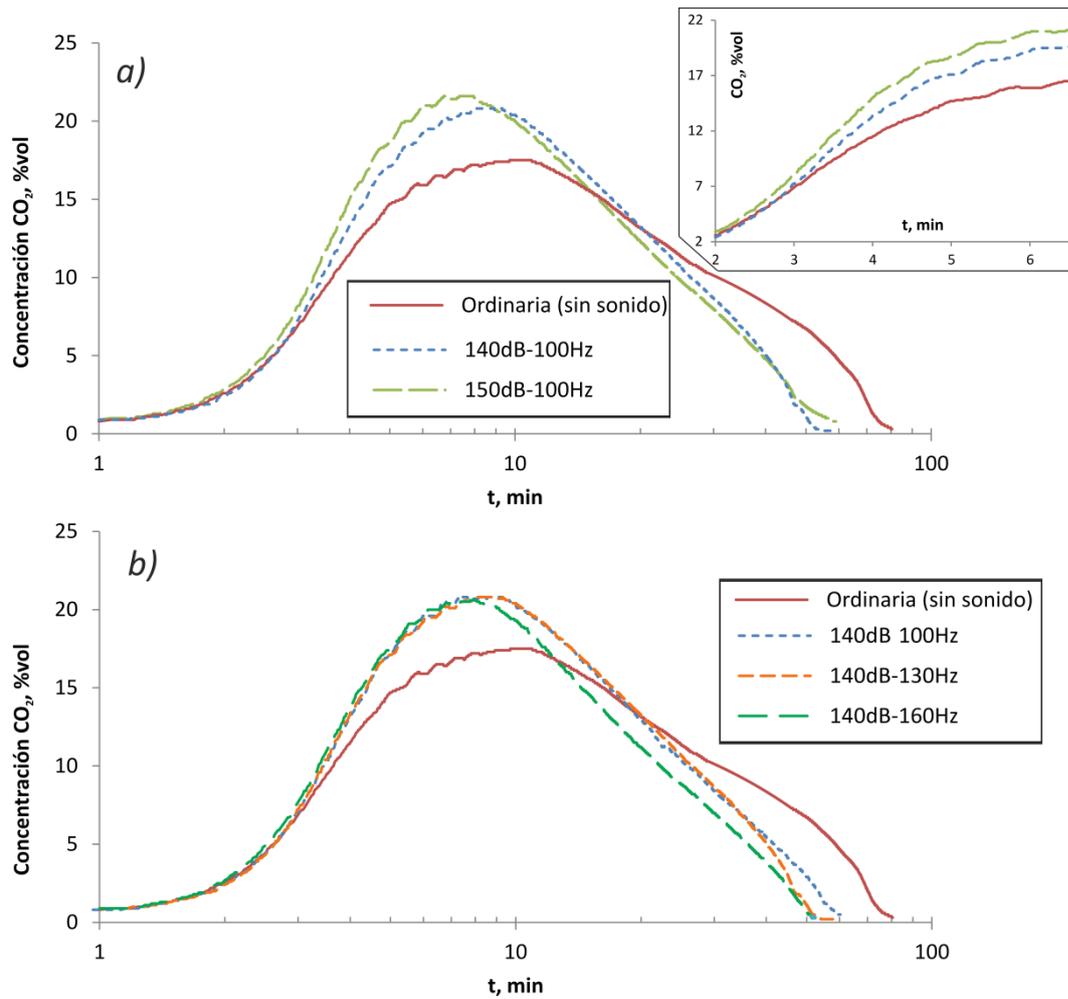


Fig. 5.11: a) %CO₂ en volumen en el gas efluente de un lecho fluidizado ($U_g = 2$ cm/s) medido durante la calcinación de CaO sintético carbonatado ($U_g = 2$ cm/s, $T = 900^\circ\text{C}$ en aire) sometido a un campo acústico aplicado con diferentes intensidades ($f = 100$ Hz). El recuadro es un zoom de los primeros minutos de la calcinación. En b) se muestran las curvas de la evolución del CO₂ obtenidas para distintas frecuencias ($SIL = 140$ dB)

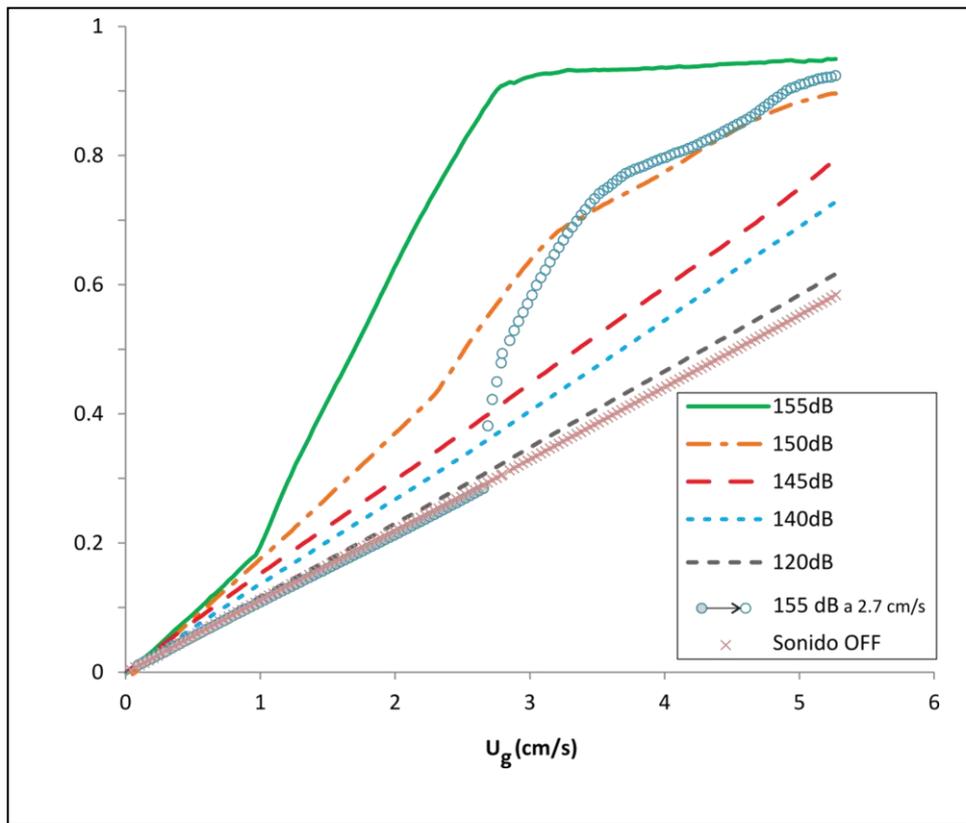


Fig. 5.12: Presión diferencial de gas entre la base del lecho y la presión ambiental (hecha adimensional con el peso del material por unidad de área $W = 710$ Pa) frente a la velocidad de gas sometida a la aplicación de un campo acústico de diferentes intensidades (Valores *SIL* indicados, $f = 130$ Hz) para caliza natural (tamizada con un rango entre 425—710 μm). En uno de los experimentos el sonido se aplicó cuando la velocidad del gas alcanzó el valor de 2.7 cm/s como se indica.

