

Trabajo Fin de Grado

Ingeniería Química

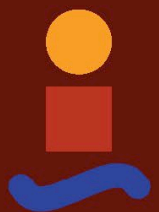
Estudio de los ciclos de "calcium looping" en lecho fluidizado para la producción de hidrógeno mediante gasificación catalítica de char y captura de CO₂

Autor: Angel Mora Romero

Tutores: Alicia Ronda Gálvez y William González Mesa

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2024



Trabajo Fin de Grado
Ingeniería Química

**Estudio de los ciclos de "calcium looping" en
lecho fluidizado para la producción de
hidrógeno mediante gasificación catalítica de
char y captura de CO₂**

Autor:

Angel Mora Romero

Tutores:

Alicia Ronda Gálvez (Profesora Titular de Universidad)

William González Mesa (Contratado Investigador en Formación)

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2024

Trabajo Fin de Grado: Estudio de los ciclos de "calcium looping" en lecho fluidizado para la producción de hidrógeno mediante gasificación catalítica de char y captura de CO₂

Autor: Angel Mora Romero

Tutores: Alicia Ronda Gálvez Y William González Mesa

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2024

El Secretario del Tribunal

A mi familia

A mis maestros

Agradecimientos

En primer lugar, quiero dar las gracias a mi tutora Alicia Ronda, por ayudarme durante el desarrollo del TFG y por confiar en mí y ofrecerme esta oportunidad de participar en este proyecto. También, me gustaría dar las gracias a William González, cotutor del presente trabajo, por todo lo que me has enseñado en el laboratorio. Siempre serás un referente para mí.

Por otro lado, quiero darles las gracias a mis padres, por confiar en mí desde el primer día que pisé la universidad, a pesar de los años tan duros que he pasado durante mis estudios del grado.

Por último, no puedo olvidarme de los amigos que he conocido aquí, amigos que ya puedo considerar familia. Gracias por estar a mi lado durante estos años, no hubiera acabado esto si no fuera por vuestra ayuda.

Resumen

Los ciclos de carbonatación – calcinación para la captura y almacenamiento de CO_2 es una tecnología avanzada que se encuentra en desarrollo, ya que tiene un gran potencial y unas posibilidades muy altas de que se termine implementando en las industrias debido a la problemática del cambio climático que genera los gases de efecto invernadero.

Este proceso, tal como su nombre indica, se compone de 2 etapas: carbonatación y calcinación. En la primera etapa, el CaO reacciona con el CO_2 para formar CaCO_3 ; y en la segunda etapa, el CaCO_3 se descompone a una temperatura más elevada para formar de nuevo el CaO y liberar el CO_2 , para su posterior almacenamiento.

Dicha tecnología se puede integrar con una gasificación de biomasa para obtener un gas de síntesis (CO y H_2). Además, los ciclos de carbonatación-calcinación se podrían integrar energéticamente en el proceso de gasificación, aprovechando la energía de las reacciones. El gas que se obtiene de la gasificación resulta ser muy útil en la industria química como materia prima o como combustible limpio alternativo.

En este trabajo se ha estudiado el primer ciclo de carbonatación – calcinación para 9 puntos de operación de una matriz de experimentos cerca de la curva de equilibrio, a tres temperaturas diferentes (800°C , 825°C y 850°C) y tres presiones parciales de CO_2 ($0,05$ bar, $0,075$ bar y $0,1$ bar). De esta manera, se puede comparar los resultados obtenidos y estudiar las conversiones y reactividades conseguidas y, por lo tanto, estudiar el efecto de la temperatura y la presión para cada caso.

Abstract

Carbonation – calcination cycles for the capture and storage of CO_2 are an advanced technology that is under development, since it has great potential and very high possibilities that it will end up being implemented in industries due to the problem of climate change that generates greenhouse gases.

This process, as its name indicates, is made up of 2 stages: carbonation and calcination. In the first stage, CaO reacts with CO_2 to form CaCO_3 ; and in the second stage, CaCO_3 decomposes at a higher temperature to form CaO again and release CO_2 , for subsequent storage.

This technology can be integrated with biomass gasification to obtain a synthesis gas (CO and H_2). Furthermore, carbonation-calcination cycles could be energetically integrated into the gasification process, taking advantage of the energy of the reactions. The gas obtained from gasification turns out to be very useful in the chemical industry as a raw material or as an alternative clean fuel.

In this work, the first carbonation – calcination cycle has been studied for 9 operating points of a matrix of experiments near the equilibrium curve, at three different temperatures (800°C , 825°C and 850°C) and three partial pressures of CO_2 (0,05 bar, 0,075 bar and 0,1 bar). In this way, the results obtained can be compared and the conversions and reactivities achieved can be studied and, therefore, the effect of temperature and pressure can be studied for each case.

Índice

Agradecimientos	6
Resumen	7
Abstract	8
Índice	9
Índice de Tablas	11
Índice de Figuras	12
1. Introducción	14
1.1. Proceso de carbonatación	20
1.1.1. Generalidades y limitaciones	20
1.1.2. Cinética y durabilidad de las materias primas	20
1.2. Proceso de calcinación	21
1.2.1. Generalidades y limitaciones	21
1.2.2. Cinética y durabilidad de las materias primas	22
2. Objetivos	24
3. Materiales y métodos	25
3.1. Materia prima para nuestro proceso	25
3.1.1. Preparación de las muestras	26
3.2. Instalación experimental	28
3.2.1. Reactor y sistema de calentamiento	30
3.2.2. Línea de salida y tratamiento de gases	32
3.2.3. Sistema de adquisición de datos	34
3.3. Calibración de equipos	34
3.4. Procedimiento experimental	35
3.4.1. Protocolo de calcinación	36
3.4.2. Etapa de transición: cambio de calcinación - carbonatación	37
3.4.3. Protocolo de carbonatación	38
3.4.4. Etapa de transición 2: cambio de carbonatación - calcinación	39

4. Resultados	40
4.1. Efecto de la temperatura	70
4.1.1. Efecto de la temperatura en la etapa de calcinación	70
4.1.2. Efecto de la temperatura en la etapa de carbonatación	74
4.2. Efecto de la presión	77
4.2.1. Efecto de la presión en la etapa de calcinación	77
4.2.2. Efecto de la presión en la etapa de carbonatación	80
4.3. Estudio del equilibrio de la reacción de calcinación – carbonatación	83
5. Conclusiones	84
Referencias	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Caracterización de la materia prima	26
Tabla 2. Condiciones de operación en el experimento 1	43
Tabla 3. Concentración de CO ₂ , conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 1	44
Tabla 4. Condiciones de operación en el experimento 2	46
Tabla 5. Concentración de CO ₂ , conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 2	47
Tabla 6. Condiciones de operación en el experimento 3	49
Tabla 7. Concentración de CO ₂ , conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 3	50
Tabla 8. Condiciones de operación en el experimento 4	52
Tabla 9. Concentración de CO ₂ , conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 4	53
Tabla 10. Condiciones de operación en el experimento 5	55
Tabla 11. Concentración de CO ₂ , conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 5	56
Tabla 12. Condiciones de operación en el experimento 6	58
Tabla 13. Concentración de CO ₂ , conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 6	59
Tabla 14. Condiciones de operación en el experimento 7	61
Tabla 15. Concentración de CO ₂ , conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 7	62
Tabla 16. Condiciones de operación en el experimento 8	64
Tabla 17. Concentración de CO ₂ , conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 8	65
Tabla 18. Condiciones de operación en el experimento 9	67
Tabla 19. Concentración de CO ₂ , conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 9	68
Tabla 20. Constantes de equilibrio de la calcinación a 800°C, 825°C y 850°C	83
Tabla 21. Constante de equilibrio de la carbonatación a 650°C	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales gases de efecto invernadero	14
Figura 2. Evolución en las emisiones globales de CO ₂	15
Figura 3. Esquema general de un ciclo de carbonatación – calcinación	16
Figura 4. Curva de equilibrio de la reacción de carbonatación – calcinación	17
Figura 5. Evolución del número de ciclos en carbonatación	18
Figura 6. Esquema de integración de calcium looping con gasificación de biomasa	19
Figura 7. Efecto de la constante cinética con la temperatura en la calcinación de la dolomita	22
Figura 8. Cinética y ciclabilidad de la piedra caliza durante la calcinación	23
Figura 9. Esquema del proceso carbonatación – calcinación	25
Figura 10. Caliza y dolomita en polvo	26
Figura 11. Diagrama de la instalación experimental	28
Figura 12. Bombona de N ₂ o CO ₂	29
Figura 13. Bomba de membrana utilizada en el proceso, modelo SIMDOS 02	29
Figura 14. Esquema del reactor de cuarzo	31
Figura 15. Reactor de cuarzo encapsulado	31
Figura 16. Sistema de calentamiento	32
Figura 17. Unidad de condensado y tanque de refrigeramiento	33
Figura 18. Analizador de gases NGA2000	33
Figura 19. Tarjeta de adquisición de datos TC-08	34
Figura 20. Matriz de experimentos de carbonatación – calcinación	36
Figura 21. Punto de operación del experimento 1 de carbonatación – calcinación	43
Figura 22. Punto de operación del experimento 2 de carbonatación – calcinación	46
Figura 23. Punto de operación del experimento 3 de carbonatación – calcinación	49
Figura 24. Punto de operación del experimento 4 de carbonatación – calcinación	52
Figura 25. Punto de operación del experimento 5 de carbonatación – calcinación	55
Figura 26. Punto de operación del experimento 6 de carbonatación – calcinación	58
Figura 27. Punto de operación del experimento 7 de carbonatación – calcinación	61
Figura 28. Punto de operación del experimento 8 de carbonatación – calcinación	64
Figura 29. Punto de operación del experimento 9 de carbonatación – calcinación	67

Figura 30. Efecto de la temperatura en la concentración de CO ₂ en la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados	70
Figura 31. Efecto de la temperatura en la conversión de CaCO ₃ en la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados	72
Figura 32. Efecto de la temperatura en la reactividad en la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados	73
Figura 33. Efecto de la temperatura en la concentración de CO ₂ en la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados	74
Figura 34. Efecto de la temperatura en la conversión de CaO en la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados	75
Figura 35. Efecto de la temperatura en la reactividad en la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados	76
Figura 36. Efecto de la presión en la concentración de CO ₂ en la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados	77
Figura 37. Efecto de la presión en la conversión de CaCO ₃ en la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados	78
Figura 38. Efecto de la presión en la reactividad en la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados	79
Figura 39. Efecto de la presión en la concentración de CO ₂ en la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados	80
Figura 40. Efecto de la presión en la conversión de CaO en la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados	81
Figura 41. Efecto de la presión en la reactividad en la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados	82
Figura 42. Puntos de operación más beneficios para la carbonatación – calcinación	85

1 INTRODUCCIÓN

Las emisiones de CO₂ son uno de los principales culpables del cambio climático en el planeta, ya que es uno de los gases de efecto invernadero más emitidos. El efecto invernadero se produce debido a que ciertos gases son capaces de retener el calor en la atmosfera de la Tierra, generando un aumento de temperaturas, importantes sequias, cambios en las precipitaciones, importantes incendios, inundaciones, deshielo de los polos, etc. [1]. A causa de este incremento de emisiones de gases de efecto invernadero, la temperatura media de la superficie ha aumentado 0,76°C en los últimos 100 años, que, aunque parezca un valor poco considerable, resulta ser bastante importante y perjudicial [3]. Cabe destacar que el derretimiento de los casquetes polares y el aumento del nivel del mar provoca un peligro importante para las especies acuáticas, por lo que muchas especies se encuentran en peligro de extinción. Se calcula que el 50% de las especies en peligro de extinción es debido al cambio climático [4]. En España, también hay especies en peligro de extinción, como el lince ibérico y el oso pardo [5].

Por último, y no por ello menos importante, también se tiene grandes impactos negativos en la salud humana. Debido al aumento de temperaturas, la transmisión de enfermedades se incrementa, y por culpa de las sequias o las inundaciones, se dificulta la actividad productora en el campo. Por lo tanto, el cambio climático afecta de una manera importante a las personas [1].

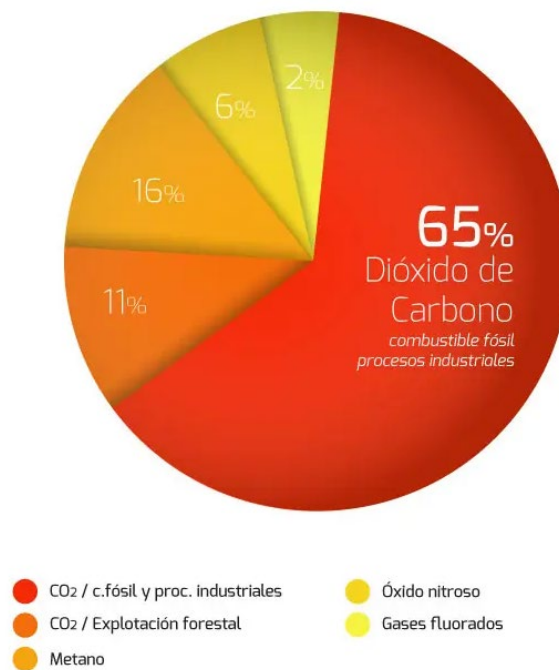


Figura 1. Principales gases de efecto invernadero. Fuente: Tomado de [2]

La Figura 1 muestra que, el CO₂ proveniente de combustibles fósiles y procesos industriales se corresponde con un 65% de los gases participantes en el efecto

invernadero, por lo que resulta de gran interés reducir las emisiones de este compuesto.

Durante los últimos 60 años, las emisiones de CO₂ a la atmósfera han aumentado considerablemente (ver Figura 2), y cada año aumentan las toneladas emitidas, a pesar de todas las regulaciones existentes y los objetivos fijados por la Unión Europea (el Marco de Políticas de Energía y Cambio Climático 2021-2030 de la UE “Marco 2030”, fija como objetivo que en 2030 se deben emitir, como mínimo, un 55% menos de emisiones de gases de efecto invernadero en comparación con 1990).

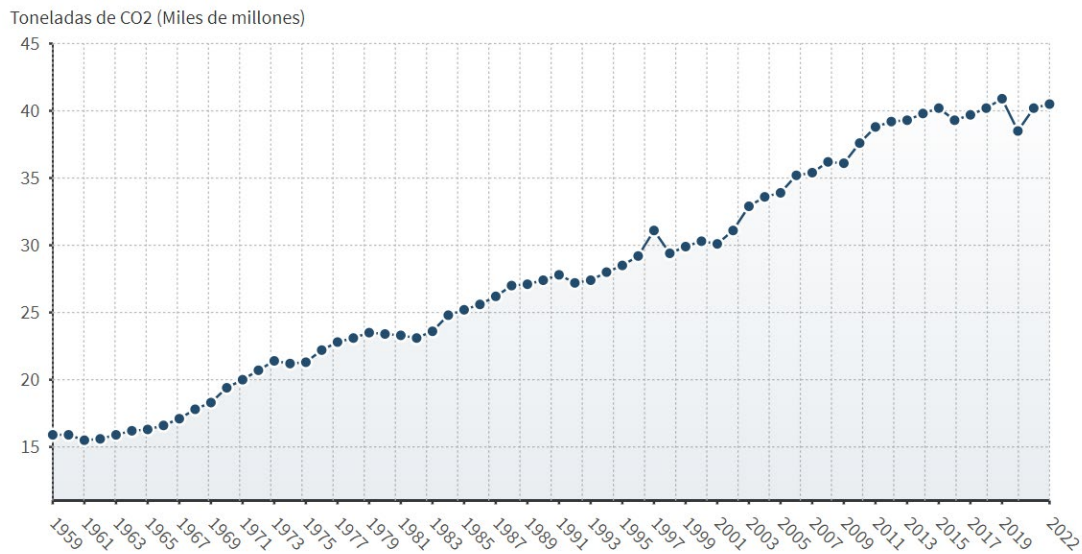


Figura 2. Evolución en las emisiones globales de CO₂. Fuente: Tomado de [6]

Como se puede ver en la Figura 2, hay un crecimiento lineal de las emisiones globales de CO₂ desde los años 60s, llegándose a alcanzar un valor de 40.600 millones de toneladas de CO₂ [6]. Cabe destacar, que durante el año 2020 se produjo una bajada en las emisiones de CO₂ debido a la pandemia COVID19, pero al año siguiente se recuperaron los valores estándares.

Para solucionar este grave problema es preciso reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera. Existen diversas opciones para reducirlas, como son las mejoras en la eficiencia energética, el uso de energías renovables, el uso de combustibles con un menor porcentaje de carbono y la captura y almacenamiento de CO₂ [1].

Hoy en día existen multitud de tecnologías avanzadas para la captura y almacenamiento de CO₂, las cuales se diferencian por sus costes y sus rendimientos. Una de las soluciones más destacadas es la captación de CO₂ mediante ciclos de carbonatación – calcinación [7].

Como su propio nombre indica, esta tecnología se basa en un ciclo de dos etapas: carbonatación y calcinación. En la Figura 3 se esquematiza el proceso. La captación del CO₂ se logra gracias al uso de materiales a base de calcio, como la caliza (CaCO₃), o materias primas que además del calcio incluyen magnesio, como es la dolomita (CaMg(CO₃)₂). Estas materias primas se encuentran desarrolladas posteriormente.

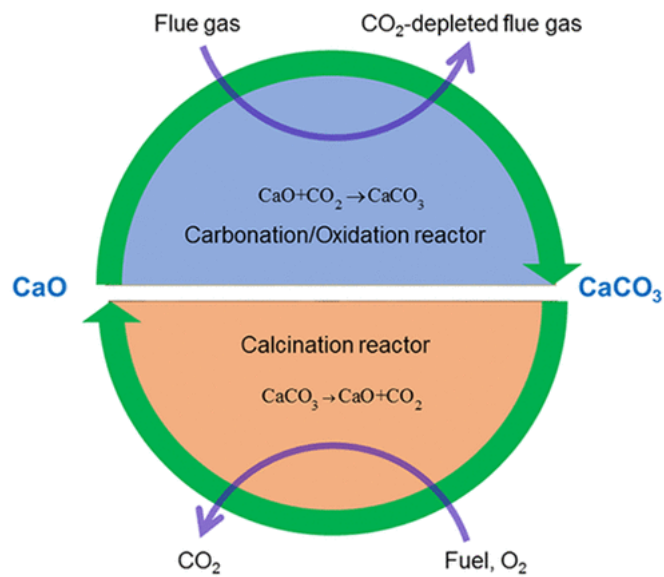
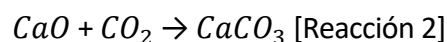
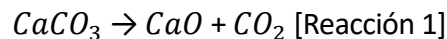


Figura 3. Esquema general de un ciclo de carbonatación – calcinación. Fuente: Tomado de [8]

En la etapa de calcinación, el material a base de calcio se calienta a altas temperaturas (750 – 850°C) en presencia de aire o de una mezcla de oxígeno y vapor de agua, lo que lleva a la descomposición térmica del carbonato de calcio y la liberación de CO₂ (reacción 1). En la etapa de carbonatación, el CO₂ se vuelve a absorber por el material a base de calcio a una temperatura algo inferior a la etapa anterior (600 – 700°C), formando nuevamente carbonato de calcio (reacción 2) [7]. Por tanto, las dos reacciones que tienen lugar son:



Este ciclo se puede repetir hasta que la conversión del CaO a CaCO₃ disminuya considerablemente debido a una pérdida de material en el proceso o a pérdidas de actividad química del material, momento en el cual habría que parar el proceso para sustituir el lecho a base de calcio y volver a empezar, aunque en los procesos actuales se tiene generalmente una purga constante de sorbente fresco que garantice un bucle con rendimientos relativamente constantes.

La reacción principal del proceso de carbonatación – calcinación es una reacción reversible en la que participan la materia prima a base de calcio, el óxido de calcio y el propio dióxido de carbono [7].

La reacción de calcinación (inversa) es endotérmica, por eso necesita una temperatura más alta (750 – 850°C) para que pueda darse. Sin embargo, la reacción de carbonatación (directa) es exotérmica, por lo que necesita una temperatura algo inferior (600 – 700°C) [9]. En la Figura 4 se muestra el equilibrio de dicha reacción.

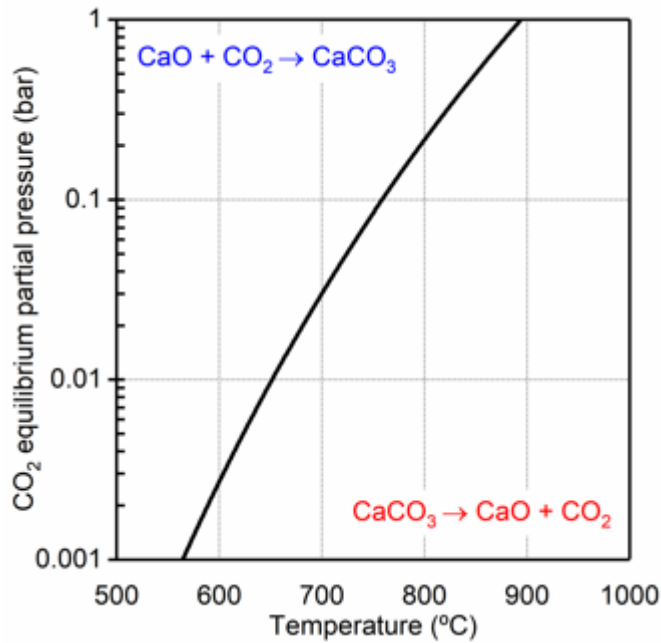


Figura 4. Curva de equilibrio de la reacción de carbonatación – calcinación. Fuente: Tomado de [21]

En la Figura 4, se representa la curva de equilibrio para la reacción de carbonatación – calcinación en función de la temperatura (°C) y la presión parcial de CO₂ (bar). Se observa que a una presión parcial de 1 bar se corresponde con una temperatura en el proceso de 900°C, por lo tanto, si se opera en un punto de la recta como el citado anteriormente, se puede confirmar que la reacción está en equilibrio.

Sin embargo, se puede trabajar con presiones parciales de CO₂ más bajas y así, disminuir las temperaturas de los procesos. Por ejemplo, a una presión parcial de 0,1 bar, el punto de equilibrio baja hasta los 750°C aproximadamente.

Como conclusión, para que se pueda dar la reacción de calcinación, cuya temperatura debe ser superior a la carbonatación, se debe trabajar por debajo de la curva de equilibrio. Por otro lado, para que se dé la reacción de carbonatación, cuya temperatura requerida es inferior, se debe trabajar por encima de la curva de equilibrio, tal como se puede ver en la Figura 4.

Modificando la temperatura y la presión parcial de CO₂, se puede obtener diversos puntos de trabajo y poder elegir cual/es son los más beneficiosos para el objetivo deseado.

Respecto a los materiales usados en el proceso, habría que tener en cuenta los problemas que pueden presentar. Hay que tener en cuenta que uno de los principales inconvenientes de estos materiales a base de calcio es su baja estabilidad química y mecánica, lo que significa que llegado un número de ciclos realizados de carbonatación – calcinación, disminuye la conversión del óxido de calcio a carbonato en la reacción de carbonatación, debido a una pérdida de material [7].