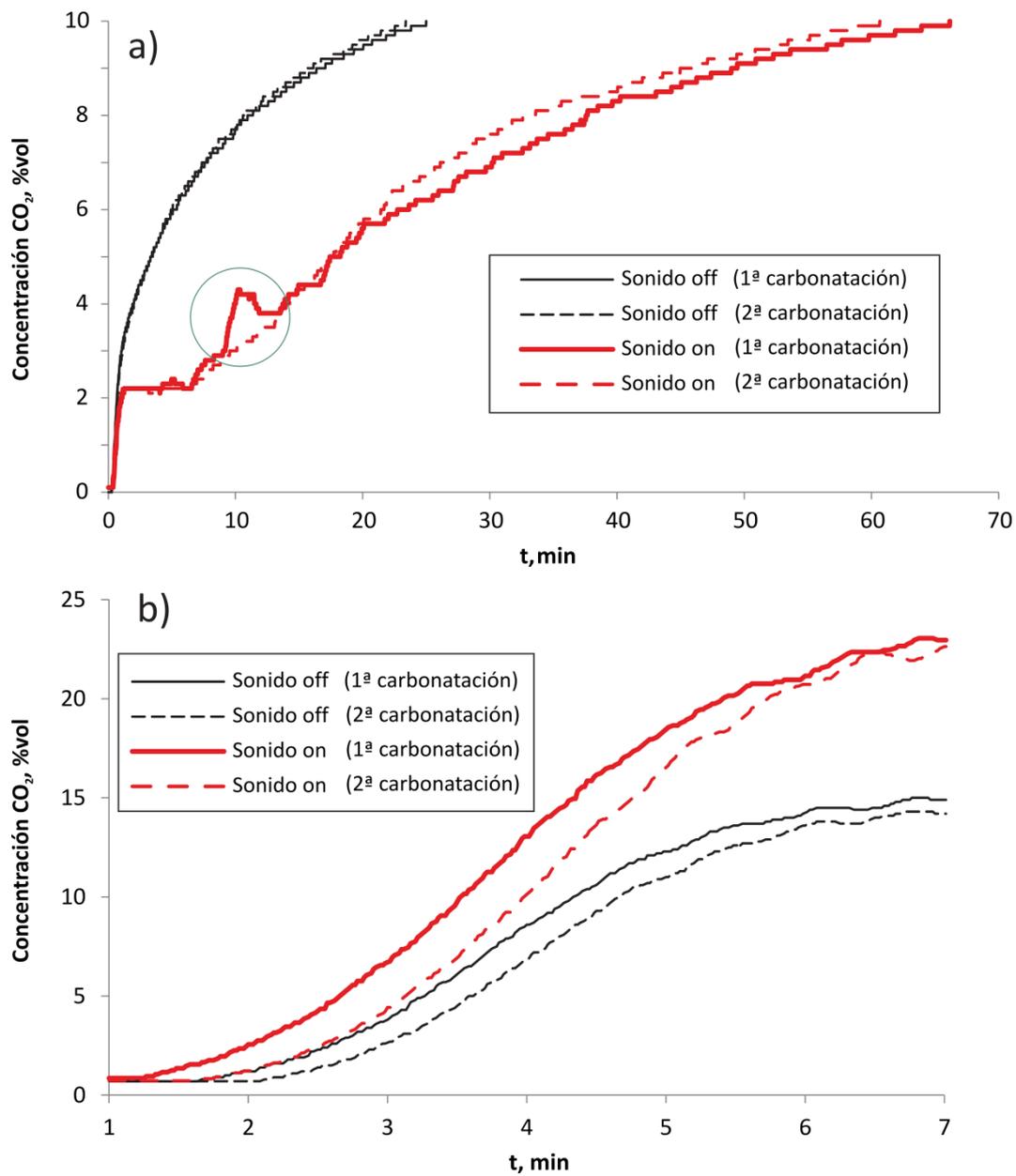


Fig. 5.13: a) Curvas de ruptura de CO₂ medidas durante la etapa de carbonatación de 2 ciclos consecutivos de calcinación/carbonatación llevados a cabo en ausencia de campos acústicos y con un campo acústico aplicado (155 dB, 130 Hz) para CaO derivado de piedra caliza natural ($U_g = 2$ cm/s, $T = 650$ °C, 15% CO₂ en volumen). El círculo destaca un periodo de tiempo en el que la intensidad de sonido disminuyó. b) Curvas de ruptura de CO₂ medidas durante los primeros minutos de las etapas de calcinación ($T = 900$ °C en aire) siguiendo 1ª y 2ª carbonatación.

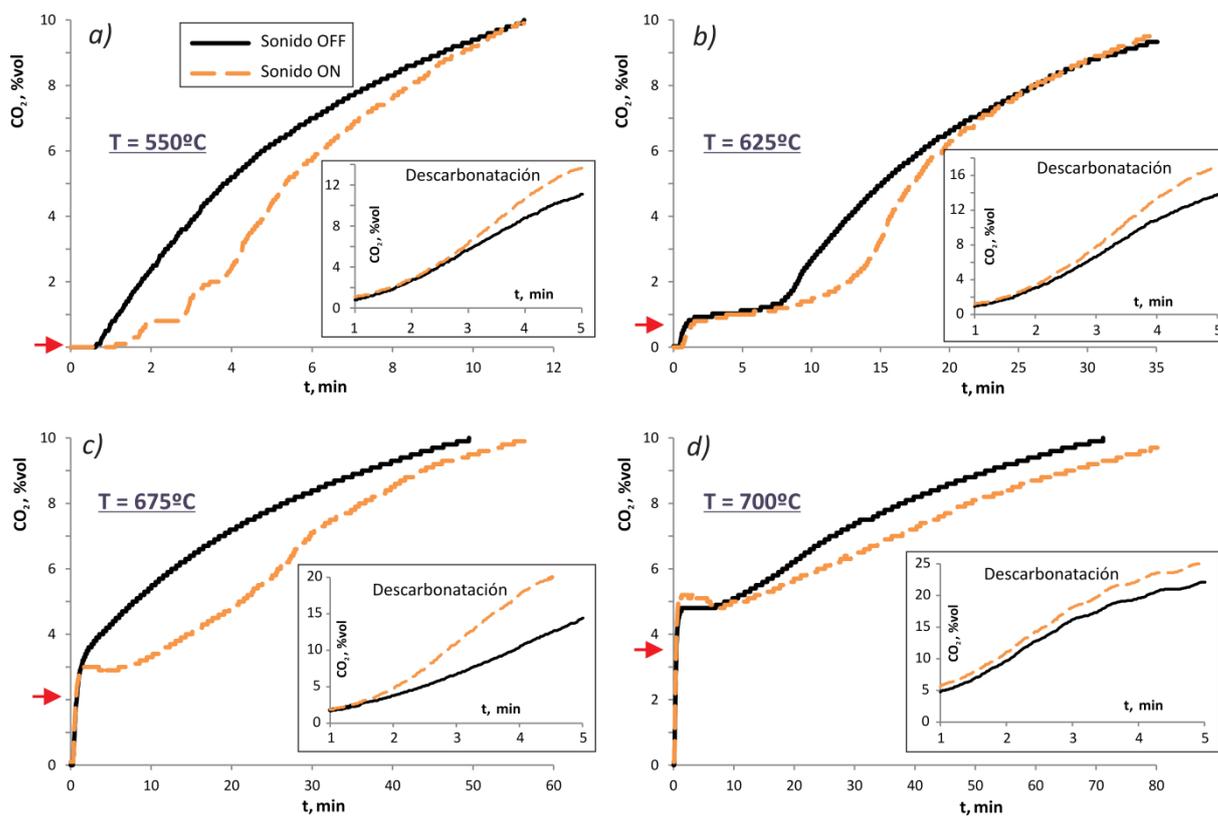


Fig. 5.14: Curvas de ruptura medidas durante la etapa de carbonatación en ausencia de un campo acústico y con el campo acústico aplicado (155 dB, 130 Hz) de un CaO derivado de piedra caliza natural ($U_g = 2$ cm/s, 15% de CO₂ en volumen, temperaturas de carbonatación 550 °C, 625 °C, 675 °C y 700 °C de a) a d). La flecha horizontal en el eje vertical indica el %CO₂ en volumen para que la reacción de carbonatación esté en equilibrio para cada temperatura a presión atmosférica (ec. (1.2)). Los recuadros muestran las curvas de ruptura de CO₂ medidas durante los primeros minutos de la etapa de calcinación ($T = 900$ °C en aire) llevada a cabo inmediatamente después de la carbonatación.

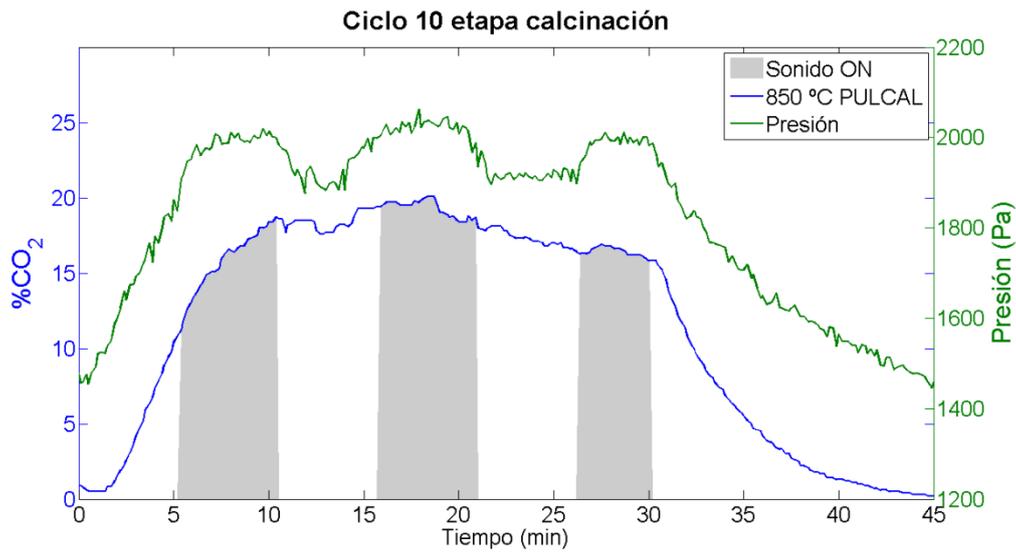


Fig. 5.15: Aumento de la caída de presión del gas a través del reactor debido al sonido. Etapa de calcinación de 30 minutos correspondiente al ciclo 10 del experimento PULCAL con caliza. A partir del minuto 30 la presión disminuye porque disminuye la temperatura.

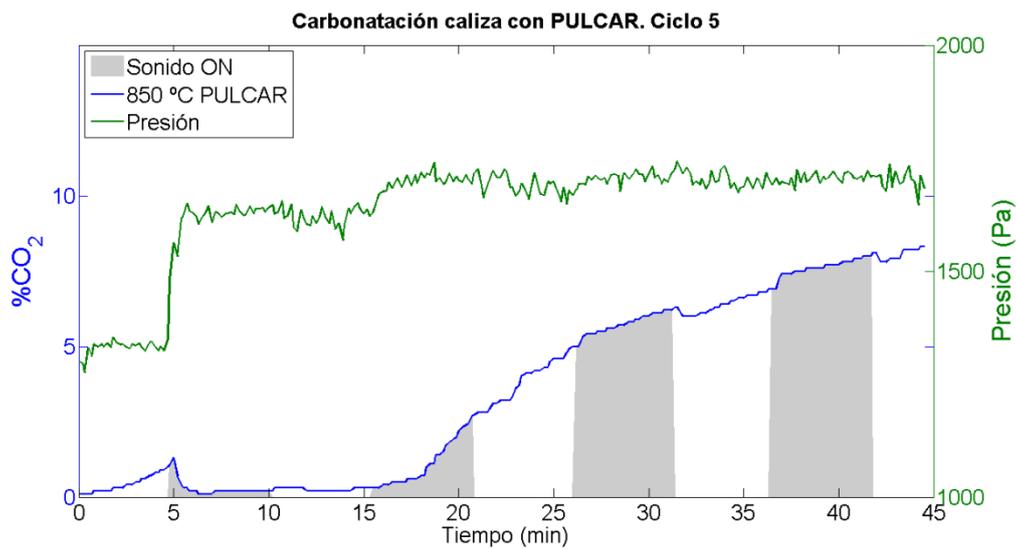


Fig. 5.16: Rotura de un canal con el primer pulso de sonido en la etapa de carbonatación inferida del aumento brusco de la caída de presión.

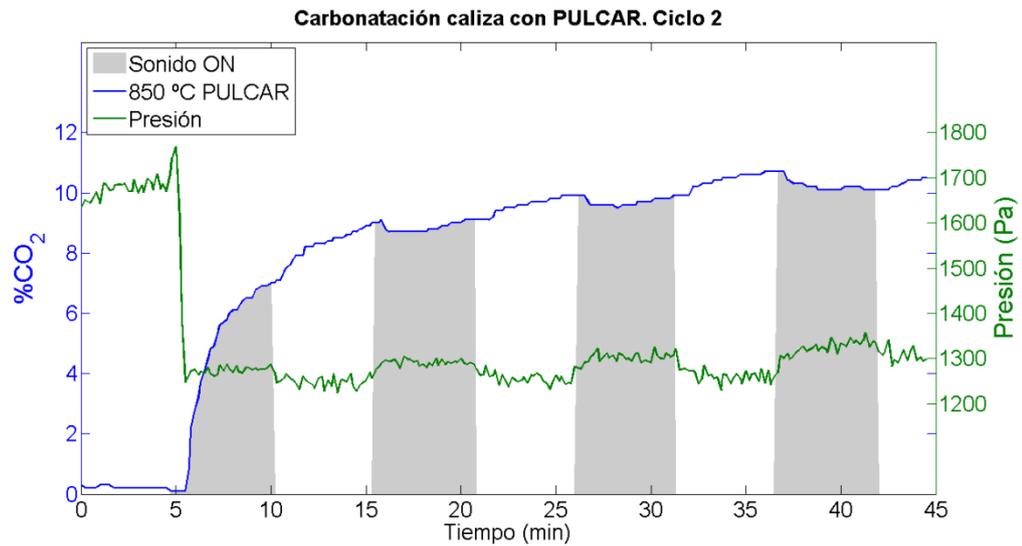


Fig. 5.17: Apertura de un canal estable durante toda la etapa de carbonatación de la caliza con sonido pulsado inferida de la disminución brusca de la caída de presión