Se ha comprobado que esta disminución de estabilidad química de dichas partículas se debe a un aumento de los poros del material, lo que se traduce en una disminución de área superficial, perdiendo de esta forma rendimiento en la conversión [7].

Para solucionar este problema, se puede regenerar el lecho con un aporte fresco de material, de esta manera, el rendimiento será siempre elevado y el material que se pierde será reemplazado por el material fresco. De esta manera, se puede trabajar en continuo de manera indefinida.

Por otro lado, se puede trabajar de manera discontinua. Esto significa que, después de haber realizado un número determinado de ciclos de carbonatación – calcinación, momento en el cual disminuya la conversión a carbonato cálcico, detener el proceso para sustituir el lecho por uno fresco. De esta manera, se puede comprobar cuanto material se ha perdido durante el proceso.

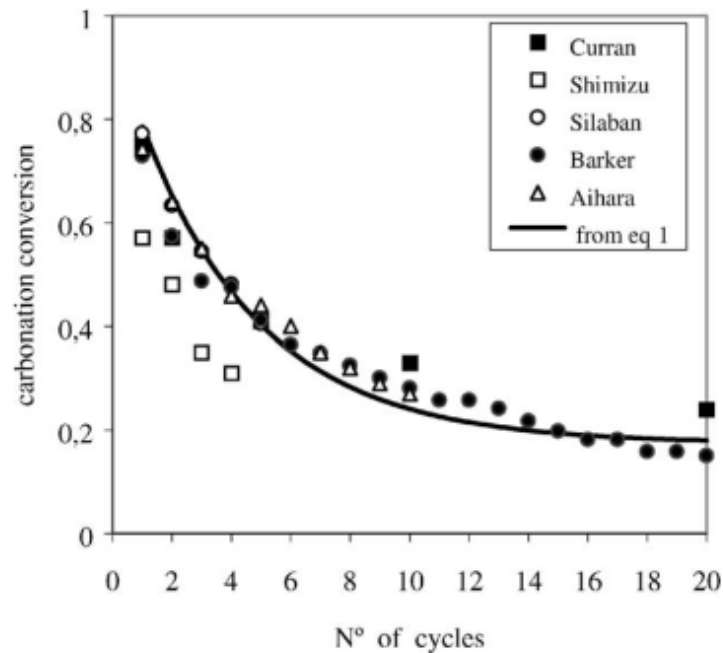


Figura 5. Evolución del número de ciclos en carbonatación. Fuente: Tomado de [10]

En la Figura 5 se comprueba los estudios realizados por diferentes autores sobre los ciclos de carbonatación – calcinación realizados con caliza [10]. A partir de la gráfica, se llega a la conclusión de que no se debe superar los 20 ciclos, puesto que a partir de dicho número la conversión a carbonato cálcico disminuye drásticamente y no se podría dar el proceso [7].

Un punto importante que también hay que tener en cuenta es la temperatura de operación. Aunque se consiga una mayor cinética de reacción, las partículas del lecho sufren un mayor desgaste, puesto que una temperatura mayor implica un mayor movimiento de partículas del lecho.

La gasificación es un proceso en el que se produce la transformación de una materia prima en estado sólido o líquido en un gas con un poder calorífico moderado, gracias a la aplicación de calor, de un agente gasificante y bajo unos niveles de oxígeno restringidos [21].

Dentro de los gasificadores, existen varios tipos en función del diseño del reactor, que se encuentra directamente relacionado con el movimiento de la materia prima: gasificadores de lecho fijo, de lecho fluidizado o de arrastre [21].

Además, como agente oxidante, se puede utilizar O_2 y H_2O . En este caso, como se quiere obtener una alta producción de H_2 , es mejor utilizar vapor como agente oxidante.

Este proceso es muy utilizado en la actualidad para la obtención de gas de síntesis, como son el monóxido de carbono y el hidrógeno, utilizando como materia prima el carbón o la biomasa. Este gas que se obtiene de la gasificación resulta ser muy útil en la industria química, bien sea como materia prima, o incluso, como combustible limpio alternativo a los combustibles tradicionales [14].

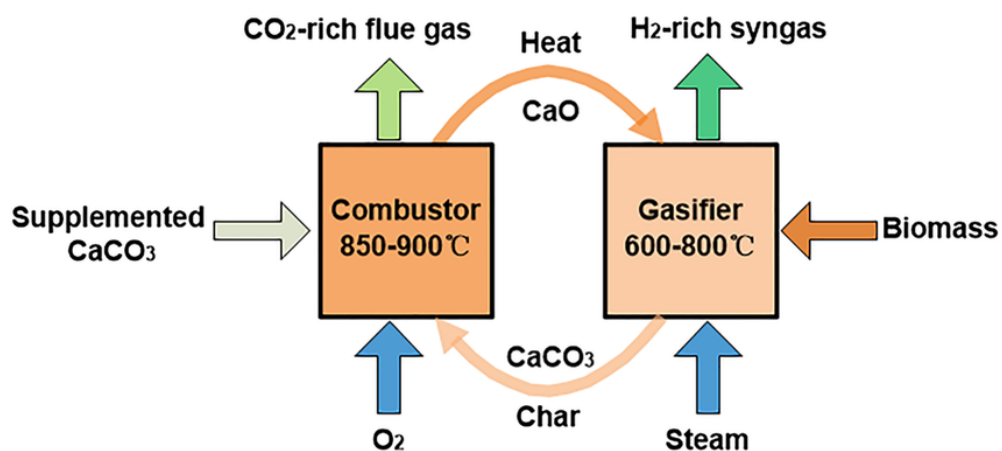


Figura 6. Esquema de integración de calcium looping con gasificación de biomasa. Tomado de [15]

Debido a que la gasificación de vapor produce un gas con concentraciones de hidrógeno muy bajas (en torno a un 40%v), es necesario eliminar el CO_2 de dicha corriente para conseguir un 80%v de hidrógeno [16]. Esta concentración es válida para que pueda ser utilizado en diversas aplicaciones citadas anteriormente.

Para separar el CO_2 de la corriente de salida del gasificador, una opción muy usada es integrar el proceso con uno de calcium looping, de manera que el CaO generado en la reacción de calcinación es usado para capturar el CO_2 a través de la reacción de carbonatación, y así, conseguir limpiar el gas de síntesis.

Por lo tanto, el proceso se puede resumir en alimentar al reactor de gasificación con biomasa y el CaO generado en el reactor de calcinación y operar a una temperatura en torno a 600 – 800°C para obtener el H_2 a una concentración del 80%v. Por el contrario, el reactor de calcinación opera a una temperatura de 850 - 900°C y se alimenta de aire para quemar el carbón y calcinar el carbonato cálcico [16].

Un inconveniente de este proceso es la pérdida de energía que se obtiene debido a que el sorbente utilizado hay que calentarlo y enfriarlo continuamente [16]. Por lo que, una vez estudiado el proceso, es importante analizar la integración energética de los ciclos de calcium looping en un proceso de gasificación.

A continuación, vamos a estudiar cada una de las reacciones implicadas en los ciclos de carbonatación – calcinación.

1.1. PROCESO DE CARBONATACIÓN

1.1.1. GENERALIDADES Y LIMITACIONES

El proceso de carbonatación consiste en la conversión del óxido de calcio junto con el dióxido de carbono a carbonato cálcico a través de la reacción 2. Como se ha comentado anteriormente, es una reacción exotérmica, por lo que la temperatura ideal de trabajo se encuentra en torno a 650°C. A dicho proceso se le puede introducir vapor de agua como agente fluidizante y para separar más fácilmente el CO₂ mediante una simple condensación.

En cuanto a las limitaciones de la carbonatación, este proceso se puede ver afectado por diversas cuestiones. En primer lugar, y una de las limitaciones que siempre aparece, es el coste de una implantación a gran escala, puesto que la carbonatación para captura de CO₂ es un proceso con un elevado coste económico [11]. Además, requiere de una tecnología avanzada y aún en desarrollo [7].

Por otro lado, otra de las limitaciones es el rendimiento que se obtiene en la captura del CO₂, ya que éste depende del material en base de calcio utilizado, así como sus condiciones de operación (temperatura y presión parcial del CO₂). Por este motivo, se están realizando diferentes estudios e investigaciones para mejorar la eficiencia de este prometedor proceso [7].

Por último, otra de las limitaciones de la carbonatación es el impacto ambiental que se produce en la obtención de materia prima para el proceso, como son la caliza o la dolomita. Aunque en este caso no es una limitación que tenga que ver directamente con el proceso, pero no deja de ser importante que para la extracción de dichas materias primas pueden generar contaminación al medioambiente [12].

No obstante, se generaría mucha más emisiones y residuos liberando el CO₂ a la atmósfera que el que produce la extracción de materias primas, además de ser mucho más perjudiciales para el medio ambiente. Aun así, sólo los estudios se realizan con compuestos puros, por lo que esta limitación se evita utilizando residuos de calcio en los procesos reales.

1.1.2. CINÉTICA Y DURABILIDAD DE MATERIAS PRIMAS

Para mejorar la eficiencia y el rendimiento de la captura del CO₂ en el proceso de carbonatación, es muy importante tener en cuenta la cinética de la reacción y la durabilidad de las materias primas empleadas.

La cinética de la reacción es la velocidad de conversión del óxido de calcio junto con el CO₂ a carbonato cálcico. Esta velocidad será mayor o menor en función de las condiciones de operación, la concentración de los reactivos, la superficie de contacto existente en la masa reaccionante y la materia prima en base de calcio empleada [13].

Durante la reacción de carbonatación, se produce una transferencia de masa del CO_2 hacia el material en base de calcio, que puede estar limitada por la difusión o por la reacción química. A altas temperaturas gobierna la difusión y a bajas temperaturas gobierna la reacción química [13].

Si se aumenta considerablemente la temperatura, se acelera la reacción de carbonatación, sin embargo, se obtiene productos secundarios indeseables y se degrada antes la materia prima antes [13]. Por este motivo, es conveniente trabajar a una temperatura no muy elevada, en torno a 650°C .

En cuanto a la durabilidad de las materias primas, es conveniente que posean una buena resistencia química que soporte la reacción de carbonatación y de esta manera, conseguir de nuevo el carbonato. Es importante recalcar que dicha durabilidad va a depender de la composición química y de la estructura cristalina de la materia prima [7].

Adicionalmente, debe tener una elevada estabilidad térmica, puesto que el proceso se realiza a unas temperaturas elevadas. El material en base de calcio debe estar capacitado para soportar estas temperaturas y que funcione de manera estable lo máximo posible antes de su degradación [7].

Como en cualquier proceso químico, poseer un material con una elevada área superficial y porosidad es beneficioso, puesto que, al tener un mayor contacto, se acelera la reacción. Además, ayuda a la difusión interna del CO_2 hacia el interior de las partículas [13].

Por último, es importante que la materia prima utilizada pueda regenerarse en el proceso opuesto a la carbonatación. De esta manera, estamos aumentando la durabilidad de la materia prima, aunque en algún momento dejará de ser funcional.

1.2. PROCESO DE CALCINACIÓN

1.2.1. GENERALIDADES Y LIMITACIONES

El proceso de calcinación consiste en la descomposición del carbonato cálcico en óxido de calcio y CO_2 ; (reacción 1), el cual será medido y posteriormente capturado. Como se ha comentado anteriormente, es una reacción endotérmica, por lo que la temperatura ideal de trabajo se encuentra en torno a 800°C .

En este caso, la presencia de vapor de agua en el sistema se usa como agente fluidizante, y, además, cuando sale del reactor facilita la separación de CO_2 por simple condensación.

En cuanto a las limitaciones de la calcinación, son similares a las del proceso inverso, la carbonatación, desarrollado anteriormente. Una de las principales limitaciones es el elevado consumo de energía que es necesario debido a las altas temperaturas que son requeridas para la calcinación. Por este motivo, los costes operacionales son elevados.

Otra limitación importante es la correcta elección del material que se va a utilizar como materia prima. Dicho problema se encuentra desarrollado en el apartado de materias primas. Como es de esperar, cualquier material no será válido para el proceso, puesto que debe tener una alta estabilidad química y ser térmicamente estables. Además,

debe tener la característica de poder regenerarse, bajo coste y elevada disponibilidad [7].

Es importante tener en cuenta que el proceso de la calcinación a nivel industrial es a una temperatura muy elevada, por lo tanto, se emite grandes cantidades de carbono y puede tener efectos negativos para el medioambiente. No obstante, el propósito de este proyecto es usar ese carbono como materia prima para el proceso de la carbonatación y así reducir las emisiones de carbonos a la atmósfera.

Por último, al igual que el proceso de carbonatación, se tiene la limitación del coste que supone realizar dicho proceso a gran escala, ya que cuenta con unos costes operativos elevados y una tecnología avanzada [11]. Por este motivo, estudiar su viabilidad económica y conseguir que el proceso sea lo más eficiente posible es todo un reto para la ingeniería.

1.2.2. CINÉTICA Y DURABILIDAD DE MATERIAS PRIMAS

La cinética y durabilidad de las materias primas utilizadas en la calcinación son factores clave que afectan la eficiencia y la viabilidad de este proceso.

La cinética de la reacción en el proceso de la calcinación se entiende como la velocidad a la que se descompone el carbonato cálcico en óxido de calcio y dióxido de carbono. Dicha velocidad de descomposición dependerá de las condiciones de operación del proceso, así como del material utilizado como materia prima [13].

Durante la etapa de calcinación se produce una transferencia de masa debido a la liberación del CO_2 del carbonato desde el interior de la partícula hacia el exterior. Por lo tanto, la porosidad del material juega un papel importante en el proceso [13].

Al igual que en la carbonatación, un aumento en la temperatura afecta a la velocidad de descomposición del material a base de calcio en el proceso de calcinación. Si aumenta la temperatura, aumenta la velocidad de reacción.

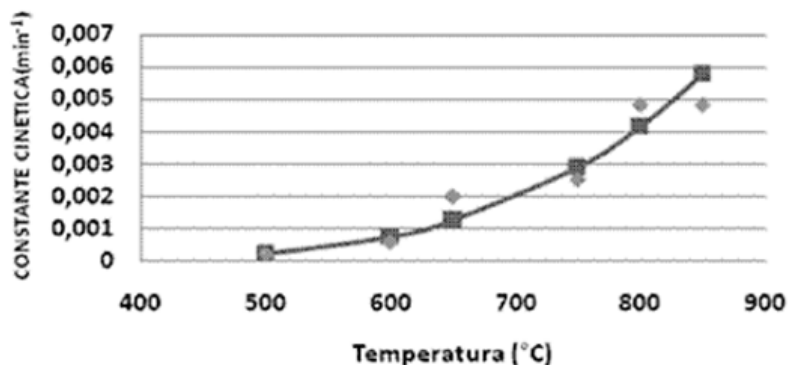


Figura 7. Efecto de la constante cinética con la temperatura en la calcinación de la dolomita.
Fuente: Tomado de [17]

A partir de la Figura 7, se muestra como aumenta la constante cinética en función de la temperatura cuando se realiza la calcinación con dolomita. En este caso, el crecimiento se vuelve exponencial a partir de los 500°C [17].

Sin embargo, no se puede sobrepasar mucho la temperatura, puesto que supondría un alto degradamiento del material y no se podría realizar el proceso [13].

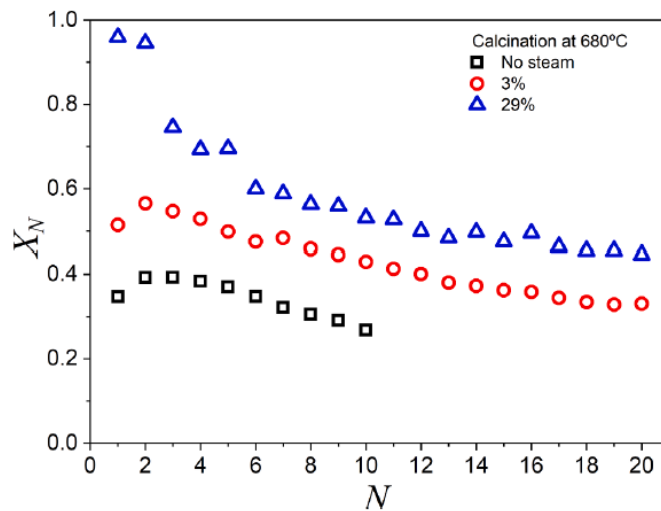


Figura 8. Cinética y ciclabilidad de la piedra caliza durante la calcinación. Tomado de [20]

Como se puede ver en la Figura 8, conforme aumenta el número de ciclos en el proceso de calcinación, la conversión va disminuyendo, y esto se debe al degradamiento del material. Cabe destacar que, al usar vapor de agua, además de obtener una mayor conversión, el material tarda más en degradarse que si no se usara vapor, por lo que es algo beneficioso para el proceso.

2 OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es evaluar la viabilidad de los procesos de “calcium looping” (ciclos de calcinación-carbonatación) en lecho fluidizado para la producción de hidrógeno mediante gasificación catalítica de char y captura de CO₂.

Para conseguir este objetivo general, se definen los siguientes objetivos específicos:

1. Estudiar el comportamiento reactivo y desactivación de sorbentes de base calcio en diferentes condiciones de calcinación-carbonatación.
2. Estudiar el efecto de la temperatura y de la presión en los ciclos de carbonatación-calcinación.
3. Definir las condiciones de operación más apropiadas en los ciclos de calcinación.
4. Estudio del equilibrio y de la cinética de los procesos de calcinación – carbonatación.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

Con el fin de conseguir la producción de hidrógeno mediante gasificación catalítica de char y captura de CO_2 en lecho fluidizado utilizando los ciclos de calcium looping, se propone el diseño del proceso en dos etapas: un gasificador + carbonatador y un calcinador. Para ello, la reacción de carbonatación se dará a una temperatura de aproximadamente 650°C , usando el óxido de calcio como sorbente para la captura de CO_2 del proceso de gasificación, y obteniendo como productos una corriente gaseosa rica en H_2 (si se usase vapor como agente gasificante/fluidizante) y otra corriente de sólidos idealmente de carbonato de calcio, que posteriormente pasaría al calcinador. En él, tendría lugar la reacción de calcinación, donde el carbonato cálcico se descompondrá de nuevo en óxido de calcio y dióxido de carbono, a una temperatura mayor (en torno a 800°C).

La aplicación del proceso de carbonatación – calcinación estudiada en el presente trabajo se puede representar en la Figura 9.

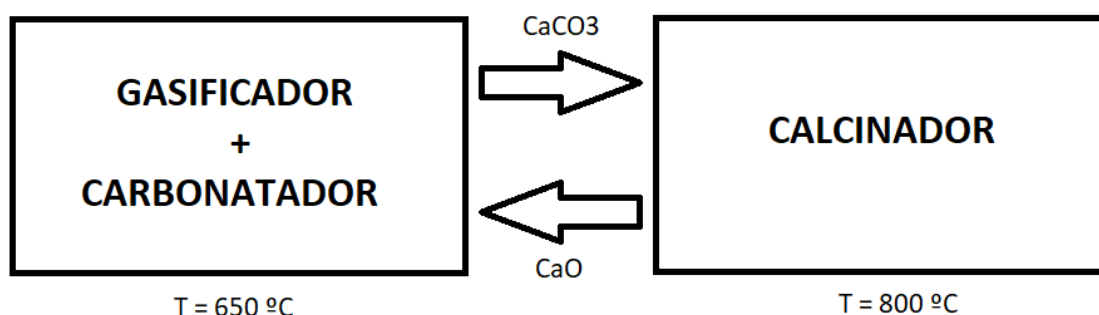


Figura 9. Esquema del proceso carbonatación – calcinación.

3.1. MATERIAS PRIMAS PARA NUESTRO PROCESO

Como se ha comentado anteriormente, la materia prima necesaria para el proceso de carbonatación – calcinación es un compuesto a base de calcio como precursor de la formación de CaO .

Los más utilizados son la caliza (CaCO_3) o la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ya que una de sus principales ventajas son su bajo coste y su gran abundancia en cualquier lugar del mundo. Además, tiene la característica de una elevada cinética de reacción, lo que consigue que el proceso sea relativamente rápido [7]. En la Figura 10 se muestra una imagen de las dos materias primas mencionadas anteriormente.



Figura 10. Caliza y dolomita en polvo. Fuente: Elaboración propia

En nuestro proceso, se utilizó piedra caliza natural de alta pureza (99,5% en peso de CaCO_3) de origen comercial. Las características de la materia prima usada en nuestro proceso se muestran en la Tabla 1.

PROPIEDAD	CALIZA
Origen	Comercial
Pureza	99,5 wt% CaCO_3
Tamaño de partícula	250 – 355 μm
Diámetro promedio	289,5 μm
Densidad	2734,5 kg/m^3
Área superficial BET	0,4384 m^2/g
Área superficial de poros	0.381 m^2/g
Volumen de poro	$2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$
Tamaño de poro	20,9897 nm

Tabla 1. Caracterización de la materia prima

3.1.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La materia prima utilizada en los procesos de carbonatación – calcinación es un compuesto a base de calcio, como es el carbonato cálcico (caliza) o dolomita. Antes de introducir la materia prima en el reactor, es necesario conseguir un tamaño de partículas entre 250 – 355 μm para conseguir que el lecho fluidizado haga su función correctamente.

Tanto para la caliza como para la dolomita, la preparación previa es similar, puesto que son compuestos parecidos y es necesario que posean las mismas características finales descritas anteriormente. Por este motivo, se expondrá los pasos a seguir para la preparación de las muestras usando como ejemplo la caliza, aunque también valdría para la dolomita.

La caliza se encuentra en forma de piedras granuladas con un tamaño aproximado de 2 – 3 cm. Sin embargo, para nuestro lecho fluidizado, será necesario reducir el tamaño de éstas mediante un molino. Es importante recalcar, que tampoco es necesario un tamaño menor de 250 μm , por lo que no deben permanecer mucho tiempo en el molino.

Una vez se ha realizado una reducción de tamaño de una cantidad significativa de la caliza, el siguiente paso es pasarla por unos tamices de diferentes diámetros de mallas para obtener el tamaño deseado de la materia prima. Al principio, la pila de tamices se puede agitar manualmente, pero para obtener una separación más idónea, dichos tamices se colocan en un agitador durante cierto tiempo.

Por último, se para el agitador y se extraen los tamices del equipo para ser separados según el tamaño y elegir el que más nos interese para el proceso. Como se ha comentado anteriormente, se necesita una caliza de un tamaño de 250 – 355 μm , por lo que el resto de caliza que no se va a utilizar en ese momento debido a poseer tamaños diferentes al que conviene, se devuelve junto con el resto de caliza para ser utilizado posteriormente.

Una vez se tiene la caliza en el tamaño deseado, se guarda en un bote y se etiqueta correctamente, para que pueda ser identificado como caliza ya preparada para el proceso.

Antes de ser introducida al reactor, es necesario pesar la muestra, puesto que no toda la caliza que se ha preparado se va a usar en ese momento. En nuestro caso, se utilizarán 6 gramos de caliza para cada prueba, por lo tanto, se coge un bote más pequeño que el anterior y mediante una balanza, se pesan los 6 gramos necesarios. Dicho bote debe ser de nuevo identificado, con la masa exacta de caliza y la fecha en la que se realizará la prueba con dicha materia prima.

Con los 6 gramos se garantiza una pérdida de carga (ΔP) que conlleve a una buena fluidización del lecho, pero manteniendo una cantidad tal que permita hacer un análisis diferencial del reactor.

3.2. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

A continuación, se va a comentar detalladamente la instalación experimental donde se han llevado a cabo los experimentos.

En primer lugar, en la Figura 11 se expone un diagrama del proceso de la instalación:

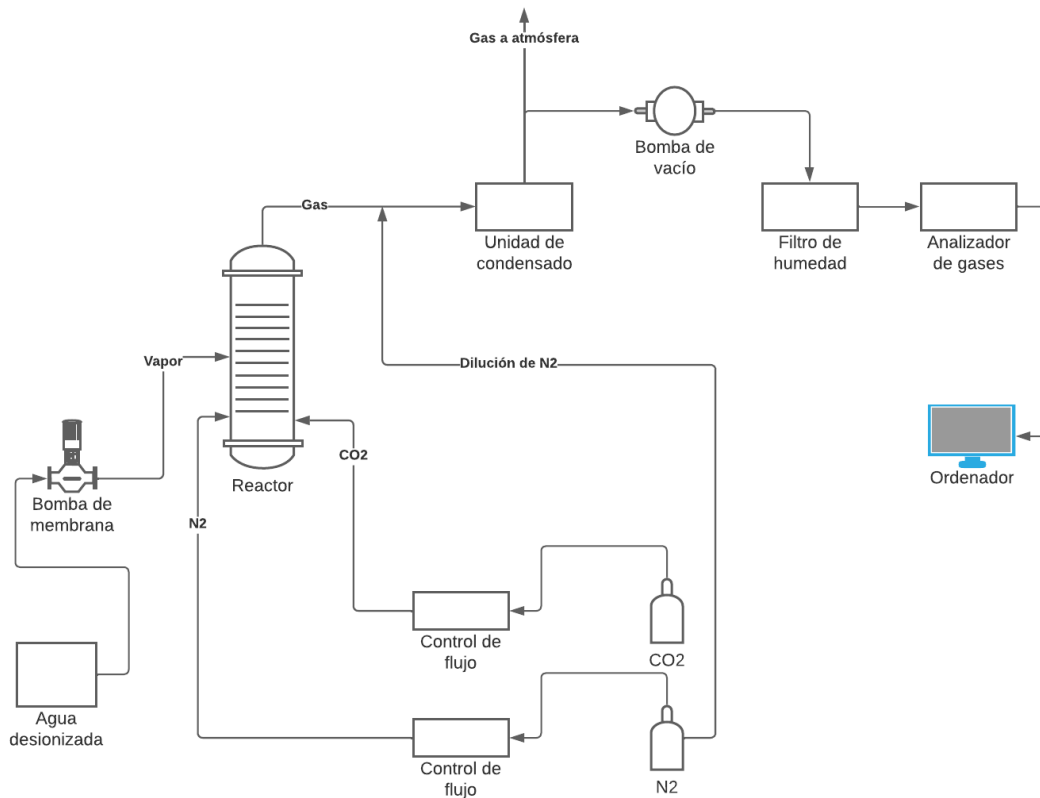


Figura 11. Diagrama de la instalación experimental

Como se puede ver en la Figura 11, la instalación consta principalmente de un reactor y diferentes equipos para el control y limpieza de las corrientes de entrada y salida. Dicho reactor es un reactor de lecho fluidizado, que es el equipo principal del proceso. El reactor es alimentado por 3 corrientes: vapor de agua, CO₂ y N₂, que dependiendo del proceso de carbonatación o calcinación se elegirán unos caudales diferentes de cada una de ellas.

El CO₂ y el N₂ provienen de bombonas de gas situadas cerca del proceso. Estas corrientes pasan por un control de flujo para regular el caudal introducido al reactor, conectado con el ordenador.



Figura 12. Bombona de N₂ o CO₂

Por otro lado, el agua desionizada proviene de un recipiente situado cerca del reactor. El agua es succionada mediante una bomba de membrana (Figura 13), la cual debe situarse por encima del recipiente del agua. Mediante la bomba se puede regular el caudal de agua desionizada que se introduce al reactor, por lo que en este caso no se controla mediante el ordenador.



Figura 13. Bomba de membrana utilizada en el proceso, modelo SIMDOS 02

Para la gasificación se utiliza vapor de agua. Para ello, se alimenta el agua con la bomba y cuando el agua entra al reactor, pasando por el tubo de cuarzo que conecta la entrada al equipo, pasa a estado vapor, debido a la alta temperatura del reactor.

El gas de salida del reactor (compuesto por vapor de agua y CO₂) se diluye con N₂ para diluir la concentración de CO₂, ya que el analizador de gases tiene un rango de medida de 0-25%.

El gas de salida, que se encuentra a una temperatura bastante elevada, pasa por una unidad de condensado, donde, gracias al líquido refrigerante, se consigue bajar la temperatura y que condensen los compuestos volátiles para que no afecte al analizador de gases, puesto que tiene que entrar limpio al analizador.

Una vez que el gas se ha enfriado, se coge una pequeña muestra para que vaya al analizador de gases, y el resto se libera a la atmósfera. Antes de ir al analizador, hay que asegurarse de que el gas esté seco, por lo que se pasa por un filtro de humedad de sílica gel.

Tras pasar el gas por el analizador de gases, el sistema de adquisición de datos recibe toda la información que se requiere y lo envía al ordenador para registrar todos los datos de composición que interese del proceso.

En los siguientes apartados, se procede a describir más detalladamente algunos de los equipos principales de la instalación experimental comentada anteriormente.

3.2.1. REACTOR Y SISTEMA DE CALENTAMIENTO

El gasificador utilizado es un reactor de cuarzo, que es el equipo principal de la instalación, puesto que es donde se dan las reacciones de carbonatación y calcinación. En la Figura 14 se muestra un esquema detallado del reactor. El reactor mide 740 mm de longitud y 32 mm de diámetro interno, en la zona intermedia hay un distribuidor poroso, que es donde se deposita el carbonato cálcico antes de comenzar el proceso.

Este distribuidor poroso tiene la función de distribuir el gas que viene de entrada al reactor por la zona de abajo, y de esta manera, se consigue una buena fluidización del lecho.

Por otro lado, se puede ver en la Figura 14 un tubo muy delgado que recorre la pared exterior del reactor desde la zona de arriba hasta la entrada, que se encuentra en la zona baja. Este tubo, también de cuarzo, sirve para la entrada de vapor de agua al reactor, de manera que el agua se introduce por el tubo y va recorriéndolo por gravedad hacia abajo.

Durante el recorrido, el agua se va calentando rápidamente debido a la alta temperatura del reactor, por lo que cuando entra al reactor con el resto de los gases de entrada, ya se encuentra en forma vapor. El tubo se encuentra anclado en varios puntos con el reactor para evitar que éste se mueva en exceso, debido a que el cuarzo es un material frágil.

En cuanto a las conexiones del reactor, se puede ver en la Figura 14 que el área de la zona de entrada por debajo es menor que la zona de arriba. La zona de arriba tiene una conexión de 29/32 mm y la zona de abajo tiene una conexión de 14/23. Este aspecto será importante a la hora de unir los tubos de entradas y salidas del reactor, ya que se deberá utilizar diferentes diámetros de tubos o adaptarlos a las diferentes medidas del reactor.

Por la salida del reactor se introduce un termopar que llega hasta la zona de fluidización del lecho. Éste está conectado al sistema de calentamiento y a la tarjeta de adquisición de datos, que envía la señal al ordenador y así poder medir la temperatura exacta que se tiene en el interior del reactor.

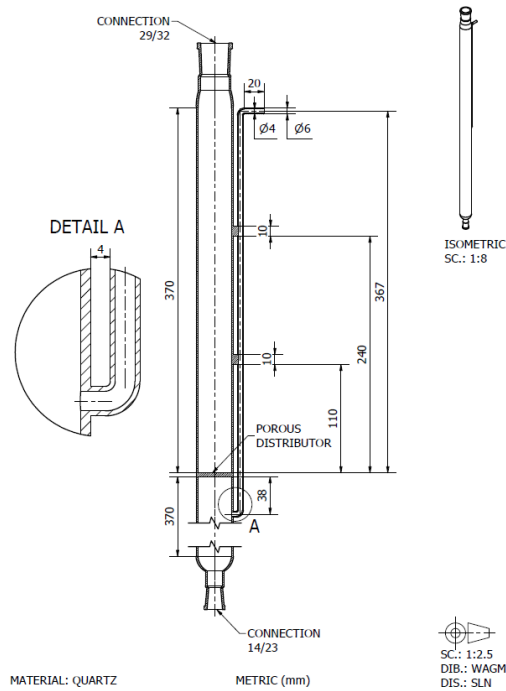


Figura 14. Esquema del reactor de cuarzo. Fuente: plano de fabricación

Como se puede ver en la Figura 14, para mantener las temperaturas necesarias para el proceso de carbonatación y calcinación, es de vital importancia encapsular (calorifugar) el reactor de cuarzo, en este caso se aprovecha el horno con sistema de aislamiento para esta función.

Además, es necesario utilizar lana de roca como aislamiento térmico tanto la entrada como la salida del reactor, para evitar problemas de condensación no deseados y para aislar, generando problemas de datos falsos en la adquisición. En la Figura 15 se ve una foto de la instalación del reactor en el interior del horno.

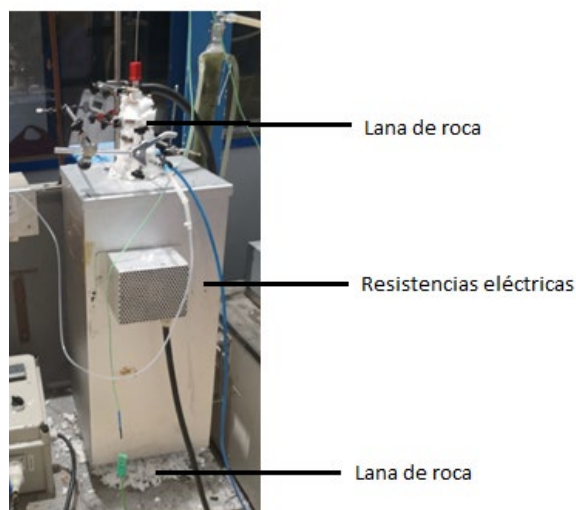


Figura 15. Reactor de cuarzo encapsulado

Por último, se tiene el sistema de calentamiento que es el encargado de subir la temperatura en el reactor por medio de resistencias eléctricas.

El horno eléctrico está conectado con un controlador, que permite fijar una temperatura (set point), que permite calentar el mismo hasta la temperatura deseada, evitando que sobrepase dicho valor (ver Figura 16).



Figura 16. Sistema de calentamiento

3.2.2. LÍNEA DE SALIDA Y TRATAMIENTO DE GASES

El gas de salida proveniente del reactor se encuentra a una temperatura muy elevada, ya que la temperatura de operación a la que se trabaja tanto en carbonatación como en calcinación es muy alta ($>650^{\circ}\text{C}$), por lo tanto, es necesario una unidad de condensado para enfriar dicha corriente, retirar todos los compuestos condensables y poder ser analizada en los analizadores de gases.

Para ello, se dispone de una columna de condensación, alimentada por una mezcla de etilenglicol y etanol (ver Figura 17), que se encuentra en un tanque de refrigeración. Es necesario utilizar este líquido refrigerante porque se requiere una temperatura por debajo de 0°C , y no se puede usar agua.



Figura 17. Unidad de condensado y tanque de refrigeramiento

Los compuestos condensables que se encuentre en los gases de salida condensarán en la unidad de condensado y posteriormente, mediante un filtro de humedad se elimina el agua que se forme en dicha corriente. Este punto es importante, debido a que el analizador de gases no debe entrar nada de agua, sólo los gases que se quieren medir sus concentraciones.

Seguido de la unidad de condensado y el filtro de humedad se encuentra el analizador de gases NGA2000 (Figura 18) capaz de detectar mediante un sensor infrarrojo disperso las concentraciones de CO y CO₂. El N₂ no es necesario medirlo a la salida puesto que es un gas inerte, y ya se está midiendo el caudal a la entrada del reactor.



Figura 18. Analizador de gases NGA2000

Tras ser analizada la composición de los gases de salida, el siguiente paso es el sistema de adquisición de datos.

3.2.3. SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS

El sistema de adquisición de datos consta de unos sensores y unos termopares que miden los gases de salida, así como la temperatura que se alcanza en el interior del reactor (ver Figura 19). Estos sensores envían una señal a la placa de adquisición de datos TC-08 y la convierten en una señal para ser leída por ordenador mediante el programa Picolog 6.



Figura 19. Tarjeta de adquisición de datos TC-08

Este programa es capaz de registrar cada segundo las concentraciones de CO₂, CO y N₂ de los gases de salida, así como la temperatura de operación del reactor. Una vez terminado cada ciclo de carbonatación y calcinación, se detiene la grabación y te permite guardarlo en formato Excel para procesar los resultados obtenidos.

3.3. CALIBRACIÓN DE EQUIPOS

Antes de comenzar a trabajar en los ciclos de carbonatación – calcinación, es de suma importancia que los analizadores de gases que miden a la salida del proceso se encuentren correctamente calibrados, y de esta manera, evitar errores en las concentraciones de salida.

En este caso, será necesario calibrar el analizador de gases para los dos compuestos que se van a medir en la salida: el CO₂ y el CO. Para ello, antes de añadir la caliza y encender el sistema de calentamiento, se comienza abriendo la válvula de entrada de nitrógeno para que limpie los tubos por los que circulan los gases de salida.

Con el caudal constante de nitrógeno circulando por el dispositivo experimental vacío, se mide el CO₂ y se calibra. Para ello, pasado un cierto tiempo, el analizador debería dar una concentración de CO₂ de 0%, pero debido al error del equipo, proporciona un valor cercano a 0%, por lo que para ese caudal de nitrógeno se le asigna manualmente el

valor de 0%. El analizador tardará en torno a 1 minuto en calibrarse hasta que finalmente marque el valor correcto.

Una vez calibrado el CO₂, es necesario calibrar el analizador de gases para el CO. Para ello, se mantiene el suministro de nitrógeno y se mide la concentración de CO. Pasado un cierto tiempo, al igual que con el CO₂, el equipo proporcionará un valor cercano a 0%, por lo que se vuelve a calibrar el analizador para que dé exactamente 0%. Pasado 1 minuto, el equipo estará correctamente calibrado para ambos gases para la marca de una concentración del 0%

Por último, resulta útil comprobar que el analizador se ha calibrado correctamente. Es muy frecuente que estos equipos sufran errores de deriva, que son cambios graduales y no deseados en la salida o el rendimiento de un instrumento de medición con el tiempo. Estos cambios pueden deberse a factores como el envejecimiento, la temperatura, la estabilidad del sistema, la calibración insuficiente, entre otros.

Para solventar dicho problema, se abre la válvula de CO₂ y se suministra una proporción de CO₂ y N₂ de manera que la concentración de CO₂ se corresponda con un valor constante de CO₂ (en este caso, del 20% de la concentración de entrada). Pasado un cierto tiempo, el analizador debería marcar un 20% de CO₂, sin embargo, debido a la deriva del equipo, marcará un valor diferente, cercano al 20%.

Se vuelve a calibrar el analizador mediante un span, que es la diferencia entre el valor superior e inferior del alcance. Pasado 1 minuto, el equipo debería marcar el 20% de CO₂. Para comprobar que se ha realizado correctamente el span, se baja la proporción de CO₂ y N₂ de entrada a la mitad. Si el analizador se ha calibrado correctamente, debería dar una concentración del 10%, por lo que ya se habría hecho la puesta a punto del equipo y poder comenzar con los experimentos. Si el valor difiere bastante del 10%, esto quiere decir que el analizador no se ha calibrado correctamente, por lo que habría que volver a la concentración del 20% y realizar de nuevo el span.

3.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Una vez descrito cómo funciona los ciclos de carbonatación – calcinación para la captura de CO₂, así como sus generalidades y limitaciones del proceso y haber comentado las principales materias primas que se utilizan, se procede a describir el procedimiento experimental que se siguió.

Se estableció realizar 10 ciclos de carbonatación – calcinación para cada punto de operación de la matriz. Una matriz de experimentos es una serie de puntos de operación a diferentes presiones y temperaturas establecidos previamente para sacar conclusiones de los experimentos realizados y poder comparar resultados en función de la presión o de la temperatura. El número de 10 ciclos se decidió en función de una estimación del tiempo total que durarían los experimentos para que no excediera de una jornada laboral de 8 horas.

Como se ha comentado anteriormente, se podría usar la misma materia prima para realizar más ciclos de los 10 establecidos, sin embargo, llevaría demasiado tiempo por cada experimento. No obstante, 10 ciclos de carbonatación – calcinación son más que suficiente para poder sacar conclusiones de cada punto de operación.

Los primeros ciclos de carbonatación – calcinación suelen requerir de más tiempo para llegar a la conversión deseada y poder pasar al siguiente ciclo. Esto se debe a que la materia prima se va degradando conforme avanza el número de ciclos y, además, poco a poco se va perdiendo materia del proceso, por lo que, al tener una menor cantidad, requerirá menos tiempo.

Sin embargo, no todos los experimentos tardarán lo mismo, puesto que depende de la temperatura y la presión parcial a la que se trabaje. Si se trabaja a una mayor temperatura, resulta lógico que los ciclos sean más rápidos, puesto que la cinética de la reacción se acelera.

Por otro lado, si se trabaja con una temperatura muy alta, el sistema de calentamiento tardará más en calentar/enfriar el reactor, puesto que el salto de temperaturas entre la carbonatación y la calcinación serán mayores.

En la Figura 20 se muestra la matriz de experimentos realizada junto con la curva del equilibrio de calcinación-carbonatación (izquierda) y la matriz de experimentos de los ciclos de calcinación (derecha) con más detalle. En ambas se observa la temperatura de trabajo y la presión parcial de CO₂ en el equilibrio. Se eligieron 9 puntos para estudiar la calcinación, mientras que las condiciones de carbonatación (punto azul de la figura de la izquierda) permanecieron constantes.

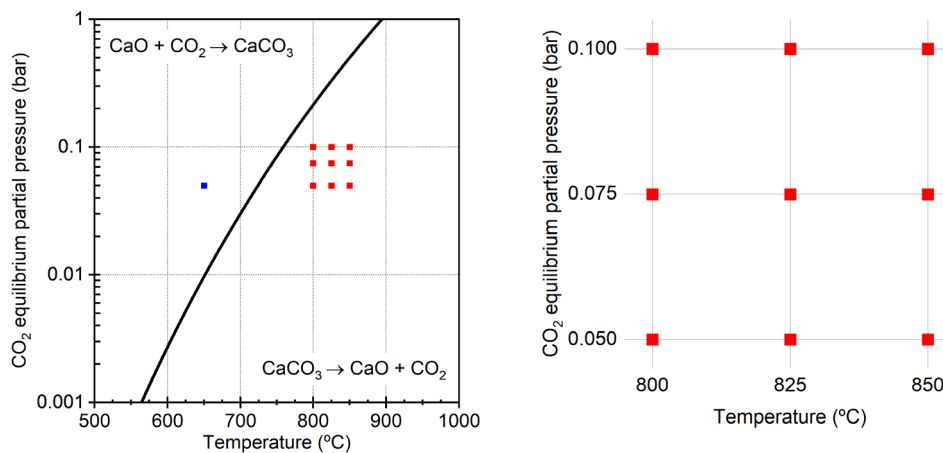


Figura 20. Matriz de experimentos de carbonatación – calcinación

A continuación, se detalla el protocolo para la calcinación y carbonatación de cada uno de los ciclos:

3.4.1. PROTOCOLO DE CALCINACIÓN

La calcinación es el primer proceso que se realiza nada más comenzar un experimento, que consiste en la conversión de carbonato cálcico (que es nuestra materia prima) en óxido de calcio y dióxido de carbono.

Después de haber introducido la materia prima en el reactor, se enciende el sistema de calentamiento y se va subiendo la temperatura gradualmente hasta los 800°C, ya que la etapa de calcinación es la que requiere una temperatura más alta. Depende del

punto de operación, será necesario fijar una temperatura exacta determinada (ver matriz de la Figura 20), pero todas se encuentran en el mismo rango.

Durante el calentamiento, es aconsejable desconectar la salida que va al analizador de gases, con el propósito de dejar de medir el CO₂ y conseguir que en analizador marque una concentración de 0%. De esta forma, una vez que se inicie la reacción, todo el CO₂ que se está midiendo será proveniente de la calcinación.

Una vez alcanzada la temperatura deseada para que se dé la calcinación, se enciende la bomba que suministra agua con un caudal específico para cada experimento. Dicha agua pasará a estado vapor dentro del reactor.

Análogamente, habrá que ajustar los caudales de CO₂ y nitrógeno (este último se introduce por dilución después del reactor, porque el analizador de gases solo mide un rango de 0 – 30% de concentración) a través de los mass Flow correspondientes (controlados mediante el ordenador). Dichos caudales han sido calculados previamente, ya que dependen de la presión parcial de CO₂.

Por último, se vuelve a conectar la salida de gases de salida del reactor al analizador para empezar a medir los gases provenientes del proceso de calcinación y se empieza a grabar los datos de concentraciones de salida en función del tiempo.

Como se ha comentado anteriormente, el proceso de calcinación suele durar más que el de carbonatación (en torno a 15 – 20 min). La tendencia general de la calcinación empieza con una subida de la concentración de CO₂ que se dispara hasta un punto máximo, y luego va bajando gradualmente conforme va pasando el tiempo.

Como se detallará en la sección de resultados, se observa que, pasado un tiempo, la concentración de CO₂ permanece casi constante, aunque con un cierto ruido.

Mientras se va dando la conversión de carbonato cálcico a óxido de calcio (Reacción 1), el reactor sigue generando CO₂ de manera constante, pero pasado un cierto tiempo, la concentración de CO₂ empieza a caer progresivamente hasta llegar a un punto en el que se vuelve a mantener constante, pero con un valor de concentración de CO₂ bajo (15%, que corresponde al porcentaje de CO₂ introducido al reactor, no al CO₂ generado por la reacción). Este hecho se demostrará en la sección de resultados, porque en este punto, la etapa de calcinación ha terminado.

3.4.2. ETAPA DE TRANSICIÓN: CAMBIO DE CALCINACIÓN – CARBONATACIÓN

Tras la etapa de calcinación, el carbonato cálcico se ha debido convertir en óxido de calcio, por lo que con el aporte de CO₂ y el vapor de agua, se puede pasar a la etapa de carbonatación, en la que se volverá a regenerar la materia prima para obtener de nuevo carbonato cálcico.

Para ello, será necesario bajar la temperatura del reactor, debido a que se estaba trabajando en torno a 800°C durante la calcinación. En la etapa de carbonatación, la temperatura en la que se opera es de 650°C aproximadamente, por lo que habrá que ir disminuyendo la temperatura gradualmente a partir del sistema de calentamiento.

Análogamente, habrá que parar la bomba que suministra el agua para formar vapor durante el cambio de calcinación – carbonatación, ya que en este caso no es necesario

dicho aporte al sistema.

Por otro lado, se debe desconectar el tubo de gases de salida del reactor que va al analizador de gases, puesto que en ese momento no es necesario medir ninguna concentración. Sin embargo, resulta de interés seguir suministrando nitrógeno al proceso, para que limpie los tubos de algún resto de gases de la etapa anterior.