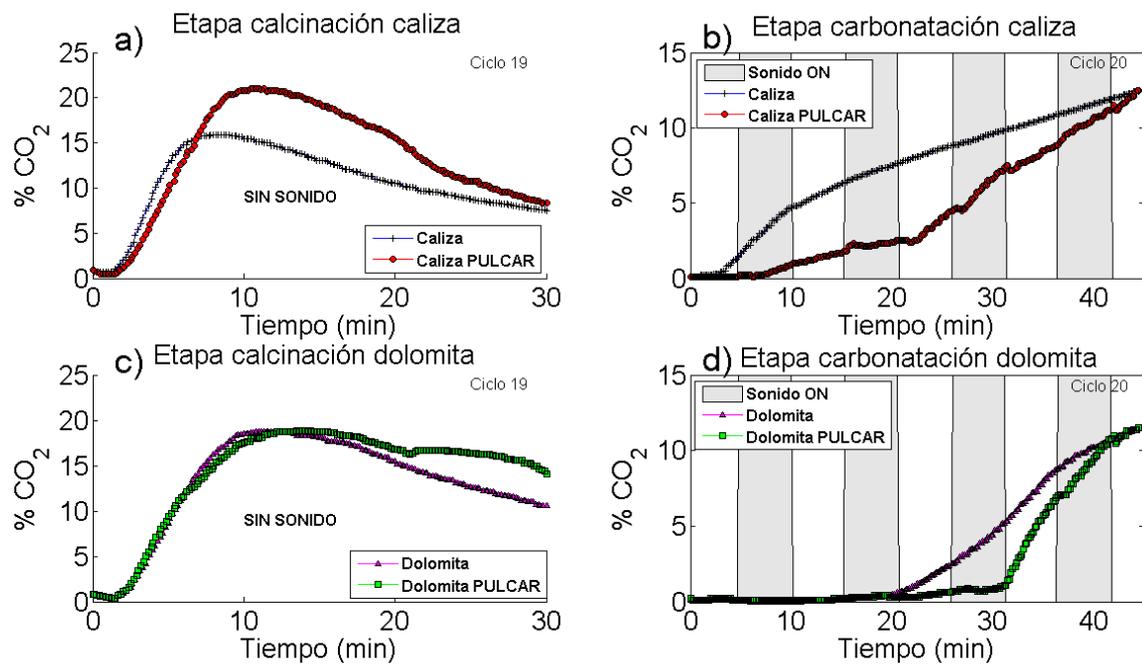


Fig. 5.18: Modos de operación PULCAR y sin sonido para etapas de calcinación y carbonatación consecutivas realizados tanto con caliza como con dolomita.

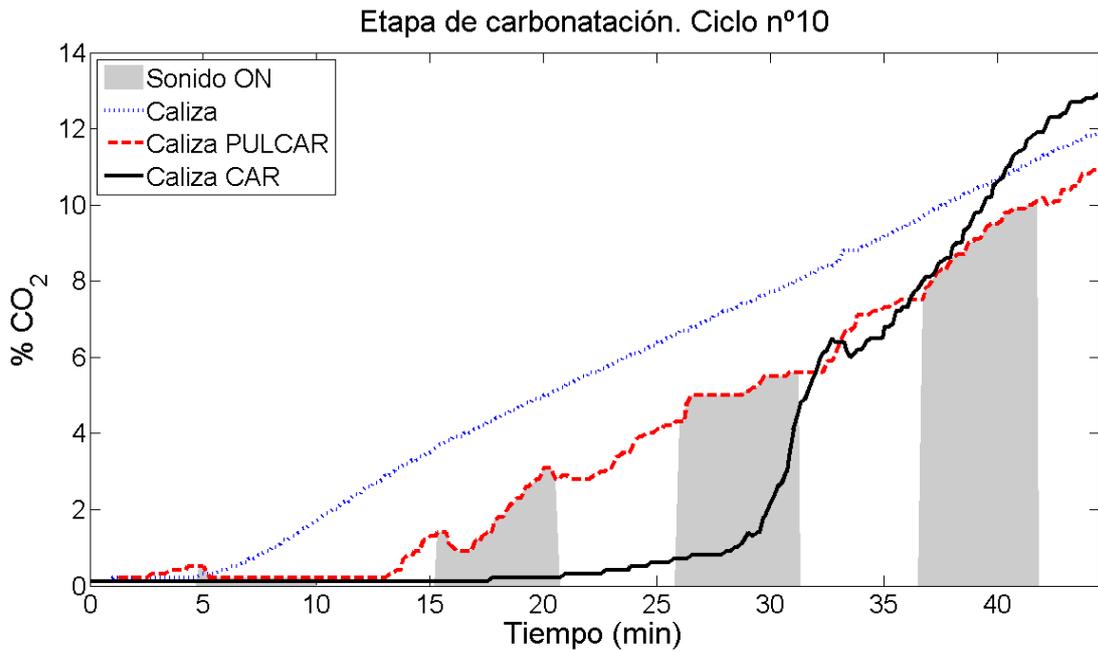


Fig. 5.19: Comparación de las etapas de carbonatación (ciclo 10) para los experimentos sin sonido, con sonido pulsado en la carbonatación (PULCAR) y sonido continuo durante la carbonatación (CAR).

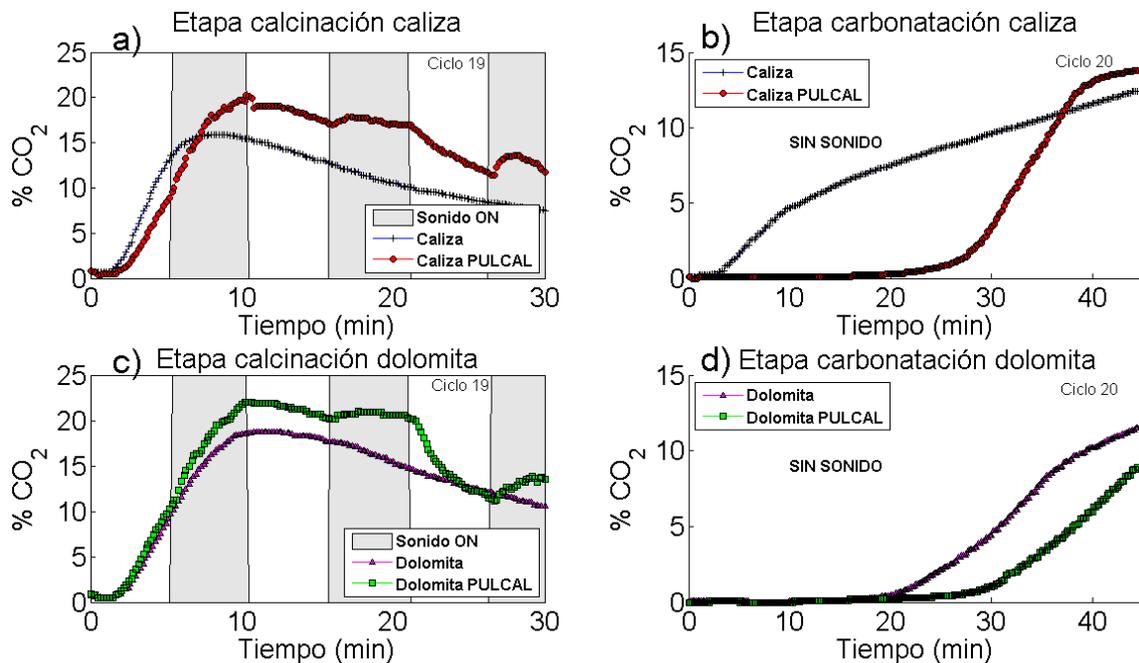


Fig. 5.20: Modos de operación PULCAL y sin sonido para las etapas de calcinación y carbonatación consecutivas realizados tanto con caliza como con dolomita.

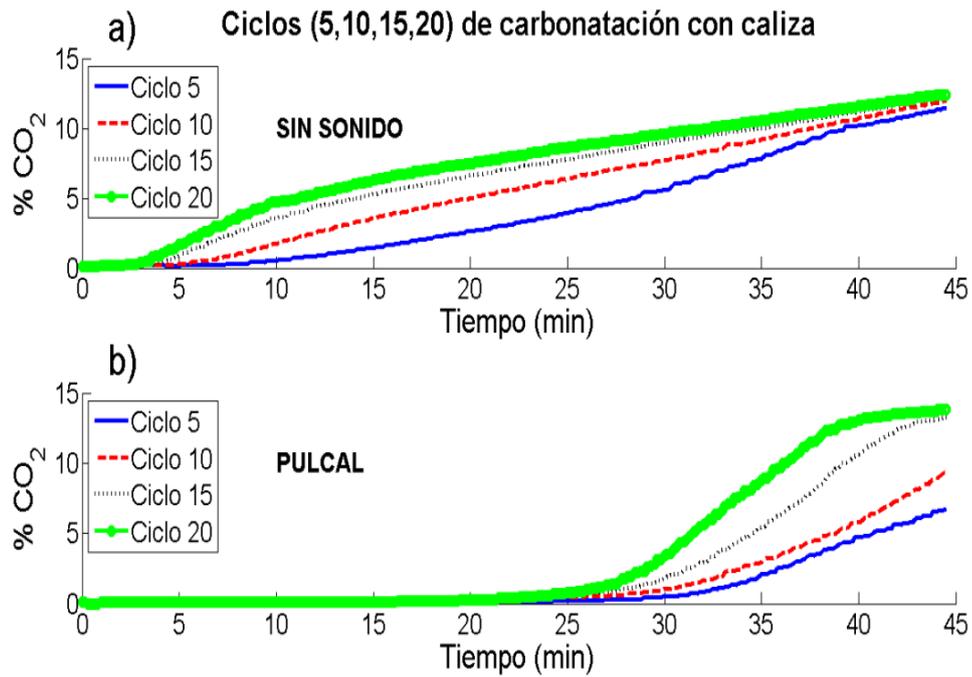


Fig. 5.21: Curvas de ruptura de CO_2 para varios ciclos de carbonatación en experimentos con modos de operación sin sonido (arriba) y PULCAL (debajo) para CaO derivado de caliza natural.

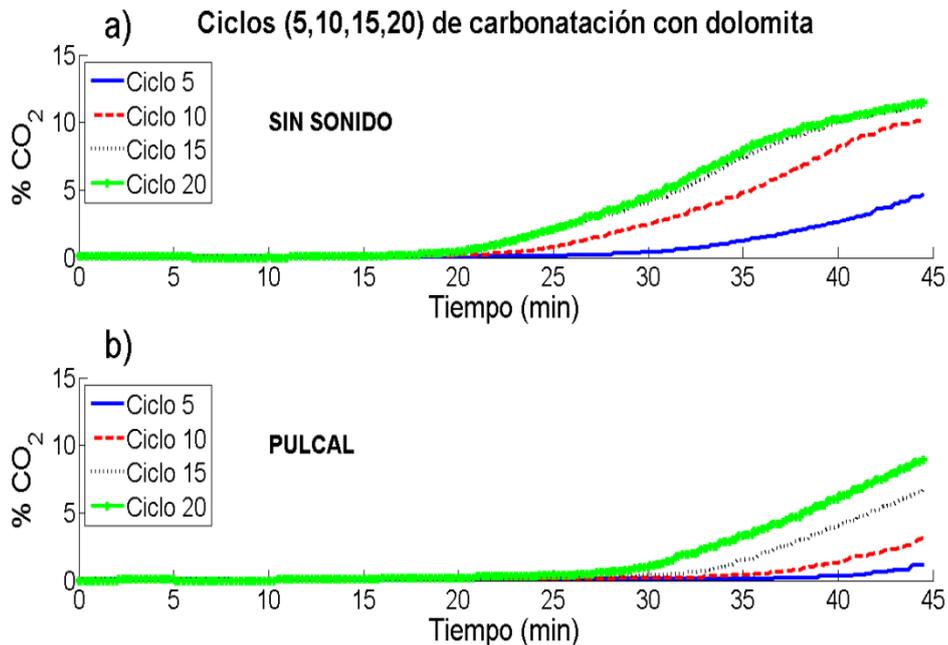


Fig. 5.22: Curvas de ruptura de CO_2 para varios ciclos de carbonatación en experimentos con modos de operación sin sonido (arriba) y PULCAL (debajo) para CaO derivado de dolomita.

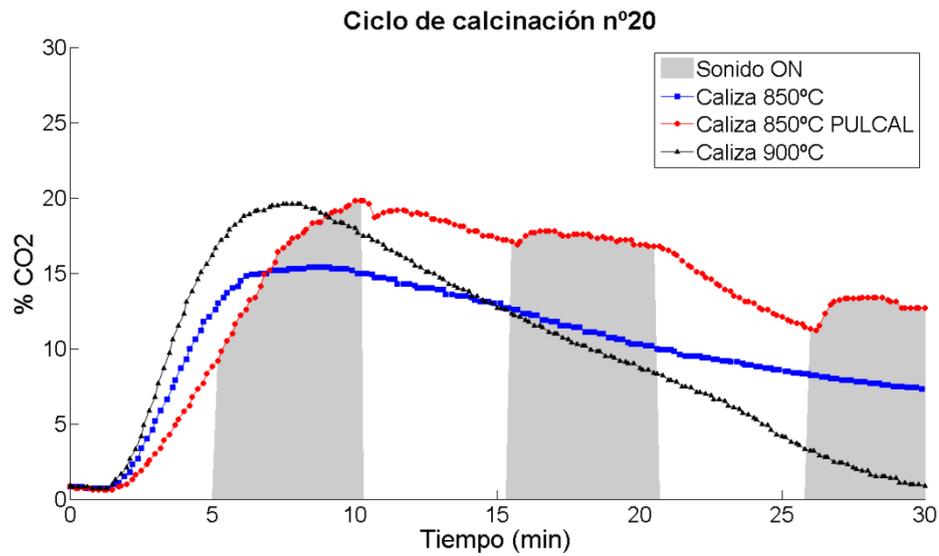


Fig. 5.23: Evolución del %CO₂ en volumen en el gas efluente durante la calcinación del ciclo 20 para experimentos con caliza realizados sin sonido calcinando a dos temperaturas diferentes (850 y 900 °C) y uno con realizado con sonido PULCAL a 850 °C.