El sistema de calefacción tardará varios minutos en bajar la temperatura a los 650°C establecidos, aunque tardará menos tiempo que cuando haya que subir la temperatura a los 800°C para pasar de nuevo a la etapa de calcinación. Como se ha comentado anteriormente, el tiempo que tarda el sistema de calefacción en ajustarse a la temperatura de trabajo depende del salto térmico que deba superar (suele ser entre 10 y 15 min).

Una vez el reactor haya alcanzado la temperatura de 650°C, ya se puede preparar el proceso para iniciar la etapa de carbonatación.

3.4.3. PROTOCOLO DE CARBONATACIÓN

Una vez se tiene el reactor a 650°C y preparado para iniciar la etapa de carbonatación, se vuelve a ajustar los caudales de entrada de CO₂, nitrógeno y vapor de agua ya establecidos previamente para poder regenerar el óxido de calcio junto con el CO₂ a carbonato cálcico. Cabe destacar que, en este caso, el CO₂ se corresponde con un 5% del caudal de entrada, el vapor de agua con un 50%, mientras que el nitrógeno, que esta vez se introduce directamente al reactor, se corresponde con un 45%.

En este momento, se vuelve a encender la bomba que suministra el agua al sistema y se conecta el tubo de gases de salida del reactor al analizador de gases para comenzar a medir las concentraciones de dichos gases.

El siguiente paso es empezar a grabar las concentraciones de los gases de salida en función del tiempo mediante el ordenador, y de esta manera, comenzar la etapa de carbonatación.

Nada más comience la carbonatación, se observará en la gráfica como la concentración de CO₂ irá ascendiendo gradualmente, aunque con cierto ruido.

Como se ha comentado anteriormente, la etapa de carbonatación suele durar menos tiempo que la etapa de calcinación (en torno a 15 – 20 min). Los primeros ciclos de carbonatación serán más lentos, pero a medida que se va realizando ciclos, el tiempo que tarda en regenerarse el óxido de calcio en carbonato cálcico va siendo cada vez menos, puesto que cada vez hay menos materia prima.

Después de un cierto tiempo, la concentración de CO₂ a la salida del reactor se mantendrá constante (10%, que corresponde al porcentaje de CO₂ introducido al reactor, no al CO₂ consumido por la reacción). Esto se traduce en que la reacción de carbonatación ha terminado, y ya no está reaccionando el CO₂ con el óxido de calcio, puesto que lo único que se tiene es carbonato cálcico.

Por lo tanto, se puede dar por concluida la etapa de carbonatación. Se deja de grabar los datos de concentración y se puede pasar al procedimiento del cambio de carbonatación a calcinación para cerrar el ciclo.

3.4.4. ETAPA TRANSICIÓN 2: CAMBIO CARBONATACIÓN – CALCINACIÓN

Para volver a la etapa de calcinación, se debe establecer las condiciones ya descritas en el segundo apartado del procedimiento experimental. En este caso, se tiene el carbonato cálcico ya regenerado de la etapa de carbonatación, por lo que se procede a realizar el cambio de carbonatación a calcinación.

En primer lugar, habrá que subir la temperatura del reactor mediante el sistema de calentamiento. Como se pasa de la etapa de calcinación a una de carbonatación, habrá que subir poco a poco la temperatura de 650°C a 800°C.

Por otro lado, no es necesario seguir alimentando con CO₂ y vapor de agua al reactor mientras se está en el cambio de calcinación a carbonatación, por lo tanto, se apaga la bomba de suministro de agua y se deja de suministrar CO₂.

Al igual que en el cambio de calcinación – carbonatación, no es necesario grabar datos de concentraciones durante este momento, por lo que el tubo de gases de salida del reactor al analizador se encuentra desconectado.

Como se ha comentado anteriormente, el reactor tarda más tiempo en subir de 650°C a 800°C que cuando tiene que bajar la temperatura durante el cambio inverso. Mientras tanto, se sigue suministrando nitrógeno al reactor para limpiar los tubos de los gases del sistema.

Una vez se ha alcanzado la temperatura de 800°C, el reactor está listo para pasar a la etapa de calcinación y el cambio de carbonatación a calcinación ha terminado. A partir de este momento, se sigue el protocolo de calcinación ya descrito anteriormente, y con esto, queda cerrado el ciclo de carbonatación – calcinación.

4 RESULTADOS

Para cada punto de la matriz (ver Figura 20) se ha estudiado la conversión (Ecuación 5) y la reactividad (Ecuación 6) que se tiene para el primer ciclo tanto de carbonatación como de calcinación. Para ello, es necesario conocer la masa de carbonato cálcico que se introduce, así como los caudales de entrada de nitrógeno y CO₂, que dependerán de la presión parcial de CO₂ a la que se trabaje.

Cabe destacar que hay ciertas diferencias para calcular y representar la conversión y la reactividad de la carbonatación y la calcinación, ya que, al fin y al cabo, son procesos opuestos. Por lo tanto, se procede a explicar por separado cómo procesar los datos y como obtener la conversión y la reactividad para cada proceso antes de exponer los resultados obtenidos.

En primer lugar, para la calcinación es importante resaltar que el caudal de nitrógeno que se introduce al proceso es mediante dilución externa, es decir, que el nitrógeno se mezcla con los gases de salida del reactor. Como se ha comentado anteriormente, esto es importante porque el CO₂ no es medido con un sensor de flujo sino con un analizador de gases con un rango de medida de 0-25%.

Una vez terminada la etapa de calcinación y recogidos los datos de concentración de CO₂ en función del tiempo, se procede a calcular el flujo total de gases después de la dilución de nitrógeno. Para ello, se realizan los siguientes cálculos:

$$y_{CO_2} = \frac{Q_{CO_2}}{Q_{total}} = \frac{Q_{total} - Q_{N_2}}{Q_{total}} = 1 - \frac{Q_{N_2}}{Q_{total}} \text{ [Ecuación 1]}$$

$$Q_{total} \left[\frac{NL}{min} \right] = \frac{Q_{N_2}}{1 - y_{CO_2}} \text{ [Ecuación 2]}$$

Donde:

y_{CO_2} : fracción molar de CO₂

Q_{CO_2} : caudal volumétrico de CO₂

Q_{total} : caudal volumétrico total

Q_{N_2} : caudal volumétrico de N₂

Como se conoce el caudal de nitrógeno de dilución y la fracción molar de CO₂ también es conocida porque se ha impuesto antes de realizar cada experimento, se puede calcular el flujo total de gases a la salida.

Por otro lado, para calcular los moles de CO₂ producidos durante la etapa de calcinación, es necesario conocer el caudal de CO₂ que sale del reactor, que se calcula con el caudal total de gases de salida obtenido anteriormente y con la fracción molar de CO₂ y se le resta el caudal de CO₂ suministrado a la entrada del reactor. Por lo tanto, la ecuación queda de la siguiente manera:

$$n_{CO_2} \left[\frac{mol}{s} \right] = (Q_{total} \cdot y_{CO_2} - Q_{CO_2 \text{ suministrado}}) \frac{NL}{min} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22,4 \text{ NL}} \text{ [Ecuación 3]}$$

Donde:

n_{CO_2} : moles de CO₂ producidos

$Q_{CO_2 \text{ suministrado}}$: caudal volumétrico de CO₂ suministrado

Por estequiometria de la reacción, por cada mol generado de CO₂ se genera un mol de CaO, por lo tanto:

$$n_{CO_2} \left[\frac{mol}{s} \right] = n_{CaO} \left[\frac{mol}{s} \right] \text{ [Ecuación 4]}$$

Donde:

n_{CaO} : moles de CaO generados

Una vez obtenido los moles de CaO producidos, se realiza una sumatoria en función del tiempo transcurrido, es decir, cada segundo transcurrido durante la calcinación se le añade los moles de CaO producidos. De esta manera se obtiene $n_{CaO}(t)$ [mol].

Por último, ya se tiene toda la información necesaria para calcular la conversión y la reactividad de la calcinación. Para calcularlas, se recurre a las siguientes ecuaciones:

$$X = \frac{n_{CaO}(t)}{n_{CaCO_3 \text{ in}}} \text{ [Ecuación 5]}$$

$$R = \frac{dX}{dt} \cdot 1000 \text{ [Ecuación 6]}$$

Donde:

$n_{CaCO_3 \text{ in}}$: moles de CaCO₃ introducidos al reactor

Como se conoce la masa de carbonato cálcico introducida al reactor, a través de su peso molecular se obtiene los moles, definido anteriormente como $n_{CaCO_3 \text{ in}}$ en el cálculo de la conversión.

En cuanto a la reactividad, se calcula como la diferencia del valor de conversión por cada segundo, por lo que el termino dt es 1 porque los datos disponibles son para cada segundo. Como sale un valor muy pequeño, se suele multiplicar por un factor de 1000.

Tras calcular la conversión y la reactividad, ya se pueden representar en una gráfica y sacar conclusiones del proceso.

En cuanto a la carbonatación, todo el procedimiento para calcular la conversión y la reactividad del proceso coincide en gran medida con la calcinación explicado anteriormente, pero hay notables diferencias que se detallan a continuación.

En este caso, a diferencia de la calcinación, el nitrógeno suministrado al proceso durante la etapa de carbonatación no es mediante dilución, si no que entra directamente en el reactor.

Por otro lado, la masa de CaO generada en el proceso de carbonatación y calculada a partir de los moles generados como se ha explicado anteriormente, se utiliza como base de partida en la carbonatación.

Como consecuencia de ser el proceso opuesto a la calcinación, para calcular los moles de CO₂ capturados, hay que restar los moles de CO₂ suministrados a los moles de CO₂ que salen del reactor. Por lo tanto, el cálculo es justo al contrario que en la calcinación. La ecuación empleada es la siguiente:

$$n_{CO_2} \left[\frac{mol}{s} \right] = (Q_{CO_2 \text{ suministrado}} - Q_{total} \cdot y_{CO_2}) \frac{NL}{min} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22,4 \text{ NL}} \text{ [Ecuación 7]}$$

De la misma manera que en la calcinación, por estequiometría, los moles de CaO son los mismos que los moles de CO₂, puesto que la reacción es la misma, pero a la inversa.

Por último, el resto de los pasos para calcular la conversión y la reactividad en la carbonatación coinciden con el procedimiento explicado anteriormente en la calcinación, por lo que las ecuaciones empleadas son las mismas (Ecuaciones 6 y 7).

Debido al uso de vapor de agua durante los experimentos, en los resultados obtenidos se generó bastante ruido, por lo que para el procesamiento de datos se ha realizado regresión local o lowees para suavizar las gráficas.

La regresión local es un ajuste de la curva mediante suavizados en los que el ajuste en x se realiza utilizando únicamente observaciones en el entorno de x [18].

A continuación, se muestra los caudales de gases de entrada y la masa de carbonato cálcico, así como los resultados obtenidos de los 9 puntos de operación para el primer ciclo realizado de carbonatación – calcinación.

Experimento 1

En la Figura 21 se puede observar el punto experimental del experimento 1 dentro de la matriz de experimentos. Además, para el experimento 1, en la Tabla 2 se muestran las condiciones de operación y los resultados obtenidos en cuanto a conversión y masa de CaCO_3 y CaO , para la etapa de calcinación y carbonatación, respectivamente. Hay que recordar, que las condiciones de carbonatación se mantienen constantes en todos los experimentos.

Finalmente, en la Tabla 3 se muestran las curvas de concentración de CO_2 , conversión y reactividad frente al tiempo para las etapas de calcinación y carbonatación. Estos resultados se comentarán detalladamente en los apartados 4.1. y 4.2. del TFG.

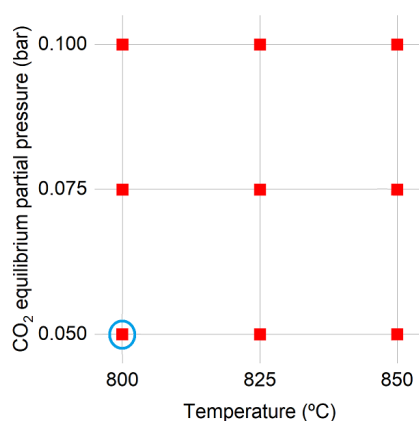


Figura 21. Punto de operación del experimento 1 de carbonatación – calcinación

CALCINACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	800		0,05	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaCO_3 (g)
	0,85	0,15	2,85	6
Resultados obtenidos	Conversión de CaCO_3		m CaO generada (g)	
	0,768		2,582	
CARBONATACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	650		0,05	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaO (g)
	1,35	0,15	1,50	2,582
Resultados obtenidos	Conversión de CaO		m CaCO_3 generada (g)	
	0,767		3,533	

Tabla 2. Condiciones de operación en el experimento 1

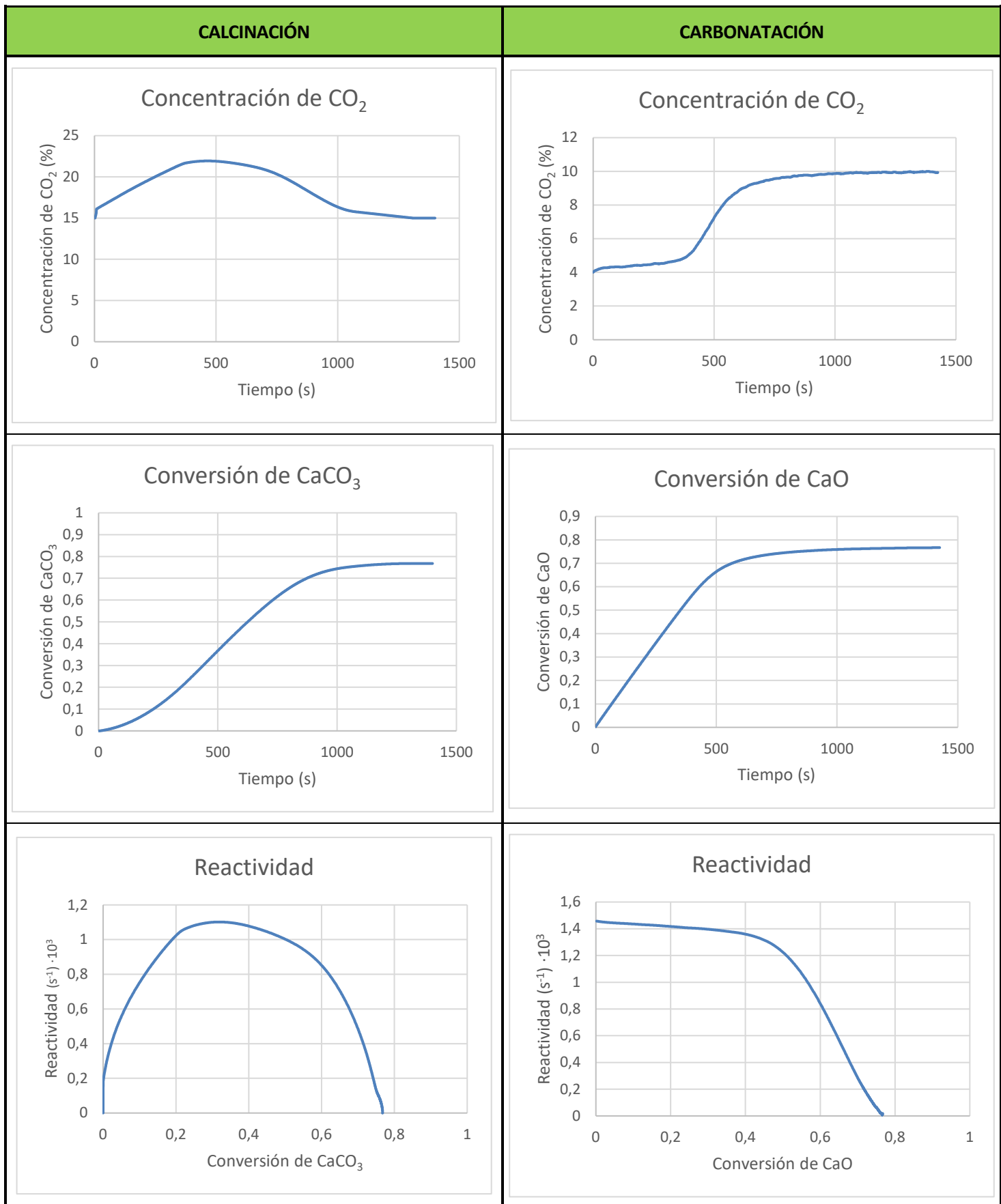


Tabla 3. Concentración de CO₂, conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 1

Como se puede ver en la Tabla 3, durante la etapa de calcinación se obtuvo un pico de 22% de concentración de CO_2 a los 8 minutos de operación (que coincide con el máximo en la reactividad de la reacción). Este pico de concentración es de un valor aceptable y suele darse al principio de la reacción de calcinación, y a partir de ese momento, comenzó a bajar progresivamente hasta el 15%, que se corresponde con el porcentaje de CO_2 introducido al reactor.

En cuanto a la carbonatación, la concentración de CO_2 a la salida del reactor es mínima al principio de la reacción puesto que, en este caso, el CO_2 es un reactivo, y se está empezando a consumir para generar CaCO_3 . Dicha concentración se mantuvo constante en torno al 10% a partir de los 15 minutos del experimento, debido a que se corresponde con el caudal de CO_2 introducido al reactor y ya no está reaccionado con el CaO , indicando que la reacción ha finalizado.

Por otro lado, la conversión que se obtuvo tanto en la calcinación como en la carbonatación fue similar, de un valor aproximado de 0,77. Este valor de conversión es correcto para corresponderse con el primer ciclo. Cabe destacar, que en la calcinación se llegó a ese valor a los 20 minutos de operación, un tiempo mayor que en la carbonatación (15 minutos).

Por último, en cuanto a la reactividad, se consiguió un pico de $1,1 \text{ s}^{-1}$ durante la etapa de calcinación cuando la conversión de CaCO_3 tenía un valor de 0,3. Este pico de reactividad suele darse al principio de la reacción de calcinación, cuando la capacidad de reacción química que presenta ante otros reactivos es máxima. A partir de ese punto, la reactividad comenzó a bajar hasta que terminó la reacción con una conversión de 0,78.

Atendiendo a la reactividad durante la etapa de carbonatación, se observa un valor casi constante de $1,4 \text{ s}^{-1}$. En el momento en el que la conversión de CaO es de 0,4, la reactividad cae drásticamente, indicando que la reacción está finalizando.

Experimento 2

En la Figura 22 se puede observar el punto experimental del experimento 2 dentro de la matriz de experimentos. Además, para el experimento 2, en la Tabla 4 se muestran las condiciones de operación y los resultados obtenidos en cuanto a conversión y masa de CaCO_3 y CaO , para la etapa de calcinación y carbonatación, respectivamente. Hay que recordar, que las condiciones de carbonatación se mantienen constantes en todos los experimentos.

Finalmente, en la Tabla 5 se muestran las curvas de concentración de CO_2 , conversión y reactividad frente al tiempo para las etapas de calcinación y carbonatación. Estos resultados se comentarán detalladamente en los apartados 4.1. y 4.2. del TFG.

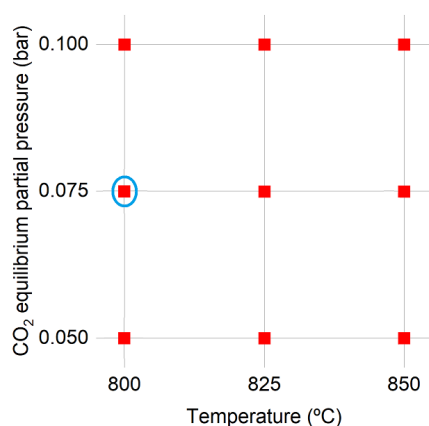


Figura 22. Punto de operación del experimento 2 de carbonatación – calcinación

CALCINACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	800		0,075	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaCO_3 (g)
	1,275	0,225	2,775	6,05
Resultados obtenidos	Conversión de CaCO_3		m CaO generada (g)	
	0,776		2,632	
CARBONATACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	650		0,05	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaO (g)
	1,35	0,15	1,50	2,632
Resultados obtenidos	Conversión de CaO		m CaCO_3 generada (g)	
	0,803		3,773	

Tabla 4. Condiciones de operación en el experimento 2

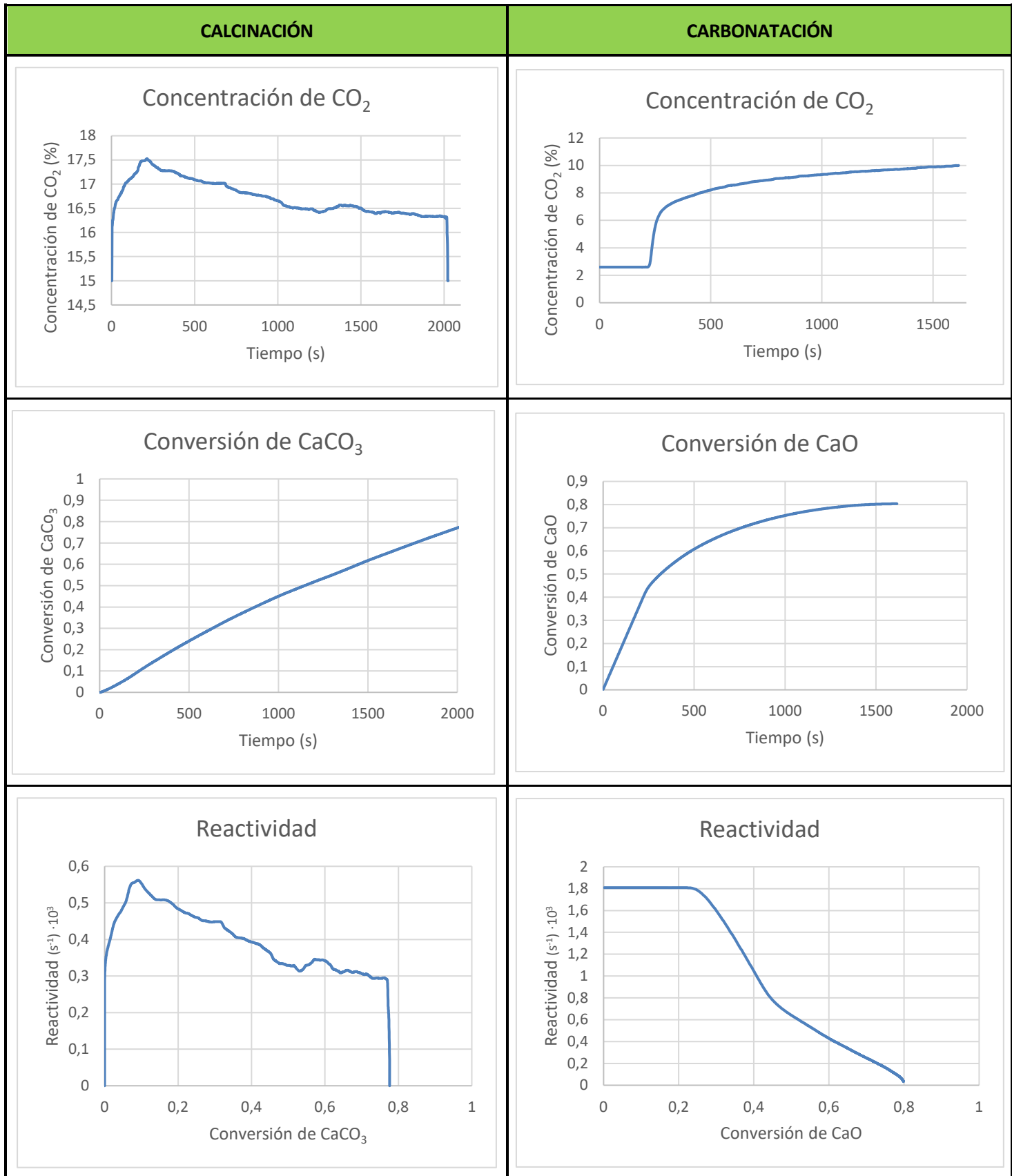


Tabla 5. Concentración de CO₂, conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 2

Como se puede ver en la Tabla 5, durante la etapa de calcinación se obtuvo un pico de 17,5% de concentración de CO₂ a los 4 minutos de operación (que coincide con el máximo en la reactividad de la reacción), y a partir de ese momento, comenzó a bajar progresivamente. Este pico de concentración resulta ser un poco bajo, puesto que el 15% se corresponde con el CO₂ introducido al reactor. Siendo menor que en el caso anterior (con una P_{CO2} = 0,05 bar), sin embargo, se obtiene a un menor tiempo.