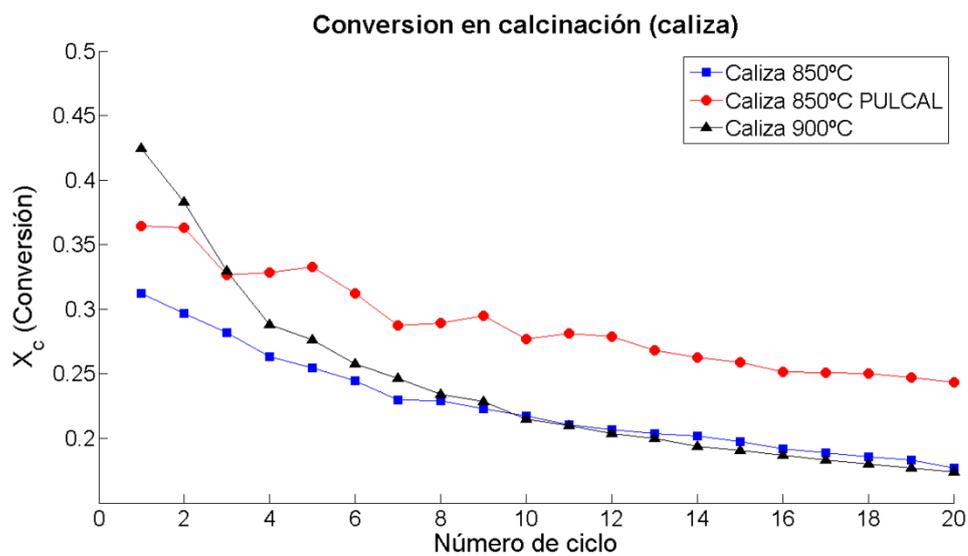


Fig. 5.24: Conversión en la etapa de calcinación para experimentos con caliza en las condiciones de la Fig. 5.23.

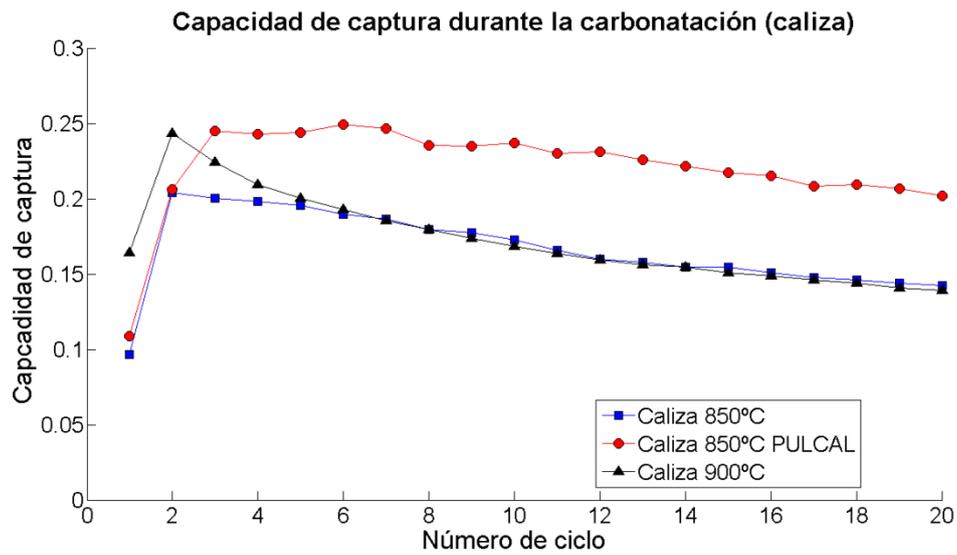


Fig. 5.25: Capacidad de captura para experimentos con caliza en las condiciones de la Fig. 5.23.

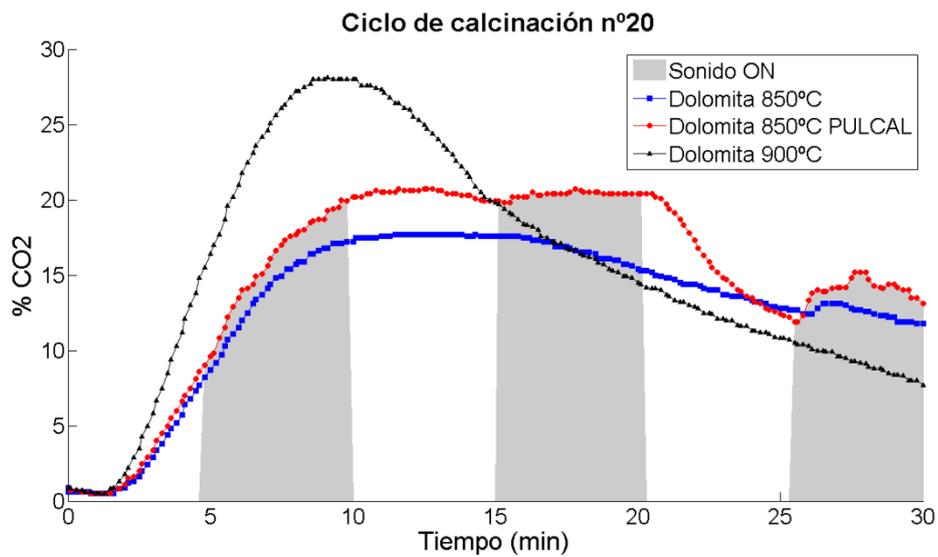


Fig. 5.26: Evolución del %CO₂ en volumen en el gas efluente durante la calcinación del ciclo 20 para experimentos con dolomita realizados sin sonido calcinando a dos temperaturas diferentes (850 y 900 °C) y uno con realizado con sonido PULCAL a 850 °C.

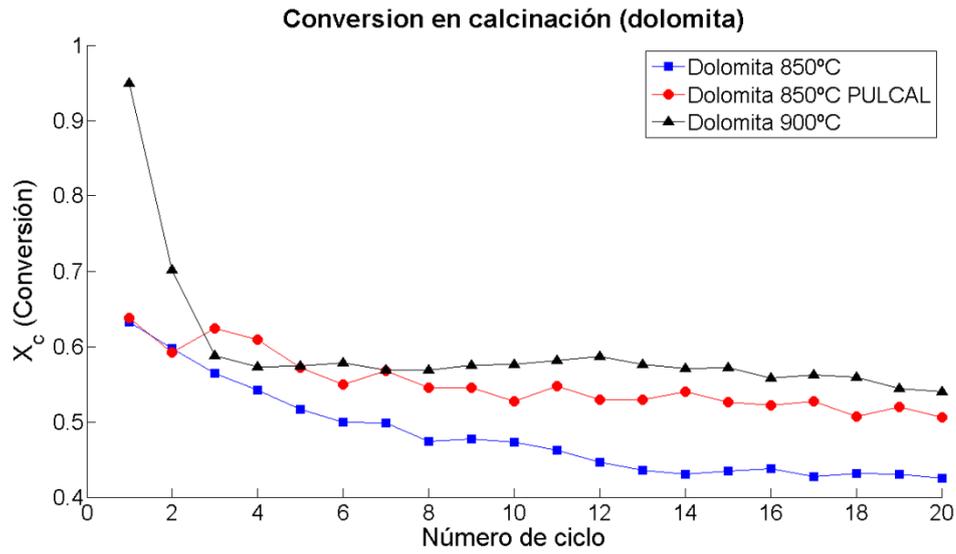


Fig. 5.27: Conversión en la calcinación para experimentos con dolomita en las condiciones de la Fig. 5.26.