En cuanto a la carbonatación, la concentración de CO₂ subió rápidamente a los 4 minutos de operación, momento en el cual se empezó a consumir el CO₂ introducido al reactor para generar CaCO₃. Dicha concentración siguió aumentando a menor ritmo hasta que acabó la reacción a los 25 minutos, una vez que la concentración de CO₂ marcaba el 10% correspondiente al CO₂ introducido, por lo que no se está consumiendo.

Por otro lado, la conversión que se obtuvo en la calcinación fue de 0,78 cuando se encontraba en 30 minutos de operación (similar al caso anterior). Dicha conversión es aceptable, pero necesitó mucho tiempo de operación para alcanzar dicho valor. No obstante, en la carbonatación se consiguió una conversión algo mayor, con un valor de 0,8. Este valor de conversión es bastante bueno para corresponderse con el primer ciclo.

Por último, en cuanto a la reactividad, se consiguió un pico de 0,56 s⁻¹ durante la etapa de calcinación cuando la conversión de CaCO₃ tenía un valor de 0,1. Como se pudo comprobar en la gráfica de concentración de CO₂, en este caso ha reaccionado más lentamente, y es por este motivo que la reactividad resultante es baja. A partir de ese punto, la reactividad comenzó a bajar progresivamente hasta que terminó la reacción, momento en el cual, la reactividad bajó bruscamente.

Atendiendo a la reactividad durante la etapa de carbonatación, se observa un valor constante de 1,8 s⁻¹ al principio de la reacción. En el momento en el que la conversión de CaO es de 0,25, la reactividad comienza a disminuir hasta el final de dicha etapa.

Experimento 3

En la Figura 23 se puede observar el punto experimental del experimento 3 dentro de la matriz de experimentos. Además, para el experimento 3, en la Tabla 6 se muestran las condiciones de operación y los resultados obtenidos en cuanto a conversión y masa de CaCO_3 y CaO , para la etapa de calcinación y carbonatación, respectivamente. Hay que recordar, que las condiciones de carbonatación se mantienen constantes en todos los experimentos.

Finalmente, en la Tabla 7 se muestran las curvas de concentración de CO_2 , conversión y reactividad frente al tiempo para las etapas de calcinación y carbonatación. Estos resultados se comentarán detalladamente en los apartados 4.1. y 4.2. del TFG.

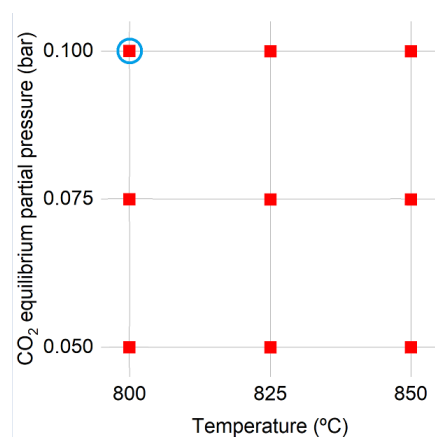


Figura 23. Punto de operación del experimento 3 de carbonatación – calcinación

CALCINACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	800		0,1	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$m \text{CaCO}_3$ (g)
	1,70	0,30	2,70	6,05
Resultados obtenidos	Conversión de CaCO_3		$m \text{CaO}$ generada (g)	
	0,785		2,662	
CARBONATACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	650		0,05	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$m \text{CaO}$ (g)
	1,35	0,15	1,50	2,662
Resultados obtenidos	Conversión de CaO		$m \text{CaCO}_3$ generada (g)	
	0,759		3,608	

Tabla 6. Condiciones de operación en el experimento 3

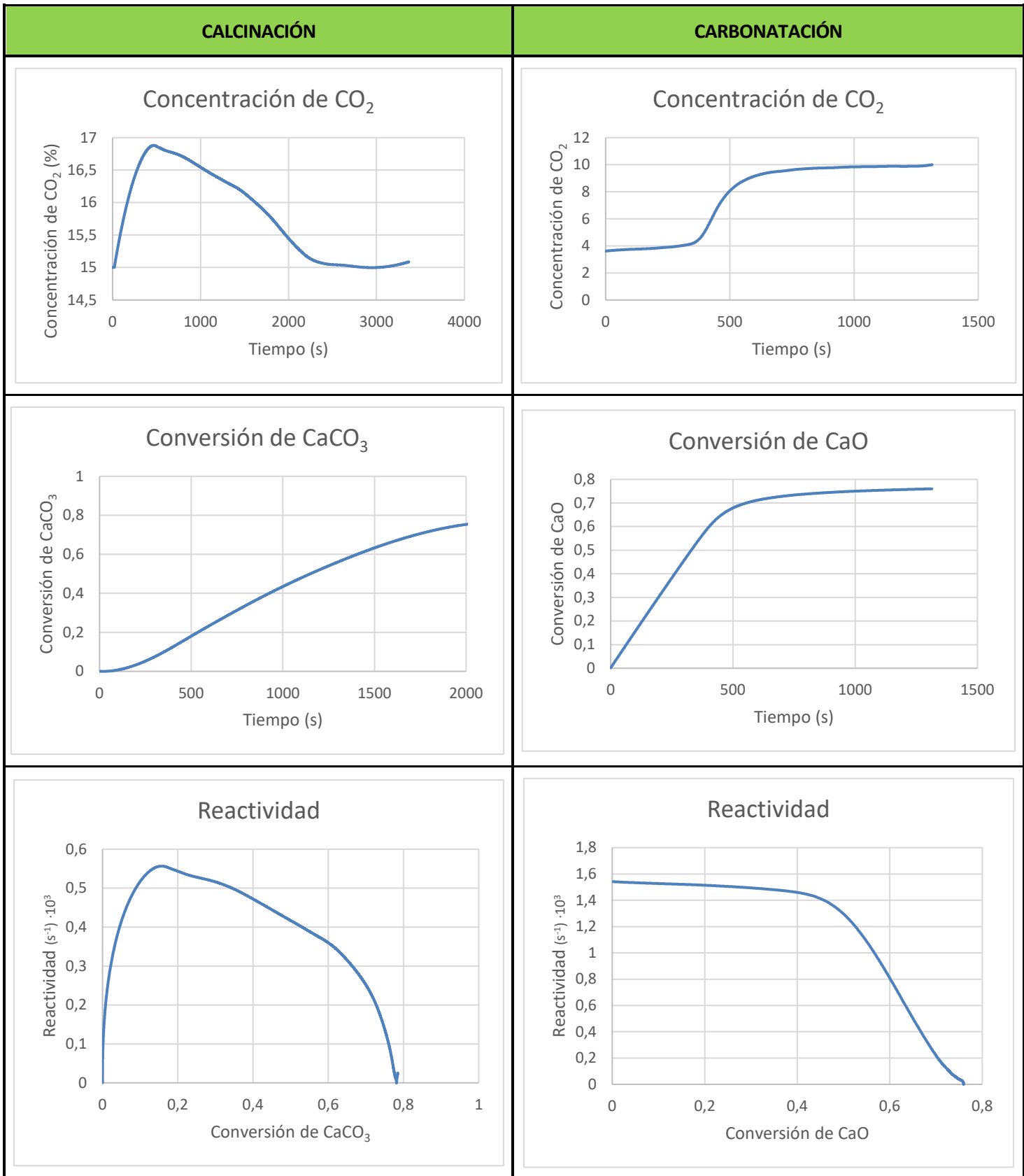


Tabla 7. Concentración de CO₂, conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 3

Como se puede ver en la Tabla 7, durante la etapa de calcinación se obtuvo un pico de 16,9% de concentración de CO_2 a los 8 minutos de operación (que coincide con el máximo en la reactividad de la reacción) y a partir de ese momento, comenzó a bajar progresivamente. Este pico de concentración no resulta ser muy alto, puesto que, igual que en el experimento anterior ($P_{\text{CO}_2} = 0,075$ bar), el 15% se corresponde con el CO_2 introducido al reactor. Aunque en las secciones siguientes se comentará más detalladamente el efecto de la temperatura y de la presión, se puede observar que un aumento de la presión parcial del CO_2 disminuye la concentración de CO_2 en la calcinación.

En cuanto a la carbonatación, la concentración de CO_2 subió rápidamente a los 6 minutos de operación, momento en el que empezó a consumirse el CO_2 para generar CaCO_3 , llegando al 10% de CO_2 en 15 minutos, correspondiente al CO_2 introducido al reactor, por lo que ya no se está consumiendo por la reacción.

Por otro lado, la conversión que se obtuvo tanto en la calcinación como en la carbonatación fue similar, de un valor aproximado de 0,78 en la calcinación y 0,76 en la carbonatación. Dichos valores de conversión son correctos para corresponderse con el primer ciclo. Cabe destacar, que en la calcinación se llegó a esa conversión a los 33 minutos de operación, un tiempo mayor que en la carbonatación (15 minutos).

Por último, en cuanto a la reactividad, se consiguió un pico de $0,55 \text{ s}^{-1}$ durante la etapa de calcinación cuando la conversión de CaCO_3 tenía un valor de 0,18. Al igual que en el experimento anterior, este valor bajo de reactividad es debido a que la descomposición del CaCO_3 se está realizando más lentamente. A partir de ese punto, la reactividad comenzó a bajar progresivamente hasta que terminó la reacción de calcinación.

Atendiendo a la reactividad durante la etapa de carbonatación, se observa un valor en torno a $1,5 \text{ s}^{-1}$ al principio de la reacción. En el momento en el que la conversión de CaO es de 0,4, la reactividad comienza a disminuir rápidamente hasta el final de dicha etapa.

Experimento 4

En la Figura 24 se puede observar el punto experimental del experimento 4 dentro de la matriz de experimentos. Además, para el experimento 4, en la Tabla 8 se muestran las condiciones de operación y los resultados obtenidos en cuanto a conversión y masa de CaCO_3 y CaO , para la etapa de calcinación y carbonatación, respectivamente. Hay que recordar, que las condiciones de carbonatación se mantienen constantes en todos los experimentos.

Finalmente, en la Tabla 9 se muestran las curvas de concentración de CO_2 , conversión y reactividad frente al tiempo para las etapas de calcinación y carbonatación. Estos resultados se comentarán detalladamente en los apartados 4.1. y 4.2. del TFG.

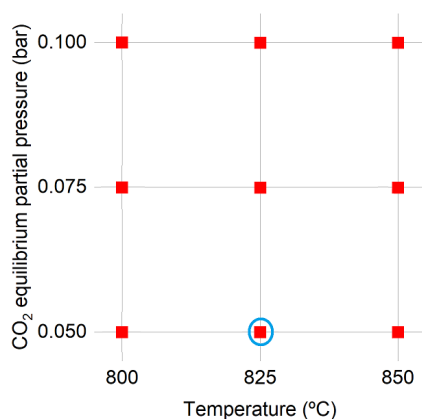


Figura 24. Punto de operación del experimento 4 de carbonatación - calcinación

CALCINACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	825		0,05	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaCO_3 (g)
	0,85	0,15	2,85	6
Resultados obtenidos	Conversión de CaCO_3		m CaO generada (g)	
	0,751		2,525	
CARBONATACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	650		0,05	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaO (g)
	1,35	0,15	1,50	2,525
Resultados obtenidos	Conversión de CaO		m CaCO_3 generada (g)	
	0,783		3,528	

Tabla 8. Condiciones de operación en el experimento 4

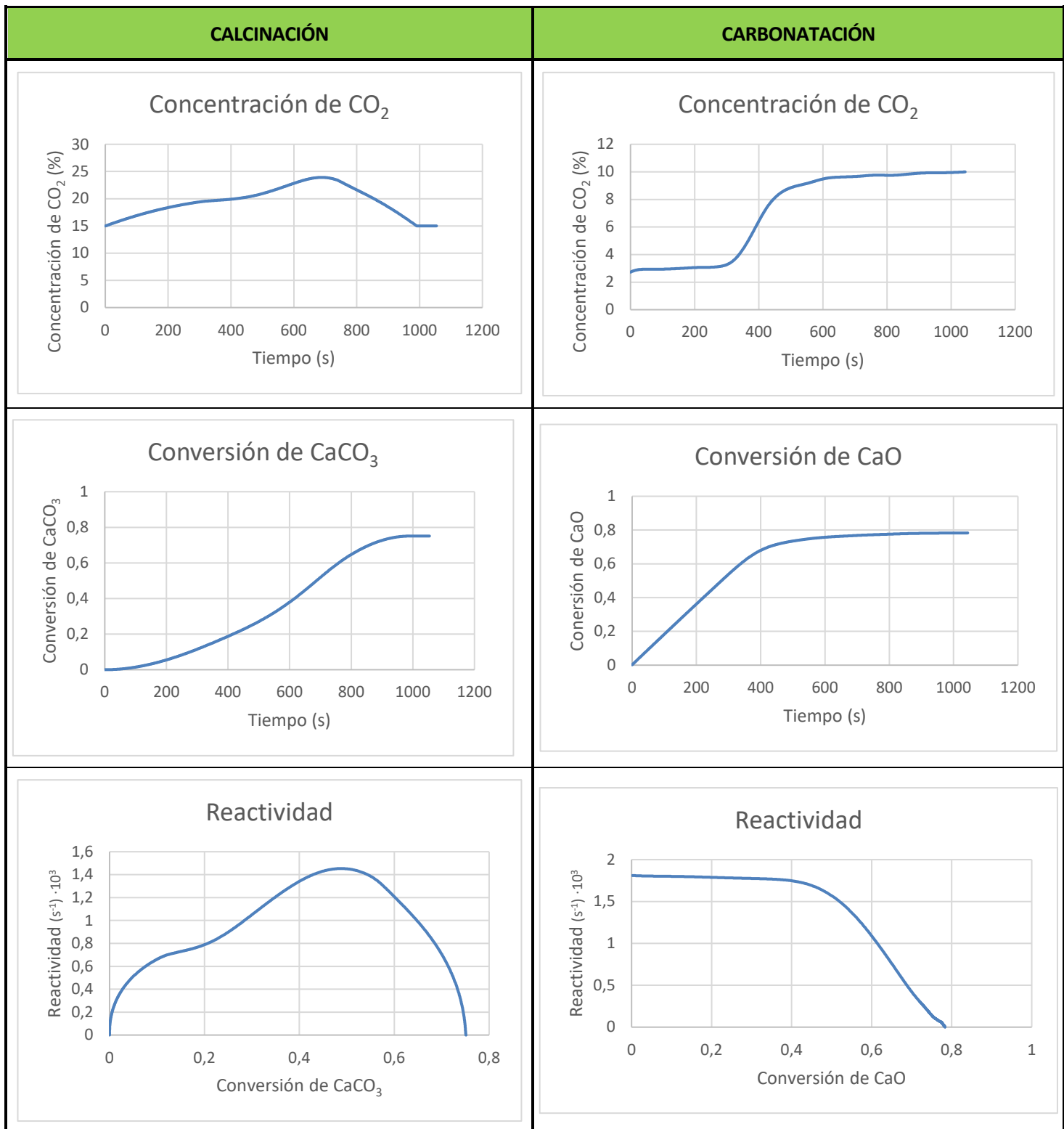


Tabla 9. Concentración de CO₂, conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 4

Como se puede ver en la Tabla 9, durante la etapa de calcinación se obtuvo un pico de 24% de concentración de CO₂ a los 12 minutos de operación. Los resultados obtenidos, una mayor concentración de CO₂ a una menor presión parcial de CO₂, coincide con los obtenidos en el experimento 1. Sin embargo, el pico de porcentaje de CO₂ debería darse al principio de la reacción de calcinación, por lo que ese tiempo de reacción, puede deberse a un error en la toma de medidas, o un cambio en la cinética de la reacción con la temperatura.

En cuanto a la carbonatación, la concentración de CO₂ subió rápidamente a los 5 minutos de operación, momento en el cual comenzó a consumirse el CO₂ introducido en el reactor, terminando dicha etapa a los 14 minutos, cuando la concentración se mantiene en el 10%, que se corresponde con el CO₂ introducido al reactor, por lo que no se está consumiendo nada en la reacción.

Por otro lado, la conversión que se obtuvo en la calcinación fue de 0,75 a los 17 minutos de operación, mientras que la conversión obtenida en la carbonatación fue de 0,78 en el momento que se alcanzó los 14 minutos de operación. Ambas conversiones se corresponden con los valores típicos de conversión durante el primer ciclo.

Por último, en cuanto a la reactividad, se consiguió un pico de 1,45 s⁻¹ durante la etapa de calcinación cuando la conversión de CaCO₃ tenía un valor de 0,5. Al igual que en el caso de la concentración de CO₂ descrito anteriormente, habría que estudiar mejor el motivo de que el pico de reactividad no se obtenga al principio de la reacción de calcinación.

Atendiendo a la reactividad durante la etapa de carbonatación, se observa un valor en torno a 1,7 s⁻¹ al principio de la reacción. En el momento en el que la conversión de CaO es de 0,4, la reactividad comienza a disminuir rápidamente hasta el final de dicha etapa.

Experimento 5

En la Figura 25 se puede observar el punto experimental del experimento 5 dentro de la matriz de experimentos. Además, para el experimento 5, en la Tabla 10 se muestran las condiciones de operación y los resultados obtenidos en cuanto a conversión y masa de CaCO_3 y CaO , para la etapa de calcinación y carbonatación, respectivamente. Hay que recordar, que las condiciones de carbonatación se mantienen constantes en todos los experimentos.

Finalmente, en la Tabla 11 se muestran las curvas de concentración de CO_2 , conversión y reactividad frente al tiempo para las etapas de calcinación y carbonatación. Estos resultados se comentarán detalladamente en los apartados 4.1. y 4.2. del TFG.

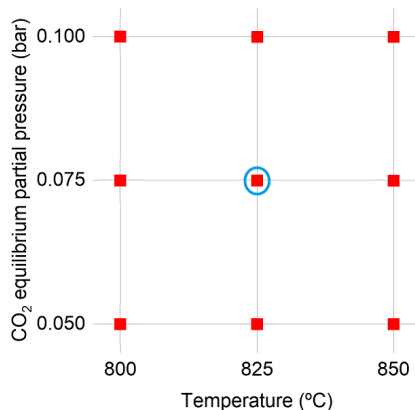


Figura 25. Punto de operación del experimento 5 de carbonatación – calcinación

CALCINACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	825		0,075	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaCO_3 (g)
	1,275	0,225	2,775	6,06
Resultados obtenidos	Conversión de CaCO_3		m CaO generada (g)	
	0,778		2,623	
CARBONATACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	650		0,05	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaO (g)
	1,35	0,15	1,50	2,643
Resultados obtenidos	Conversión de CaO		m CaCO_3 generada (g)	
	0,805		3,795	

Tabla 10. Condiciones de operación en el experimento 5

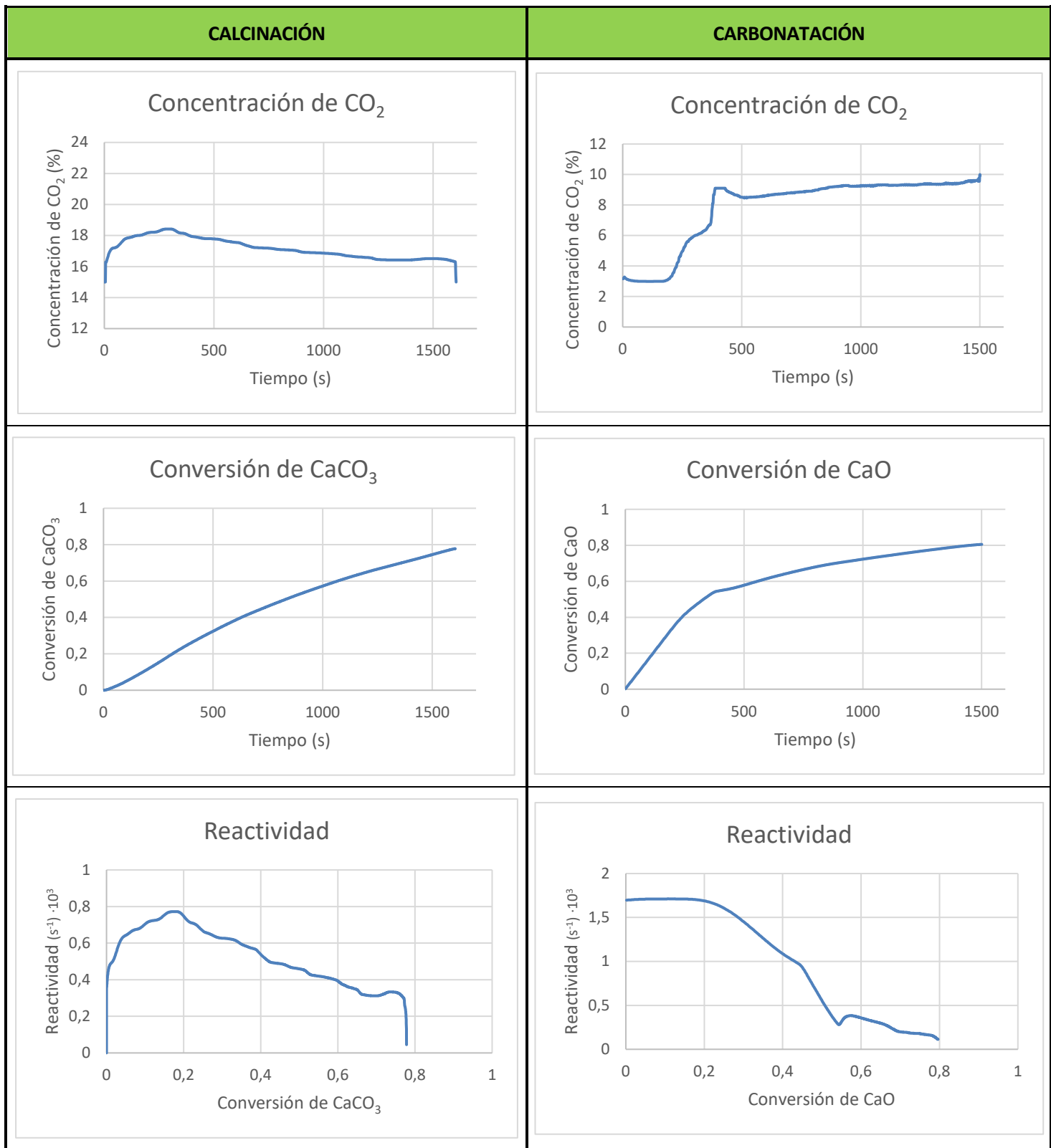


Tabla 11. Concentración de CO₂, conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 5

Como se puede ver en la Tabla 11, durante la etapa de calcinación se obtuvo un pico de 18,5% de concentración de CO_2 a los 4 minutos de operación (que coincide con el máximo en la reactividad de la reacción), sin embargo, en este experimento se mantuvo con un valor de concentración casi constante comparado con los experimentos descritos anteriormente, además de ser un valor pequeño, puesto que el 15% se corresponde con el CO_2 introducido al reactor. Al igual que para una temperatura de 800°C , se observa que a medida que aumenta la presión parcial de CO_2 , disminuye el pico de concentración de CO_2 obtenido.

En cuanto a la carbonatación, la concentración de CO_2 subió rápidamente a los 3 minutos de operación, momento en el cual comenzó a consumirse el CO_2 para generar CaCO_3 , observándose un pico fuera de lo común a los 7 minutos, que puede deberse a un error experimental durante la medida.

Por otro lado, la conversión que se obtuvo tanto en la calcinación como en la carbonatación fue similar, de un valor aproximado de 0,78 en la calcinación y 0,8 en la carbonatación. Estos valores de conversión son razonables para corresponderse con el primer ciclo. Cabe destacar, que en la calcinación se llegó a esa conversión a los 27 minutos de operación, un tiempo ligeramente mayor que en la carbonatación (25 minutos).

Por último, en cuanto a la reactividad, se consiguió un pico de $0,77 \text{ s}^{-1}$ durante la etapa de calcinación cuando la conversión de CaCO_3 tenía un valor de 0,18. Este valor de reactividad no es excesivamente pequeño, pero tampoco es muy alto. A partir de ese punto, la reactividad comenzó a bajar progresivamente hasta que terminó la reacción de calcinación. Cabe destacar, que al final de la reacción de calcinación se observa un pico en la reactividad, pudiéndose atribuir a un error en la medida.

Atendiendo a la reactividad durante la etapa de carbonatación, se observa un valor en torno a $1,7 \text{ s}^{-1}$ al principio de la reacción. En el momento en el que la conversión de CaO es de 0,2, la reactividad comienza a disminuir rápidamente hasta el fin de dicha etapa, y, al igual que en la calcinación, se observa un pico anómalo cuando la conversión llega a 0,56.

Experimento 6

En la Figura 26 se puede observar el punto experimental del experimento 6 dentro de la matriz de experimentos. Además, para el experimento 6, en la Tabla 12 se muestran las condiciones de operación y los resultados obtenidos en cuanto a conversión y masa de CaCO_3 y CaO , para la etapa de calcinación y carbonatación, respectivamente. Hay que recordar, que las condiciones de carbonatación se mantienen constantes en todos los experimentos.

Finalmente, en la Tabla 13 se muestran las curvas de concentración de CO_2 , conversión y reactividad frente al tiempo para las etapas de calcinación y carbonatación. Estos resultados se comentarán detalladamente en los apartados 4.1. y 4.2. del TFG.

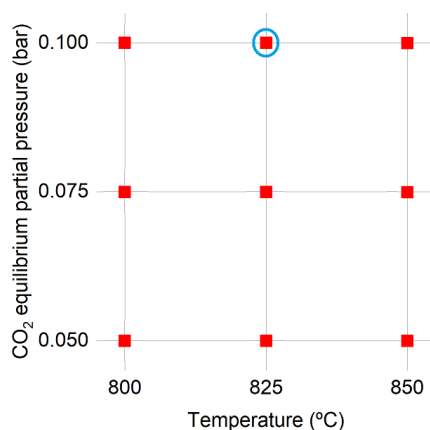


Figura 26. Punto de operación del experimento 6 de carbonatación – calcinación

CALCINACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P _{CO₂} (bar)	
	825		0,1	
Datos de partida	Q _{N₂} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q _{CO₂} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q _{H₂O} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaCO ₃ (g)
	1,70	0,30	2,70	6,08
Resultados obtenidos	Conversión de CaCO ₃		m CaO generada (g)	
	0,811		2,763	
CARBONATACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P _{CO₂} (bar)	
	650		0,05	
Datos de partida	Q _{N₂} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q _{CO₂} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q _{H₂O} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaO (g)
	1,35	0,15	1,50	2,763
Resultados obtenidos	Conversión de CaO		m CaCO ₃ generada (g)	
	0,662		3,264	

Tabla 12. Condiciones de operación en el experimento 6

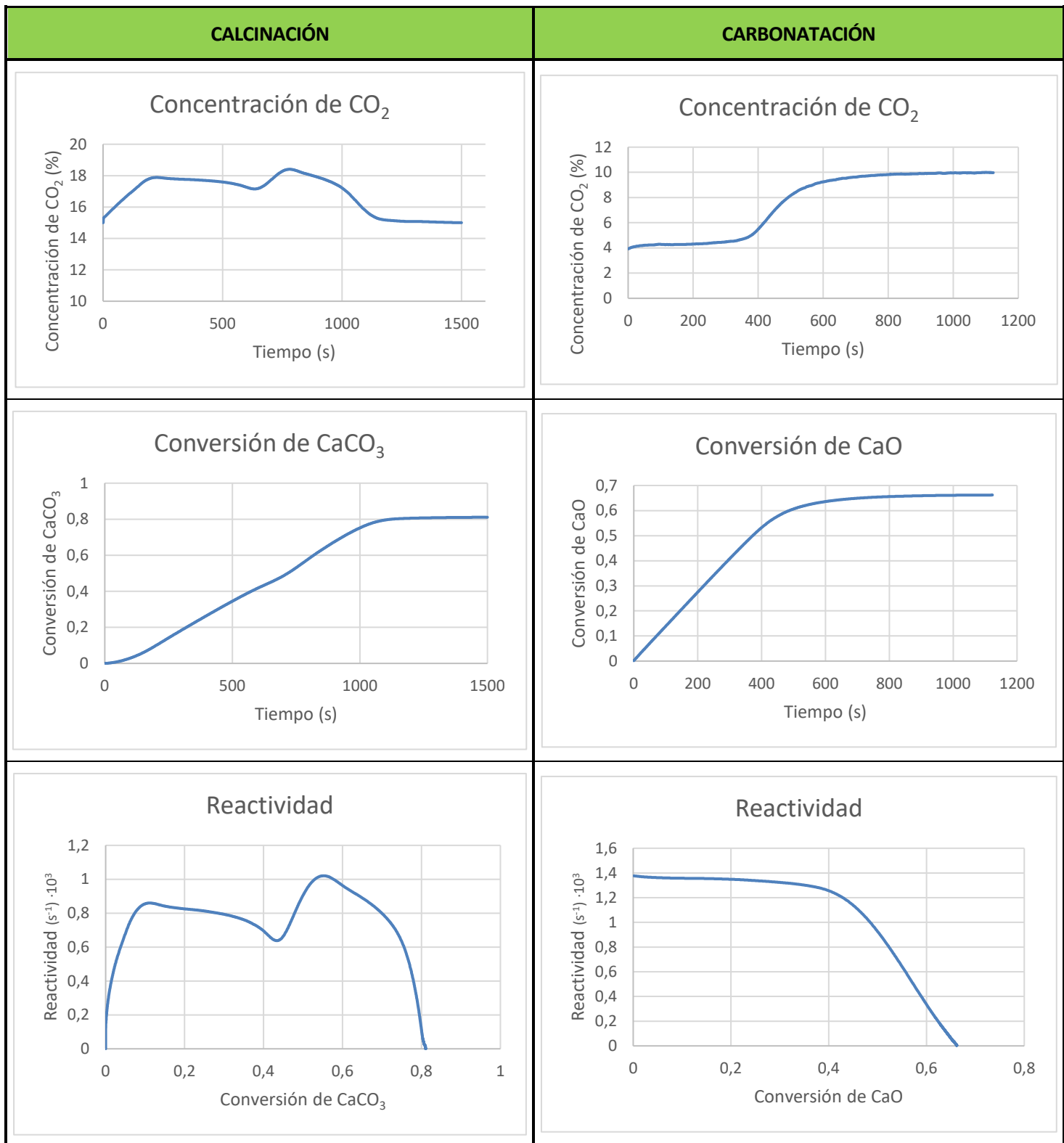


Tabla 13. Concentración de CO₂, conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 6

Como se puede ver en la Tabla 13, durante la etapa de calcinación se obtuvo un pico de 18% de concentración de CO₂ a los 4 minutos de operación, y a partir de ese momento, comenzó a bajar progresivamente. Sin embargo, se puede apreciar un pico de concentración a los 12 minutos, que puede deberse a una mala mezcla de los reactivos al principio de dicha etapa y posteriormente, se consiga mezclar y reaccionar algo de lo que no había reaccionado antes.

En cuanto a la carbonatación, la concentración de CO₂ subió rápidamente a los 5 minutos de operación, momento en el cual comenzó a consumirse el CO₂ introducido al reactor, llegando al 10% de CO₂ en 13 minutos cuando ya todo el CO₂ introducido al reactor salía sin reaccionar nada.

Por otro lado, la conversión que se obtuvo en la calcinación de 0,8 y una conversión de 0,65 en la carbonatación. La conversión obtenida durante la calcinación es bastante aceptable para corresponderse con el primer ciclo, sin embargo, la conversión obtenida durante la carbonatación resulta ser un poco más baja de lo habitual durante el primer ciclo. Cabe destacar, que en la calcinación se llegó a esa conversión a los 18 minutos de operación, un tiempo mayor que en la carbonatación (13 minutos).

Por último, en cuanto a la reactividad, se consiguió un pico de 0,85 s⁻¹ durante la etapa de calcinación cuando la conversión de CaCO₃ tenía un valor de 0,1. Este valor de reactividad no es bajo, pero tampoco es muy elevado. Al igual que pasa en la gráfica de concentración de CO₂, se puede observar un aumento de la reactividad cuando la conversión alcanzó el valor de 0,45, lo cual se puede atribuir a un error experimental en la medida.

Atendiendo a la reactividad durante la etapa de carbonatación, se observa un valor en torno a 1,4 s⁻¹ al principio de la reacción. En el momento en el que la conversión de CaO es de 0,4, la reactividad comienza a disminuir rápidamente hasta el final de dicha etapa.

Experimento 7

En la Figura 27 se puede observar el punto experimental del experimento 7 dentro de la matriz de experimentos. Además, para el experimento 7, en la Tabla 14 se muestran las condiciones de operación y los resultados obtenidos en cuanto a conversión y masa de CaCO_3 y CaO , para la etapa de calcinación y carbonatación, respectivamente. Hay que recordar, que las condiciones de carbonatación se mantienen constantes en todos los experimentos.

Finalmente, en la Tabla 15 se muestran las curvas de concentración de CO_2 , conversión y reactividad frente al tiempo para las etapas de calcinación y carbonatación. Estos resultados se comentarán detalladamente en los apartados 4.1. y 4.2. del TFG.

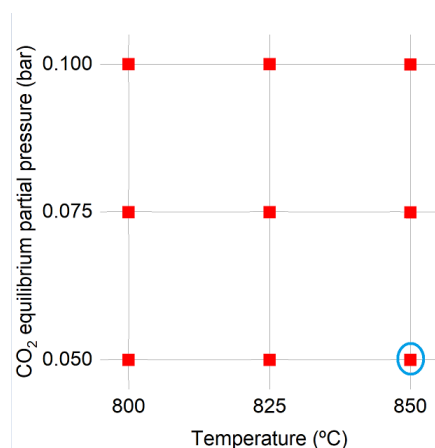


Figura 27. Punto de operación del experimento 7 de carbonatación – calcinación

CALCINACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	850		0,05	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaCO_3 (g)
	0,85	0,15	2,85	6,06
Resultados obtenidos	Conversión de CaCO_3		m CaO generada (g)	
	0,755		2,565	
CARBONATACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	650		0,05	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaO (g)
	1,35	0,15	1,50	2,565
Resultados obtenidos	Conversión de CaO		m CaCO_3 generada (g)	
	0,648		2,964	

Tabla 14. Condiciones de operación en el experimento 7

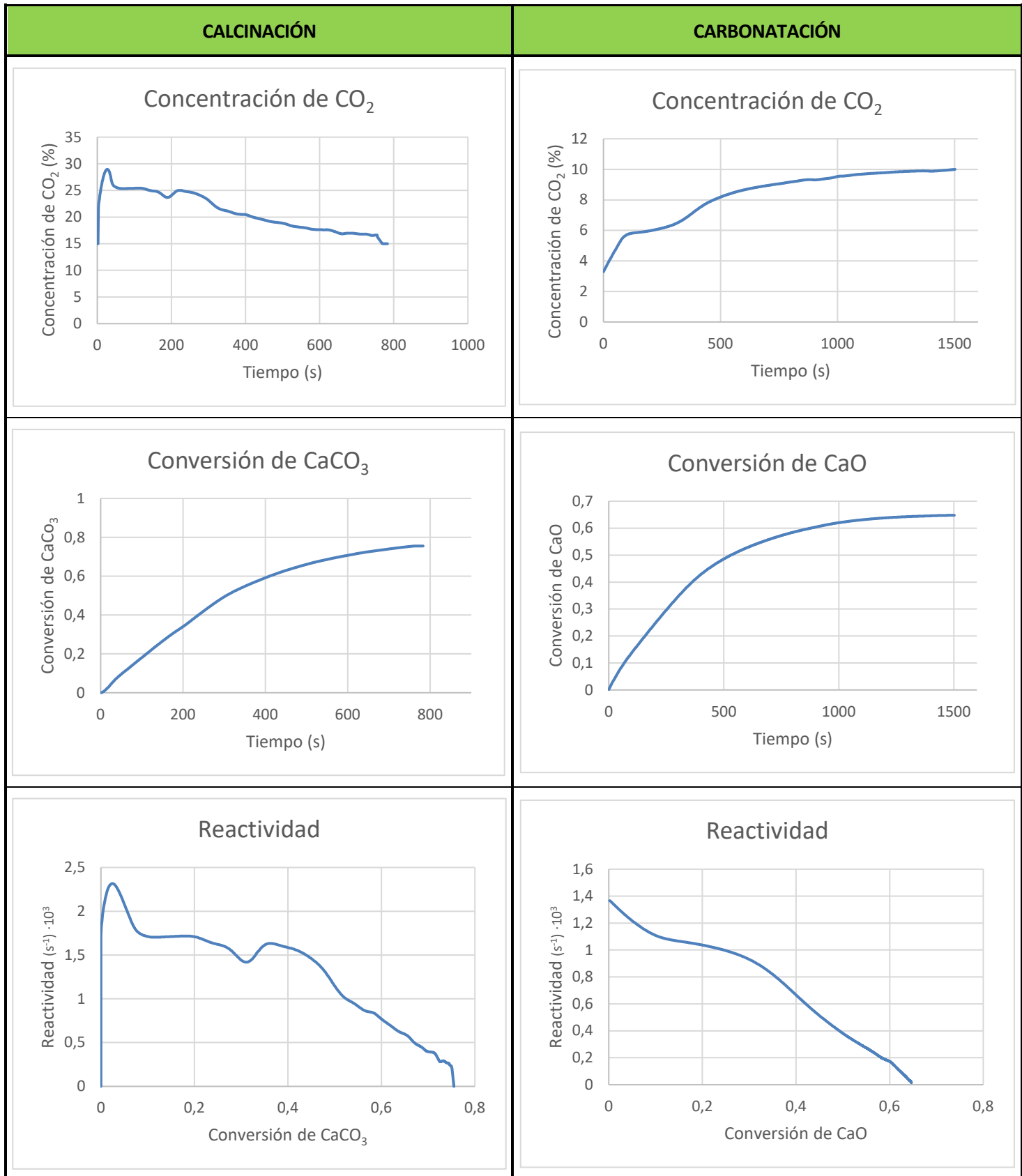


Tabla 15. Concentración de CO₂, conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 7

Como se puede ver en la Tabla 15, durante la etapa de calcinación se obtuvo un pico de 28% de concentración de CO₂ nada más comenzar dicha etapa (que coincide con el máximo en la reactividad de la reacción). Este pico de concentración es de un valor aceptable y suele darse al principio de la reacción de calcinación, y a partir de ese momento, comenzó a bajar progresivamente. Al igual que en los casos anteriores, el valor máximo se obtiene a una menor presión parcial de CO₂.

En cuanto a la carbonatación, la concentración de CO₂ fue aumentando hasta que llegó al 10% a los 25 minutos de operación, que corresponde con el CO₂ que se introduce al reactor.

Por otro lado, la conversión que se obtuvo tanto en la calcinación fue de 0,75 a los 13 minutos de operación, siendo un valor de conversión aceptable para el primer ciclo, mientras que la conversión obtenida en la etapa de carbonatación fue significativamente menor, en torno a 0,65. Este valor de conversión es considerablemente bajo para pertenecer al primer ciclo.

Por último, en cuanto a la reactividad, se consiguió un pico de $2,3 \text{ s}^{-1}$ nada más comenzar la etapa de calcinación. Este valor de reactividad es elevado, por lo que la tendencia de los reactivos a generar los productos es alta. A partir de ese punto, la reactividad comenzó a bajar hasta que terminó la reacción con una conversión de 0,75.

Atendiendo a la reactividad durante la etapa de carbonatación, se observa una curva decreciente a partir de una reactividad de $1,4 \text{ s}^{-1}$.

Experimento 8

En la Figura 28 se puede observar el punto experimental del experimento 8 dentro de la matriz de experimentos. Además, para el experimento 8, en la Tabla 16 se muestran las condiciones de operación y los resultados obtenidos en cuanto a conversión y masa de CaCO_3 y CaO , para la etapa de calcinación y carbonatación, respectivamente.

Finalmente, en la Tabla 17 se muestran las curvas de concentración de CO_2 , conversión y reactividad frente al tiempo para las etapas de calcinación y carbonatación. Estos resultados se comentarán detalladamente en los apartados 4.1. y 4.2. del TFG.

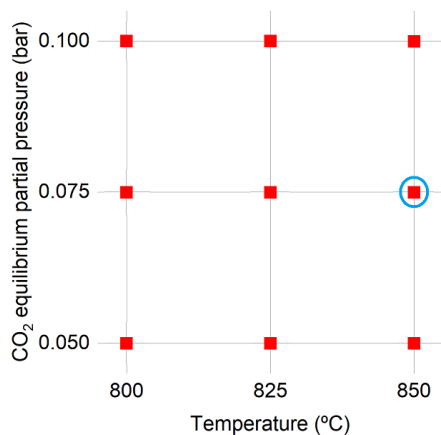


Figura 28. Punto de operación del experimento 8 de carbonatación – calcinación

CALCINACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	850		0,075	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaCO_3 (g)
	1,275	0,225	2,775	6
Resultados obtenidos	Conversión de CaCO_3		m CaO generada (g)	
	0,781		2,628	
CARBONATACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	650		0,05	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaO (g)
	1,35	0,15	1,50	2,628
Resultados obtenidos	Conversión de CaO		m CaCO_3 generada (g)	
	0,827		3,876	

Tabla 16. Condiciones de operación en el experimento 8

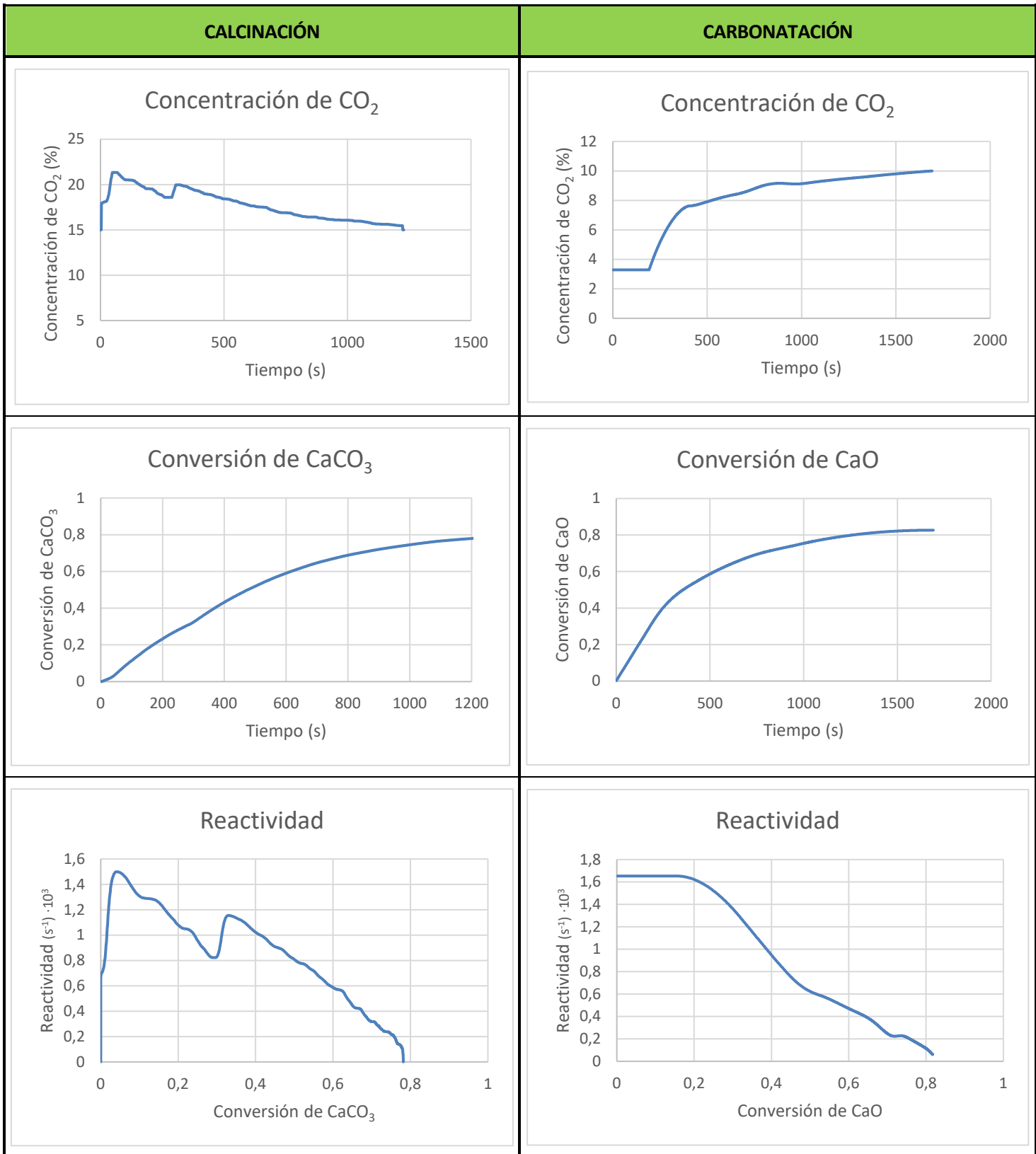


Tabla 17. Concentración de CO₂, conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 8

Como se puede ver en la Tabla 17, durante la etapa de calcinación se obtuvo un pico de 21% de concentración de CO_2 nada más comenzar la reacción. Este valor de concentración es bastante correcto, porque un 15% se corresponde al CO_2 introducido en el reactor, por lo que el resto pertenece al CO_2 de la reacción. A partir de ese momento, comenzó a bajar progresivamente. Sin embargo, se puede apreciar un pico de concentración a los 7 minutos. La forma de las gráficas con diferentes picos, pueden deberse a errores experimentales, o bien a la propia cinética del proceso, ya que la formación de estos picos en las curvas de la reacción se observa a medida que aumenta la temperatura.