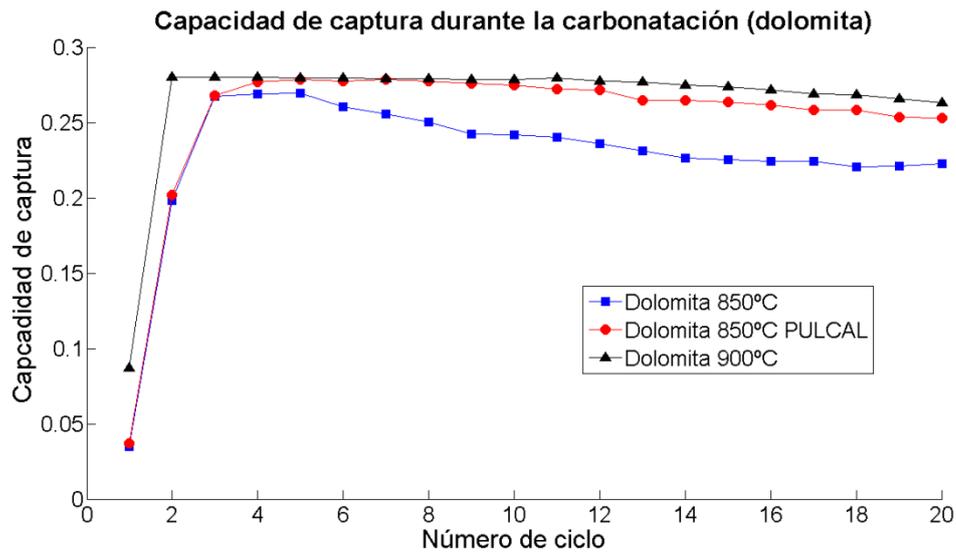


Fig. 5.28: Capacidad de captura para experimentos con dolomita en las condiciones de la Fig. 5.26.

Conclusiones

6.1 Conclusiones

- Los resultados obtenidos en este trabajo y la revisión de la literatura llevada a cabo nos permiten ser optimistas en cuanto a la aplicabilidad del proceso Ca-Looping como técnica de captura de CO₂.
- También pensamos que en un futuro próximo se va a mejorar la eficiencia y la rentabilidad del proceso de cara a implementarlo en la industria, donde uno de los métodos que podría contribuir a aumentar su competitividad es la aplicación de ondas acústicas de alta intensidad, que mejoran la eficiencia de captura con un costo presumiblemente bajo.

Capítulo 2 – Dispositivo experimental

- Merece la pena invertir el tiempo necesario en la construcción de un dispositivo experimental robusto, automatizado y fiable para evitar errores humanos y realizar experimentos en condiciones controladas.

Capítulo 3 – Efecto del mezclado del sorbente con un aditivo basado en SiO₂

- Para los experimentos de ciclos de carbonatación-descarbonatación se comprobó que no hay una conversión total durante los tiempos de ciclo programados, con lo que no podemos obtener la información necesaria para analizar la estabilidad térmica cuando la muestra es sometida a sucesivos ciclos. Se ha concluido que se debe asegurar la conversión total de CaCO₃ a

CaO al principio de cada ciclo para poder estudiar la regenerabilidad de la muestra.

- En los experimentos de un ciclo completo se pone de manifiesto que la capacidad de captura aumenta si añadimos el aditivo al material en un asiento estático y en un rango intermedio de flujos en torno a $500\text{cm}^3/\text{min}$ (velocidad del gas de 0.52cm/s). Nuestro siguiente paso será hacer más ensayos en ese rango de flujos, bien usando más masa del mismo material para dificultar la formación de canales o bien usando un material con menor tamaño de partícula de modo que alcance el estado de fluidización. De esta forma estudiaremos el comportamiento del material en un estado de lecho fluido mientras que en este trabajo se ha hecho en lecho fijo.
- El efecto de la masa y de la interacción entre el gas y la muestra se pone de manifiesto en la diferencia en la capacidad de captura entre los resultados de termogravimetría (TGA) y los obtenidos en este trabajo (para flujos mayores a $100\text{cm}^3/\text{min}$), siendo ésta mucho menor en el último caso debido a la poca eficacia de la transferencia de masa y calor en reactores de lecho fluidizado.
- Como ya hemos comentado, en un experimento TGA típico se usa un flujo de gas de $100\text{cm}^3/\text{min}$ y 5 minutos de fase de carbonatación, obteniéndose una capacidad de captura inicial $X \approx 0.5$. En nuestro experimento con ese mismo flujo, obtenemos un X_{t_5} similar (capacidad de captura pasados 5 minutos en la fase de carbonatación). Esto nos indica que nuestro dispositivo experimental, puesto a punto, da lugar a resultados comparables en condiciones similares (mismo flujo). Por tanto, será adecuado a la hora de estudiar efectos de transferencia de masa y calor a flujos más altos.
- Debemos usar una cantidad mayor de muestra para evitar, en la medida de lo posible, la formación de canales estables a flujos elevados. También es aconsejable precalentar el gas de entrada para que la muestra alcance la temperatura requerida en un periodo más corto.

- Atendiendo a las imágenes SEM y a las muestras obtenidas al añadir el aditivo al sorbente, se deriva que el 15% de nano-sílice es una cantidad superior a la necesaria para formar una monocapa. Teóricamente sería suficiente con el 0.3%. Habría que hacer un estudio de la cantidad óptima para nuestro tamaño de partícula.
- Debemos mejorar el tiempo de adquisición de datos de nuestro dispositivo experimental para poder medir con precisión los tiempos de aparición de CO₂ en el gas efluente a una concentración por encima de la concentración en equilibrio (“tiempo de ruptura”).

Capítulo 4 – Efecto de la presencia de H₂O y SO₂ durante la calcinación - carbonatación

- Los resultados obtenidos sugieren que en experimentos realizados en este tipo de reactores se debería usar muestras con mayor masa para aumentar el tiempo de residencia del CO₂ en contacto con en el sorbente. Ello permitiría observar con claridad los tiempos de ruptura.
- Debería evitarse la aparición de canales puesto que no se pueden controlar, los experimentos dejan de ser reproducibles y se trabaja en la fase de captura lenta controlada por difusión.
- Automatizar el experimento es crucial para evitar errores humanos y para que se puedan hacer todos los ciclos seguidos con el fin de no perturbar la muestra interna y externamente a mitad de la prueba.
- Debido a que la conversión se tarda mucho en completar, una buena opción sería limitar la etapa de carbonatación a un tiempo fijo.
- Es muy recomendable disponer de un analizador de SO₂ para conocer el grado de conversión a sulfato cálcico.

- A pesar de las dificultades experimentales, los resultados parecen sugerir el vapor de agua durante la calcinación tiene un cierto efecto positivo y contrarresta la desactivación sufrida por la sulfatación irreversible de las partículas.