En cuanto a la carbonatación, la concentración de CO_2 subió rápidamente a los 3 minutos de operación, llegando al 10% de CO_2 en 25 minutos, momento en el cual el CO_2 dejaba de reaccionar con el CaO .

Por otro lado, la conversión que se obtuvo en la calcinación de 0,78 y una conversión de 0,83 en la carbonatación. Estos valores de conversión son idóneos para corresponderse con el primer ciclo. Cabe destacar, que en la calcinación se llegó a esa conversión a los 20 minutos de operación, un tiempo menor que en la carbonatación (25 minutos). Esto se debe a una elevada temperatura de operación (850°C) durante la calcinación.

Por último, en cuanto a la reactividad, se consiguió un pico de $1,5 \text{ s}^{-1}$ al principio de la etapa de calcinación cuando la conversión de CaCO_3 tenía un valor inferior a 0,1. Al igual que pasa en la gráfica de concentración de CO_2 , se puede observar un aumento de la reactividad cuando la conversión alcanzó el valor de 0,3, lo cual se puede atribuir a un error experimental en la medida.

Atendiendo a la reactividad durante la etapa de carbonatación, se observa un valor constante en torno a $1,65 \text{ s}^{-1}$ al principio de la reacción. En el momento en el que la conversión de CaO es de 0,2, la reactividad comienza a disminuir rápidamente hasta el final de dicha etapa.

Experimento 9

En la Figura 29 se puede observar el punto experimental del experimento 9 dentro de la matriz de experimentos. Además, para el experimento 9, en la Tabla 18 se muestran las condiciones de operación y los resultados obtenidos en cuanto a conversión y masa de CaCO_3 y CaO , para la etapa de calcinación y carbonatación, respectivamente. Hay que recordar, que las condiciones de carbonatación se mantienen constantes en todos los experimentos.

Finalmente, en la Tabla 19 se muestran las curvas de concentración de CO_2 , conversión y reactividad frente al tiempo para las etapas de calcinación y carbonatación. Estos resultados se comentarán detalladamente en los apartados 4.1. y 4.2. del TFG.

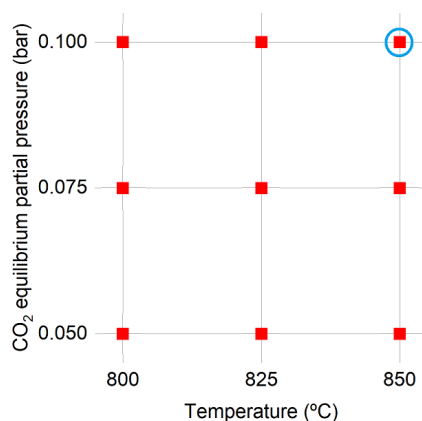


Figura 29. Punto de operación del experimento 9 de carbonatación - calcinación

CALCINACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	850		0,1	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaCO_3 (g)
	1,7	0,3	2,70	6,04
Resultados obtenidos	Conversión de CaCO_3		m CaO generada (g)	
	0,784		2,653	
CARBONATACIÓN				
Punto de operación	Temperatura (°C)		P_{CO_2} (bar)	
	650		0,05	
Datos de partida	Q_{N_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	Q_{CO_2} ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\frac{\text{NL}}{\text{min}}$)	m CaO (g)
	1,35	0,15	1,50	2,653
Resultados obtenidos	Conversión de CaO		m CaCO_3 generada (g)	
	0,710		3,362	

Tabla 18. Condiciones de operación en el experimento 9

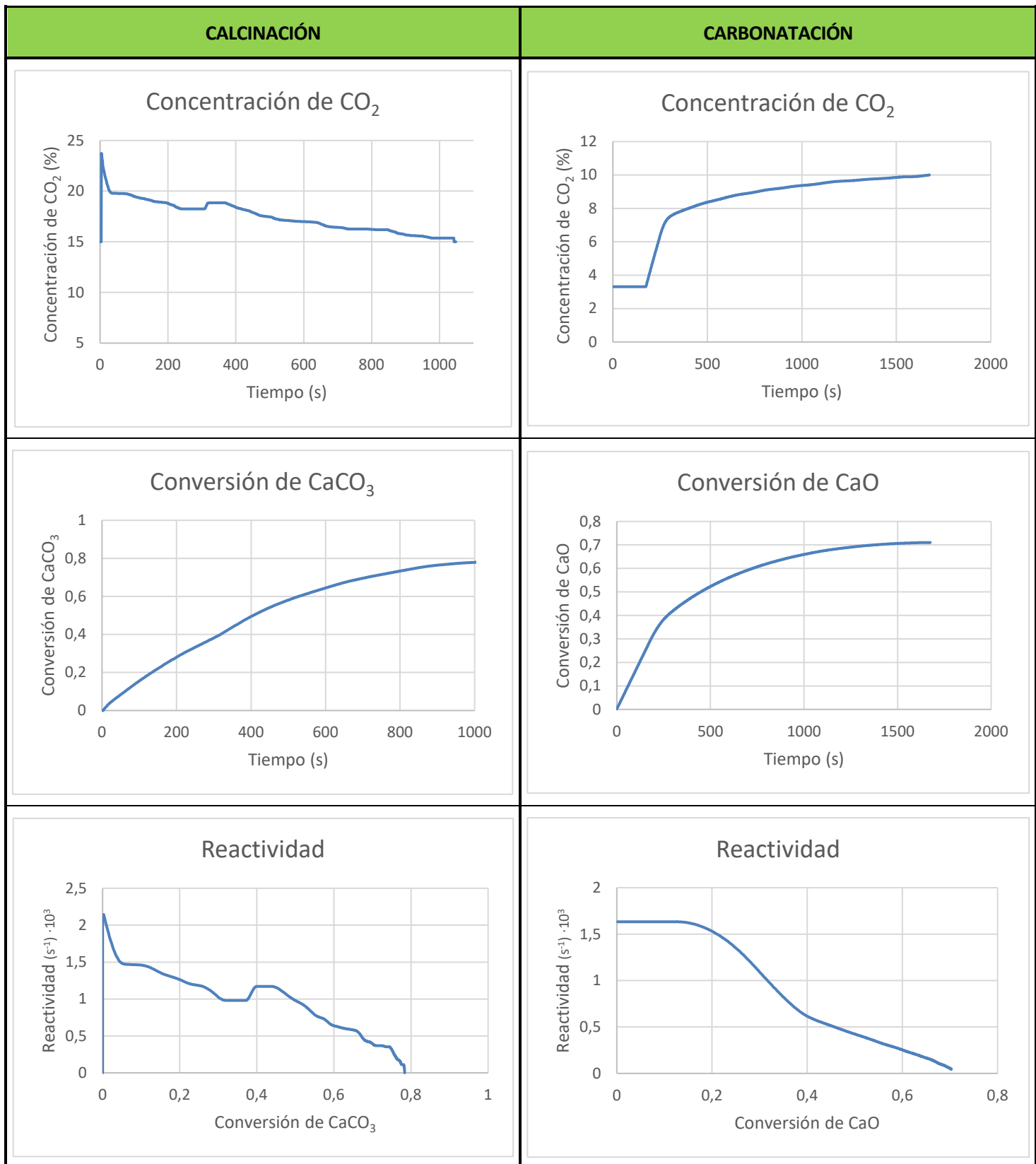


Tabla 19. Concentración de CO₂, conversión y reactividad de la calcinación y carbonatación durante el experimento 9

Como se puede ver en la Tabla 19, durante la etapa de calcinación se obtuvo un pico de 24% de concentración de CO₂ al principio de dicha etapa, (que coincide con el máximo en la reactividad de la reacción). Este pico de concentración es de un valor aceptable y suele darse al principio de la reacción de calcinación y, a partir de ese momento, comenzó a bajar progresivamente.

En cuanto a la carbonatación, la concentración de CO₂ subió rápidamente a los 3 minutos de operación, llegando al 10% de CO₂ en 25 minutos, momento en el cual el CO₂ dejó de reaccionar con el CaO.

Por otro lado, la conversión que se obtuvo en la calcinación fue de 0,78 y una conversión de 0,71 en la carbonatación. La conversión obtenida durante la calcinación es aceptable, sin embargo, la conversión alcanzada en la etapa de carbonatación no resultó ser tan elevada para ser el primer ciclo.

Cabe destacar, que al igual que ocurrió en el experimento anterior, en la calcinación se llegó a esa conversión a los 16 minutos de operación, un tiempo menor que en la carbonatación (25 minutos). Esto se debe a una elevada temperatura de operación (850°C) durante la calcinación.

Por último, en cuanto a la reactividad, se consiguió un pico de $2,1 \text{ s}^{-1}$ durante la etapa de calcinación nada más comenzar la etapa de calcinación. En ese punto, la tendencia de los reactivos para generar productos es máxima. A partir de ese punto, la reactividad comenzó a bajar progresivamente hasta que terminó la reacción.

Atendiendo a la reactividad durante la etapa de carbonatación, se observa un valor en torno a $1,6 \text{ s}^{-1}$ al principio de la reacción. En el momento en el que la conversión de CaO es de 0,17, la reactividad comienza a disminuir rápidamente hasta el final de dicha etapa.

Para poder analizar mejor los resultados obtenidos, a continuación, se van a comparar los experimentos realizados en base al parámetro que se quiera estudiar.

4.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para estudiar el efecto de la temperatura se ha representado los 9 experimentos en una misma figura para la concentración de CO₂, conversión y reactividad, fijando la presión parcial de CO₂ y variando la temperatura entre 800, 825 y 850°C en las etapas de calcinación y carbonatación respectivamente.

A continuación, se procede a detallar el efecto de la temperatura la etapa de calcinación:

4.1.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ETAPA DE CALCINACIÓN

En la Figura 30 se puede observar el efecto de la temperatura en la concentración de CO₂ durante la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados.

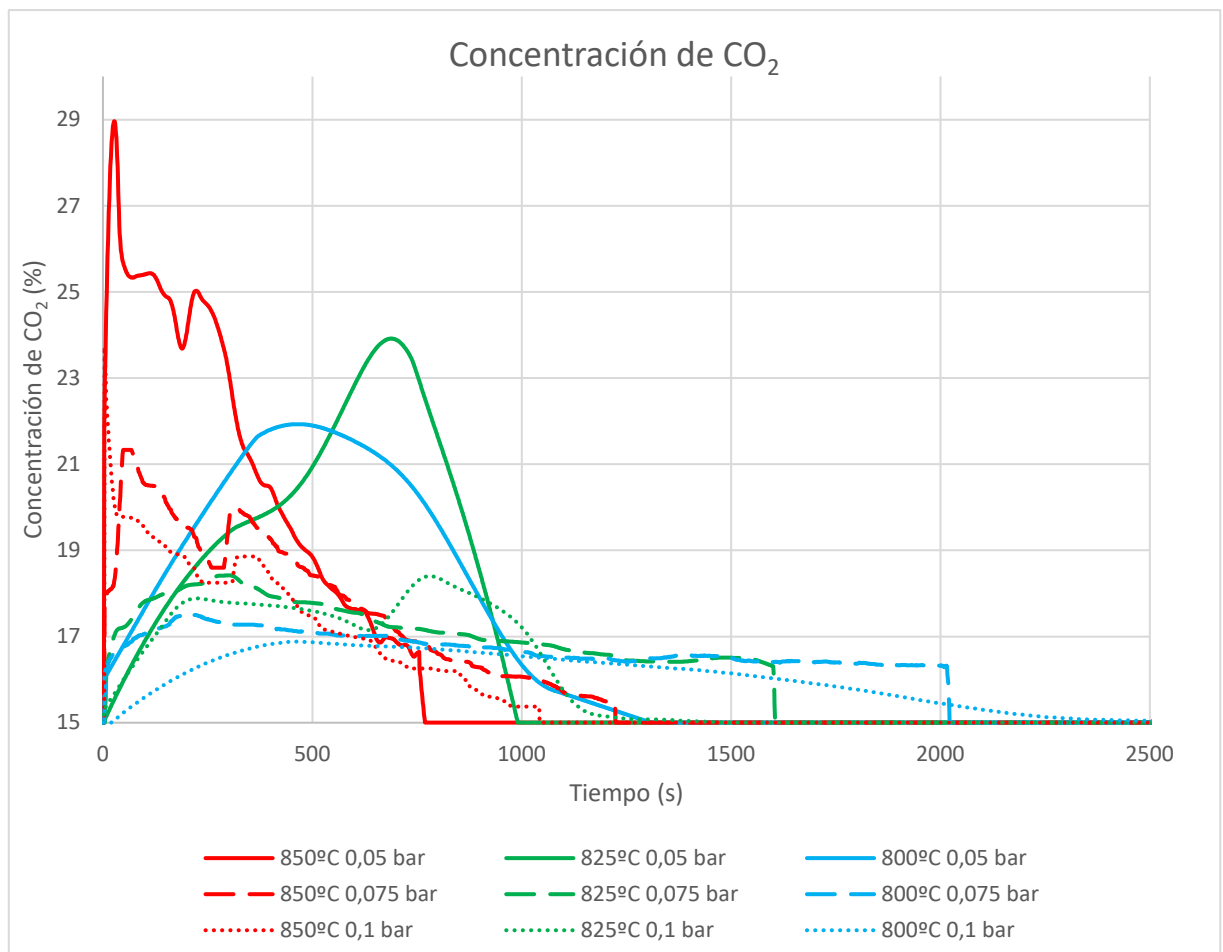


Figura 30. Efecto de la temperatura en la concentración de CO₂ en la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados

Como se puede ver en la Figura 30, la temperatura influye significativamente en la concentración de CO₂ durante la calcinación. Se puede comprobar que, cuando la temperatura es más alta, la concentración de CO₂ es mayor, por lo que se puede confirmar que la temperatura es beneficioso para el proceso. Además, los picos de máxima concentración se alcanzan más rápidamente, indicando que la cinética del proceso aumenta con la temperatura. Dicha afirmación se puede justificar con la ecuación de Arrhenius (Ecuación 8).

$$k_c = A \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \text{ [Ecuación 8]}$$

Donde:

k_c: constante cinética

A: factor pre-exponencial

E_a: energía de activación (J/mol)

R: constante de los gases ideales (8,314 J/(mol·K))

T: temperatura (K)

Aunque no se conocen los datos del favor pre-exponencial ni la energía de activación, por lo que no se ha determinado la constante cinética de la reacción.

Observando las gráficas pertenecientes a las temperaturas de 825°C y 800°C, se puede ver que la concentración de CO₂ tarda más en llegar al máximo, y esto es debido a que, si se aumenta la temperatura, se acelera la reacción.

Por otro lado, se puede comprobar que una menor presión también aumenta concentración de CO₂, y este suceso se puede ver para las tres temperaturas de operación. Este caso será desarrollado con mayor detalle en el apartado de efecto de la presión, descrito posteriormente.

En la Figura 31 se puede observar el efecto de la temperatura en la conversión de CaCO₃ durante la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados.

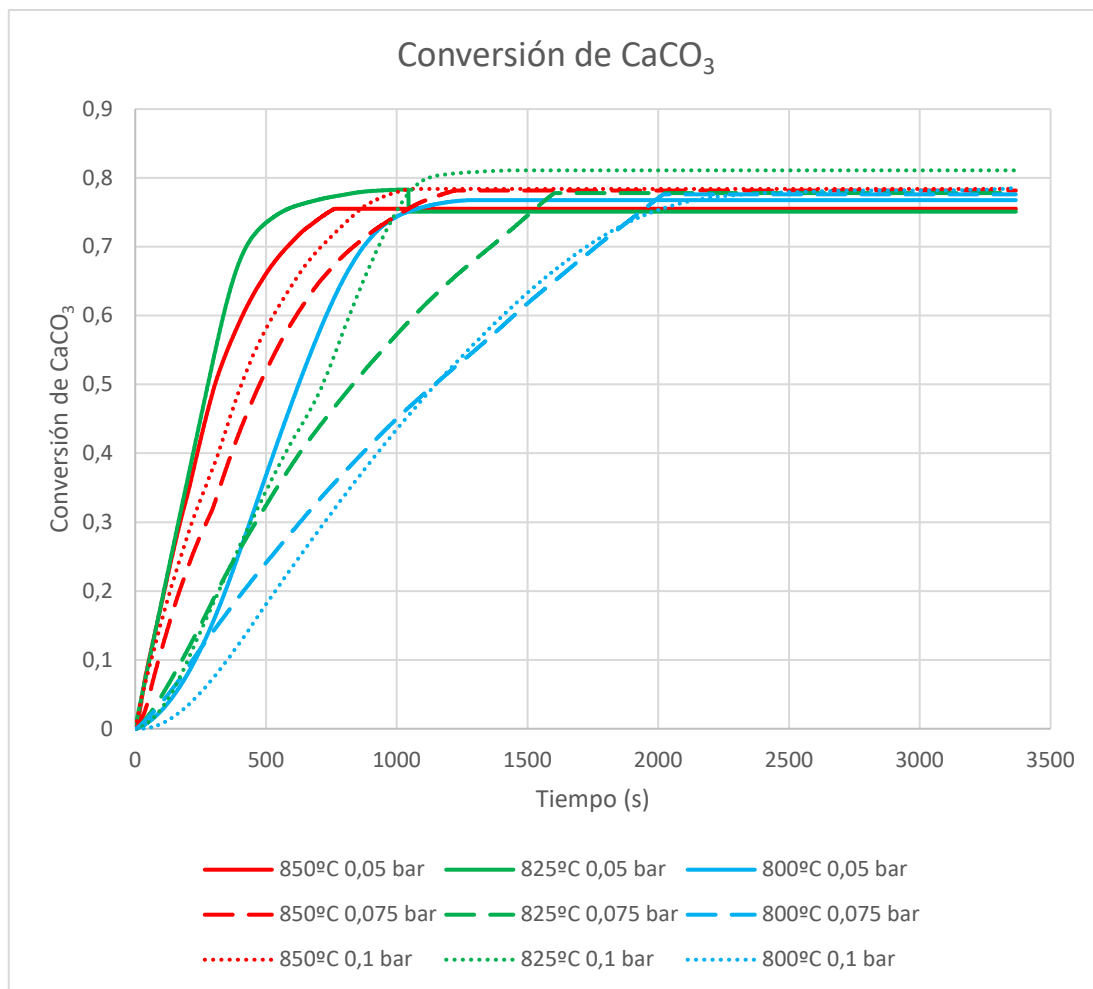


Figura 31. Efecto de la temperatura en la conversión de CaCO_3 en la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados

Como se puede ver en la Figura 31, la temperatura afecta significativamente en la conversión de CaCO_3 en la etapa de calcinación. Como se puede comprobar, una mayor temperatura supone alcanzar la conversión más rápidamente, y esto es debido a que se acelera la reacción.

Exceptuando la conversión de 825°C a 0,05 bar (curva verde continua), se puede observar como la conversión a 850°C para las tres presiones (curvas rojas), llegan antes al valor de la conversión definitiva.

Cabe recalcar, que apenas se aprecia diferencia en cuanto a la conversión obtenida para cada temperatura, puesto que en todos los casos se obtiene una conversión que comprende un rango de 0,75 – 0,8.

Por último, hay que destacar que el efecto de la presión también se ve afectado en la conversión, aunque en menor medida que la temperatura. Este caso será descrito posteriormente con mayor detalle en el apartado de efecto de la presión.

En la Figura 32 se puede observar el efecto de la temperatura en la reactividad durante

la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados.

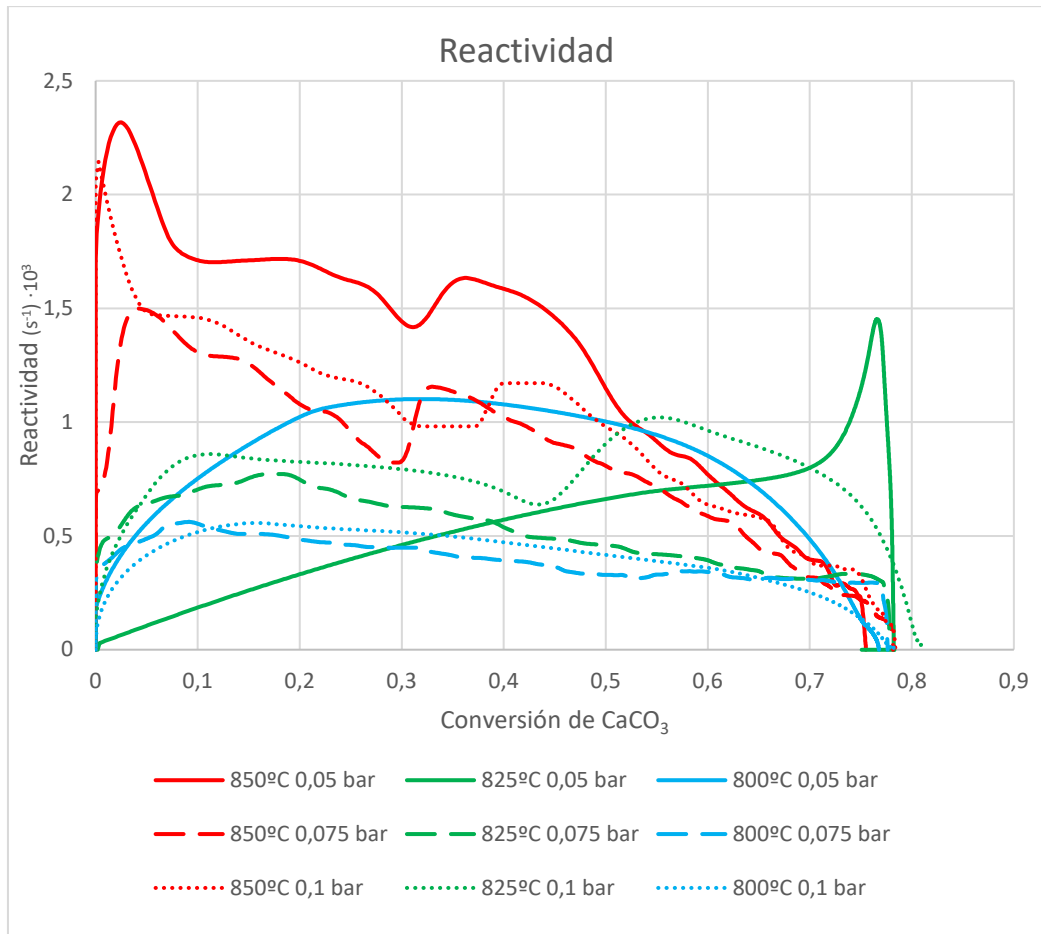


Figura 32. Efecto de la temperatura en la reactividad en la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados

Como se puede ver en la Figura 32, el efecto de la temperatura afecta significativamente en la reactividad de la reacción durante la etapa de la calcinación. Se puede comprobar que, a una mayor temperatura, como es la curva de 850°C (curvas rojas), se obtiene una mayor reactividad al principio de la reacción, en comparación con las curvas de menor temperatura (verdes y azules).