Capítulo 5 – Efecto de las ondas sonoras en los lechos de partículas

- Los resultados experimentales a escala de laboratorio que se describen en este trabajo sugieren que la aplicación de campos acústicos de alta intensidad es un método eficaz para mejorar la eficiencia de la tecnología de Ca-Looping para la captura de CO₂ mediante la mejora de la cinética tanto en la etapa de carbonatación del CaO como en la de descarbonatación debido fundamentalmente a una intensificación de la transferencia de masa y calor.
- Se ha visto que las tasas de carbonatación y descarbonatación han mejorado notablemente con la aplicación de campos acústicos de intensidades típicamente por encima de 140 dB y de frecuencias sónicas bajas ($f \sim 100$ Hz). Los niveles de intensidad de sonido para las que es relevante el efecto observado son similares a los descritos en la literatura para causar una mejora significativa de la transferencia de masa/calor en una gran variedad de procesos gas-sólido, lo que sugiere que los campos acústicos producirían una mejora del rendimiento de la captura de CO₂ de los materiales con base de calcio en una amplia gama de condiciones de funcionamiento y debido a un efecto físico. Esto se confirmó, por la observación hecha en nuestro trabajo, según la cual el sonoprocesado mejora la carbonatación del CaO, ya sea sintético o derivado de la piedra caliza natural, con un rango de tamaños de partícula muy diferentes y funcionando en lechos fluidizados en diferentes regímenes.
- Se han identificado dos mecanismos físicos como principales responsables de la mejora sustancial del proceso: (i) el aumento de la eficiencia del contacto gas-sólido por la agitación de las partículas finas arrastradas por el campo de flujo acústico y (ii) la mejora de la transferencia de calor/masa en la frontera gas-sólido debido al fenómeno *acoustic streaming* en el caso de partículas

suficientemente grandes para que no puedan ser movidas por la onda de sonido. En el rango de bajas frecuencias sónicas empleadas en nuestros experimentos ($f \sim 100$ Hz) el tamaño crítico de partícula por encima del cual el *acoustic streaming* llegaría a ser el mecanismo dominante es de alrededor de $100 \mu\text{m}$.

- El consumo de energía adicional que implica la generación de sonido por un altavoz (como el que se ha usado en nuestro trabajo) es bastante inferior al ahorro de energía resultante de acelerar el proceso de carbonatación. Además, nuestros resultados también indican que la aplicación de sonido acelera la descarbonatación del CaCO_3 en la etapa de calcinación. Esto permitiría una reducción de la temperatura de calcinación minimizando así la pérdida de conversión del CaO a lo largo de los ciclos (debido a la sinterización de material en la calcinación a altas temperaturas) y que permite, además, una reducción del coste de la energía utilizada. Además, se mitigaría la necesidad de introducir material fresco una vez agotado que debería ser realizada con menor frecuencia con la consecuente bajada de costo a nivel industrial.
- Las pruebas experimentales han sido llevadas a cabo utilizando lechos fluidizados a velocidades de gas bajas como las empleadas en aplicaciones de captura de CO_2 en precombustión. Sin embargo, los resultados descritos en la literatura sobre los procesos de intensificación acústica llevados a cabo en lechos fluidizados rápidos a alta temperatura sugieren que el sonoprocado también podría servir para mejorar la captura de CO_2 en poscombustión para velocidades altas del gas.
- Según nuestras estimaciones, no se espera que la atenuación de la intensidad del sonido vaya a ser importante en lechos a gran escala, en los que las fuentes de sonido en hileras pueden estar dispuestas de tal forma que generen ondas planas uniformemente distribuidas.
- Las altas velocidades de gas en la captura de CO_2 en poscombustión pueden ser útiles para producir ondas de sonido a través de generadores de sonido de tipo neumático (como ya se ha empleado para mejorar otros procesos de

gas-sólido en aplicaciones industriales), que no requieren un coste adicional significativo.

- Debido a que la aplicación de campos acústicos no implica ninguna modificación fundamental, es bastante barata y podría ser fácilmente implementada desde el punto de vista técnico, se prevé que el sonoprosesado podría ser competitivo a nivel industrial. Como paso siguiente, se deben llevar a cabo experimentos a escala piloto para evaluar la eficiencia de la técnica reflejada en nuestro trabajo.
- Hemos comprobado que un sonido pulsado mejora la capacidad de captura de CO₂, ayudando a romper canales y mejorando la transferencia de masa y calor. Esta sería una forma más barata que con sonido continuo de mejorar la captura de CO₂.
- El sonido tiene efecto mientras se esté aplicando y haya superficie activa, por lo cual, la mayor eficiencia se alcanzará aplicando el sonido continuamente durante toda la carbonatación. Sin embargo, el sonido pulsado puede ser una buena solución cuando no se necesiten grandes eficiencias y se desee abaratar costes.
- El sonido tiene considerablemente mayor efecto en la fase controlada cinéticamente, por lo que es conveniente trabajar con tiempos de carbonatación del orden de los tiempos de ruptura.
- En condiciones de carbonatación y calcinación con tiempos prefijados vemos que la dolomita en el experimento sin sonido tiene mejor comportamiento que la caliza, ya sea sin sonido o con sonido pulsado, debido a su mayor velocidad de descarbonatación y a su mayor estabilidad térmica y mecánica.
- La aplicación de sonido de alta intensidad abre un abanico muy grande de posibilidades para controlar diversas reacciones gas-sólido, permitiendo que podamos romper canales formados en las reacciones en las que existe una mala fluidización, que alarguemos o acortemos etapas de carbonatación o

calcinación en función de si se ha conseguido la conversión deseada o no, y todo esto interactuando con una muestra de manera no invasiva. Este trabajo está basado en el proceso Ca-Looping, pero el control de la reacción por pulsos de sonido se podría extrapolar a otros procesos que trabajen de forma similar, en especial en aquellos en los que no es posible interactuar con la muestra durante la reacción de otras formas que no sea con ondas de sonido.

6.2 Trabajos futuros

- Para facilitar el almacenamiento del CO_2 capturado, el CaCO_3 se calcina en condiciones de oxidación para que el gas efluente salga con un % CO_2 muy elevado. En un próximo trabajo las calcinaciones habrían de ser realizadas en dichas condiciones de oxidación.
- Otro trabajo interesante será probar el efecto que tiene el sonido al añadir una etapa de recarbonatación en cada ciclo o una cada varios ciclos.
- En la misma línea se puede probar el efecto que el sonido puede tener al pretratar térmicamente las muestras.
- Se puede intentar usar intensidades acústicas más elevadas cambiando el tipo de altavoz o de generador de sonido.
- Sería interesante comprobar cuánto se puede bajar la temperatura de calcinación manteniendo la misma capacidad de captura con la aplicación del sonido.
- Análogamente se puede elevar la frecuencia, incluso utilizar ultrasonidos, cambiando el tipo de altavoz o de generador de sonido.
- Sería interesante comprobar que frecuencia y que ancho de pulso de sonido es el que da mejores resultados en general así como el estudio de la autorregulación de dichos parámetros durante los ciclos Ca-Looping para conseguir la capacidad de captura que nos marquemos como objetivo en cada ciclo.
- Realizar experimentos de más ciclos para comprobar si el sonido mejora la capacidad de captura residual.

- Comprobar si usar sonido en ambas etapas, carbonatación y calcinación, combina las mejoras que individualmente producen sobre la captura de CO₂.
- Probar si la reactivación del sorbente mediante H₂O se mejora usando ondas acústicas de alta intensidad.
- La velocidad del gas en las aplicaciones industriales de captura poscombustión (m/s) son mucho más elevadas que las utilizadas en este trabajo (cm/s) que, sin embargo, si se ajustan a las usadas en captura precombustión. En un trabajo futuro se podrían utilizar velocidades de gas elevadas. Para ello, sería necesario realizar experimentos en planta piloto.
- Con la finalidad de trasladar esta tecnología a escala piloto y posteriormente a la industrial, sería muy interesante el diseño y la fabricación de un generador de sonido mecánico y barato. Habría que comprobar que con él se obtienen resultados tan prometedores como los derivados de este trabajo.