Todas las curvas comienzan con una reactividad mayor (cuanto más alta es la temperatura, mayor es la reactividad), llegan a un pico de máxima reactividad y comienzan a disminuir conforme aumenta la conversión de $CaCO_3$. Este suceso se cumple para todas las curvas de condiciones de operación excepto la curva de 825°C y 0,05 bar (curva verde continua), la cual sigue un comportamiento anómalo debido a un error experimental durante la medida.

En cuanto al efecto de la presión, también se ve afectado, situándose las curvas de menor presión por encima. Este suceso será descrito posteriormente en el apartado de efecto de presión.

4.1.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ETAPA DE CARBONATACIÓN

En la Figura 33 se puede observar el efecto de la temperatura en la concentración de CO_2 durante la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados.

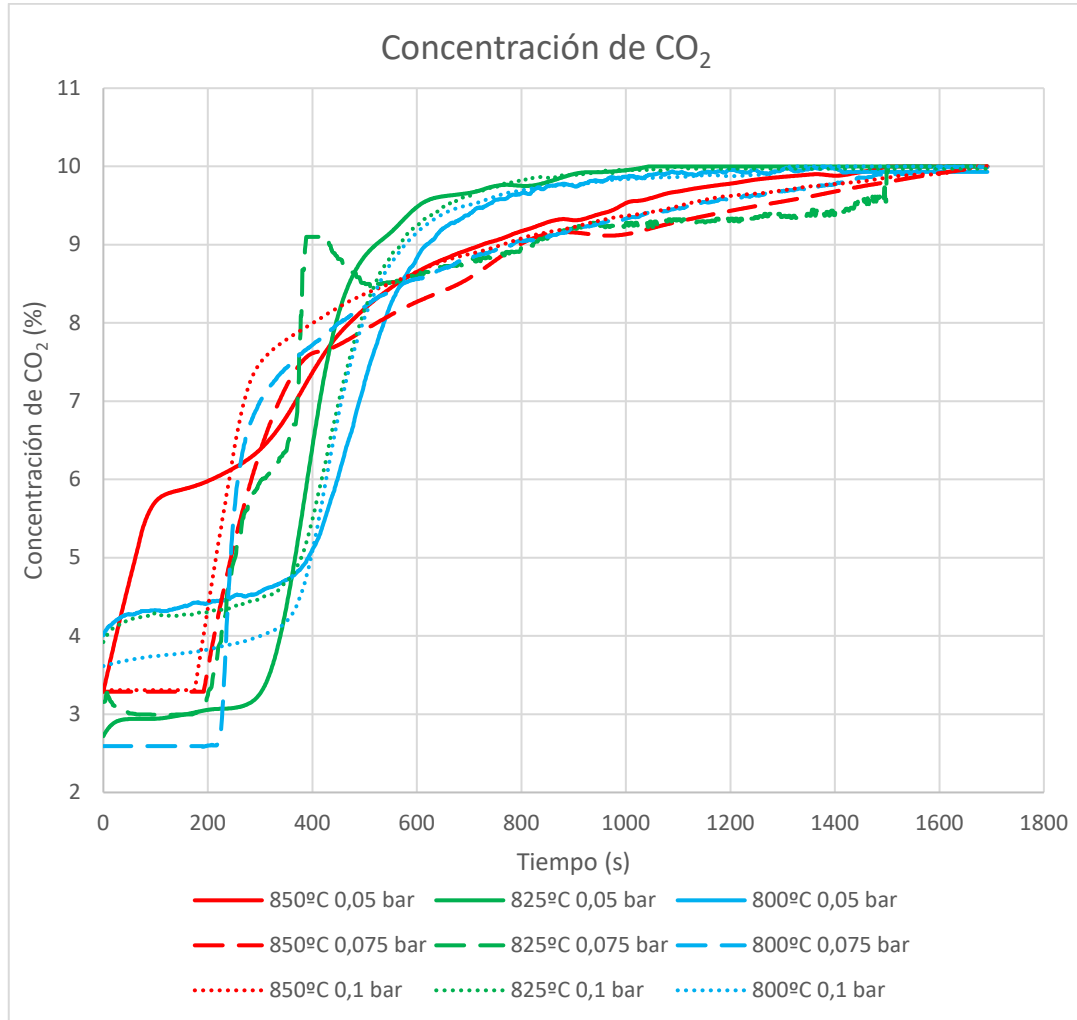


Figura 33. Efecto de la temperatura en la concentración de CO_2 en la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados

Como se puede ver en la Figura 33, la temperatura a la que se realizó la calcinación en las etapas anteriores no afecta significativamente a la concentración de CO_2 durante la etapa de carbonatación, puesto que, en este caso, todas las etapas de carbonatación se realizaron a 650°C .

Todas las curvas siguen la misma tendencia, por lo que se puede confirmar que el efecto de la temperatura durante la calcinación no se ve reflejado en la concentración de CO_2 durante las etapas de carbonatación posteriores.

Por último, también se puede comprobar como la presión tampoco influye significativamente en la concentración de CO_2 durante la etapa de carbonatación. Este

suceso se describirá con mayor detalle posteriormente en el apartado de efecto de la presión.

En la Figura 34 se puede observar el efecto de la temperatura en la conversión de CaO durante la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados.

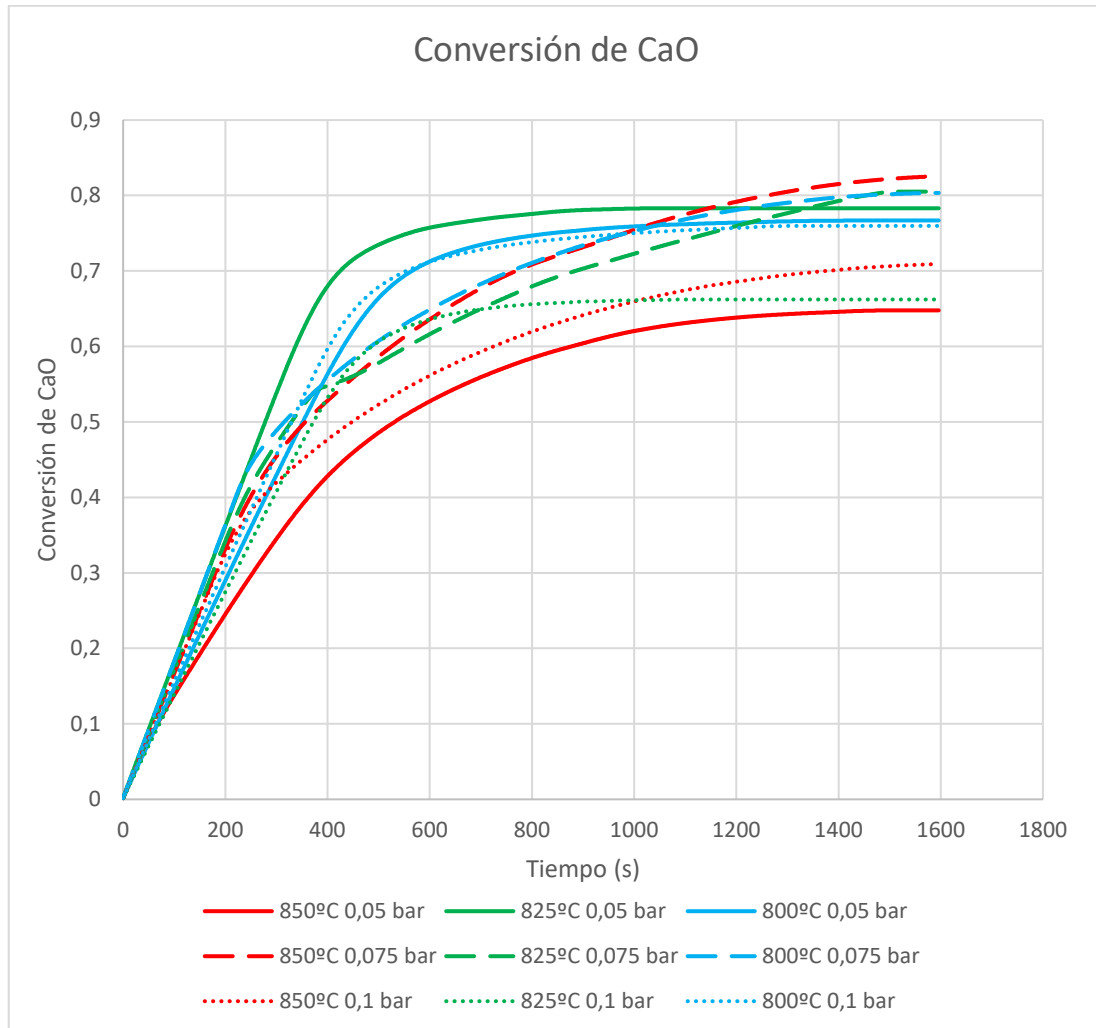


Figura 34. Efecto de la temperatura en la conversión de CaO en la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados

Como se puede ver en la Figura 34, la temperatura a la que se realizaron las etapas de calcinación si afecta significativamente a la conversión de CaO durante las etapas de carbonatación. Como se puede comprobar, cuando la temperatura de la calcinación era máxima (850°C, curva roja), se obtuvo una conversión de CaO muy por debajo del resto (0,65).

Sin embargo, a esta misma temperatura cuando la presión era 0,075 bar (curva roja discontinua), se consiguió la conversión de CaO más alta (0,83), por lo que la presión fue determinante en este caso. Esto se desarrollará con más detalle posteriormente en el apartado de efecto de la presión.

Para el resto de las temperaturas, la conversión de CaO obtenida fue similar (en torno a 0,77), puesto que las curvas siguen una tendencia similar.

En la Figura 35 se puede observar el efecto de la temperatura en la reactividad durante la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados.

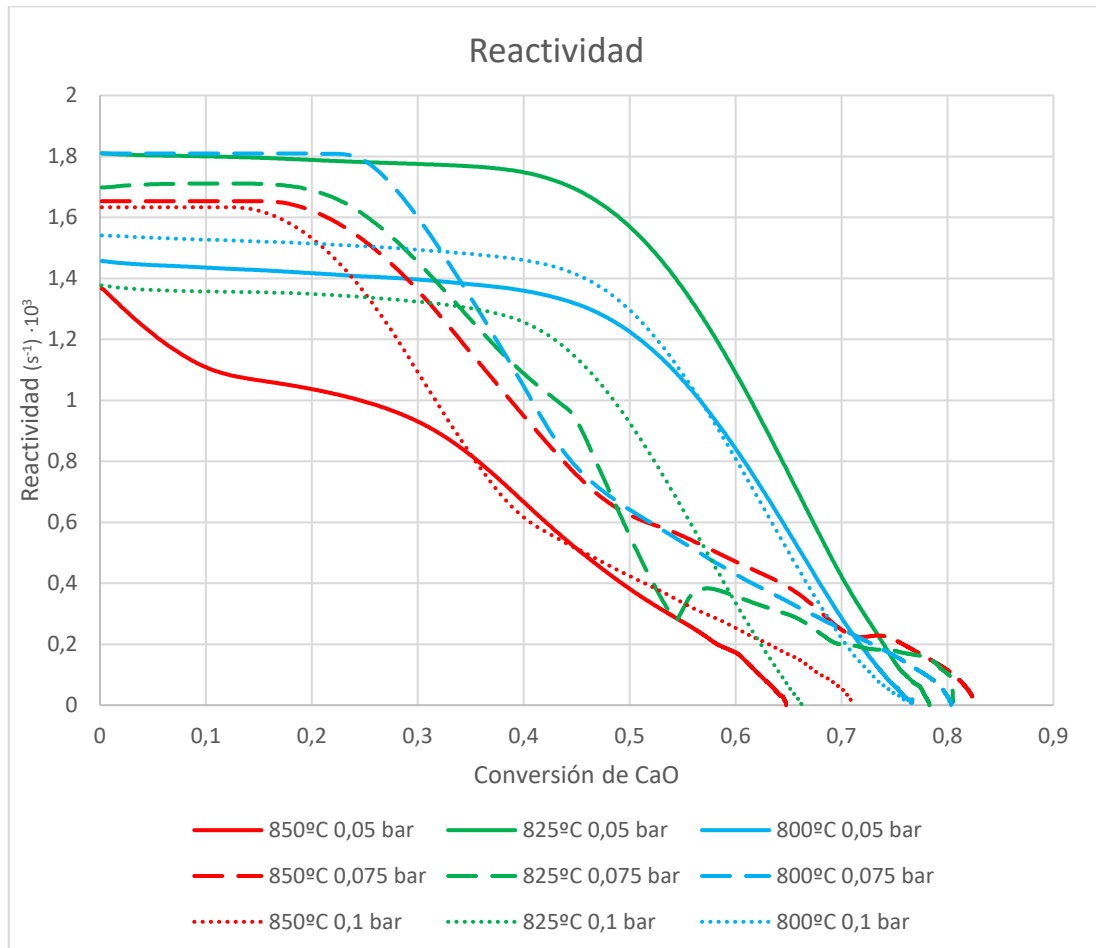


Figura 35. Efecto de la temperatura en la reactividad en la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados

Como se puede ver en la Figura 35, el efecto de la temperatura a la que se realizaron las etapas de calcinación afecta significativamente en la reactividad de la reacción durante las etapas de la calcinación. Se puede comprobar que, cuando la temperatura era de 850°C, al igual que se consiguió una conversión baja, la reactividad obtenida fue mucho menor que las otras temperaturas de operación.

Por otro lado, cuando la temperatura de la calcinación fue de 825°C, se consiguió la reactividad más elevada, siendo la curva de reactividad de 800°C intermedia entre las dos anteriores.

4.2. EFECTO DE LA PRESIÓN

Para estudiar el efecto de la presión se ha representado los 9 experimentos en una misma figura para la concentración de CO₂, conversión y reactividad, fijando la temperatura y variando la presión parcial de CO₂ entre 0,1, 0,075 y 0,05 bar en las etapas de calcinación y carbonatación respectivamente.

A continuación, se procede a detallar el efecto de la presión en la etapa de calcinación. Las figuras que se muestran a continuación son las mismas que para el efecto de la temperatura, en el que se ha cambiado la leyenda para poder observar mejor el efecto de la presión. Ahora, el tipo de línea se mantiene constante con la temperatura (continua es a 850°C, discontinua para 825°C y puntos para 800°C), cambiando el color para las distintas presiones de trabajo (rojo para 0,05 bar, verde para 0,075 bar y azul para 0,1 bar).

4.2.1. EFECTO DE LA PRESIÓN EN LA ETAPA DE CALCINACIÓN

En la Figura 36 se puede observar el efecto de la presión en la concentración de CO₂ durante la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados.

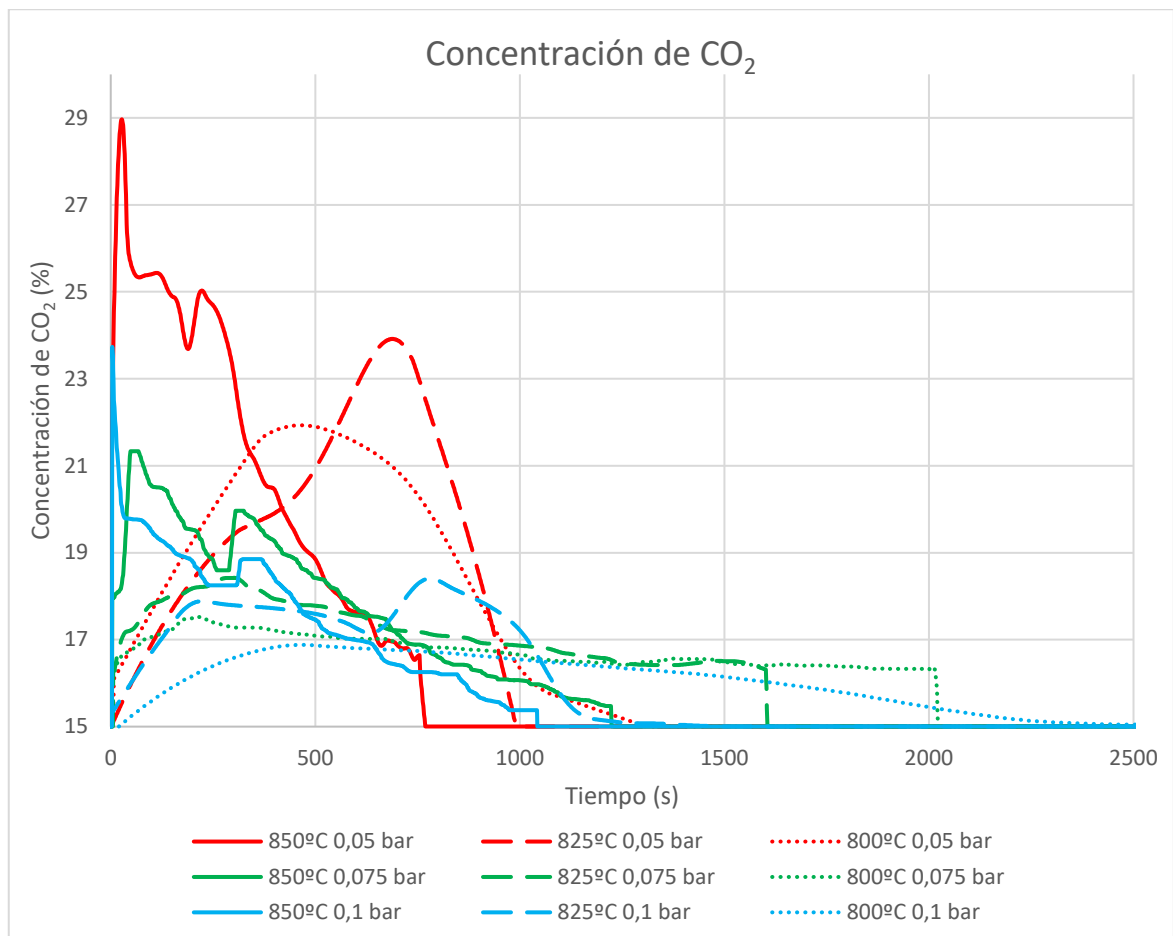


Figura 36. Efecto de la presión en la concentración de CO₂ en la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados

Como se puede ver en la Figura 36, la presión afecta significativamente a la concentración de CO_2 durante la etapa de calcinación. Como se puede comprobar, por lo general, una mayor presión implica menor concentración de CO_2 . Cuando la presión de operación es de 0,05 bar (línea roja), los valores de concentración de CO_2 al principio de la reacción son muy superiores en comparación con las curvas de las presiones de 0,075 y 0,1 bar. Este efecto ya se había observado anteriormente al analizar las figuras de cada experimento individualmente.

En la Figura 37 se puede observar el efecto de la presión en la conversión de CaCO_3 durante la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados.

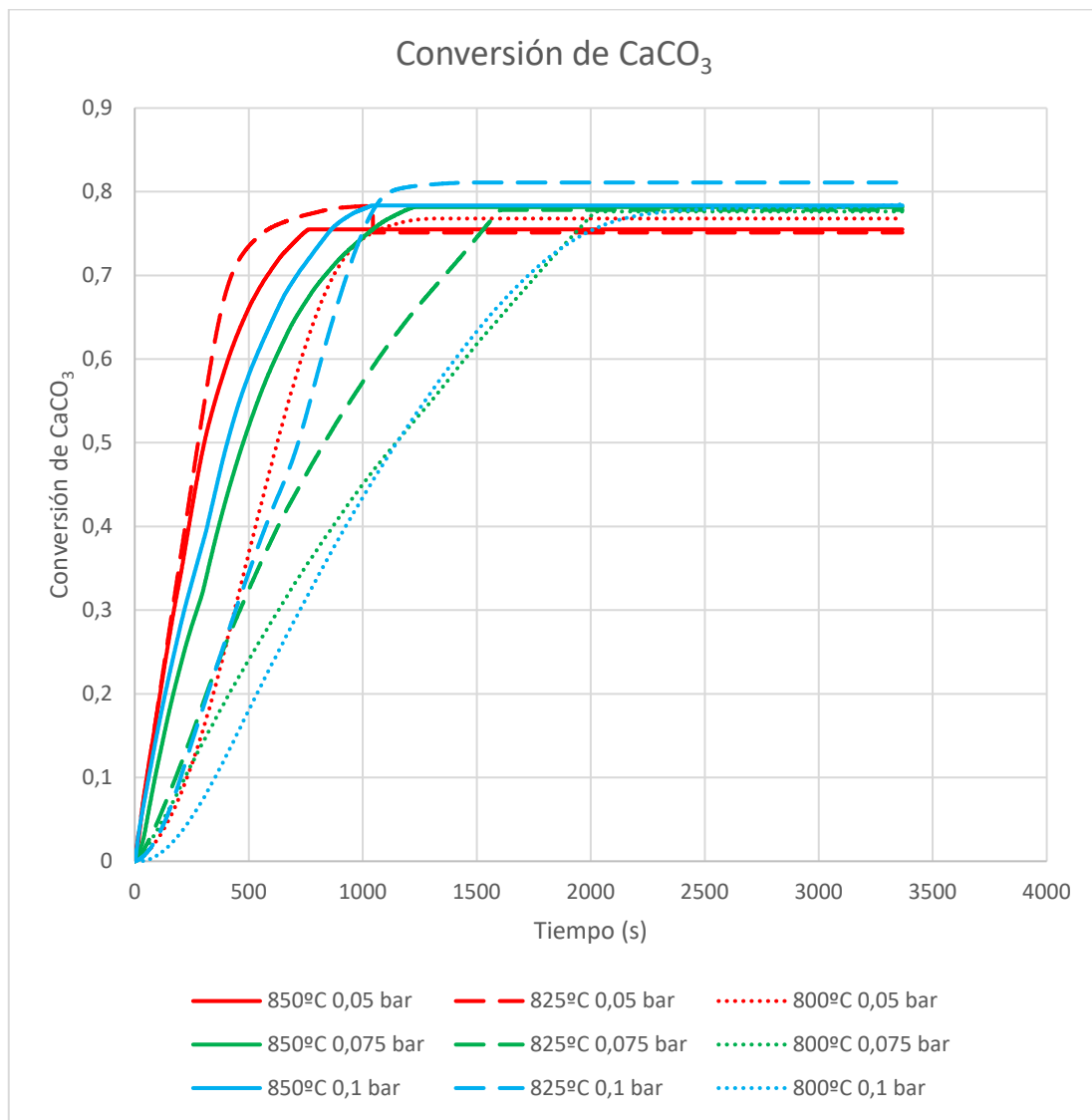


Figura 37. Efecto de la presión en la conversión de CaCO_3 en la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados

Como se puede ver en la Figura 37, la presión afecta significativamente a la conversión de CaCO_3 durante la etapa de calcinación. Como se puede comprobar, cuanto menor es la presión de operación, antes se alcanza la conversión de la reacción. Las curvas

pertencientes a la presión de 0,05 bar (curvas rojas), que se encuentran a presiones inferiores, se ubican por encima del resto.

En la Figura 38 se puede observar el efecto de la presión en la reactividad durante la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados.

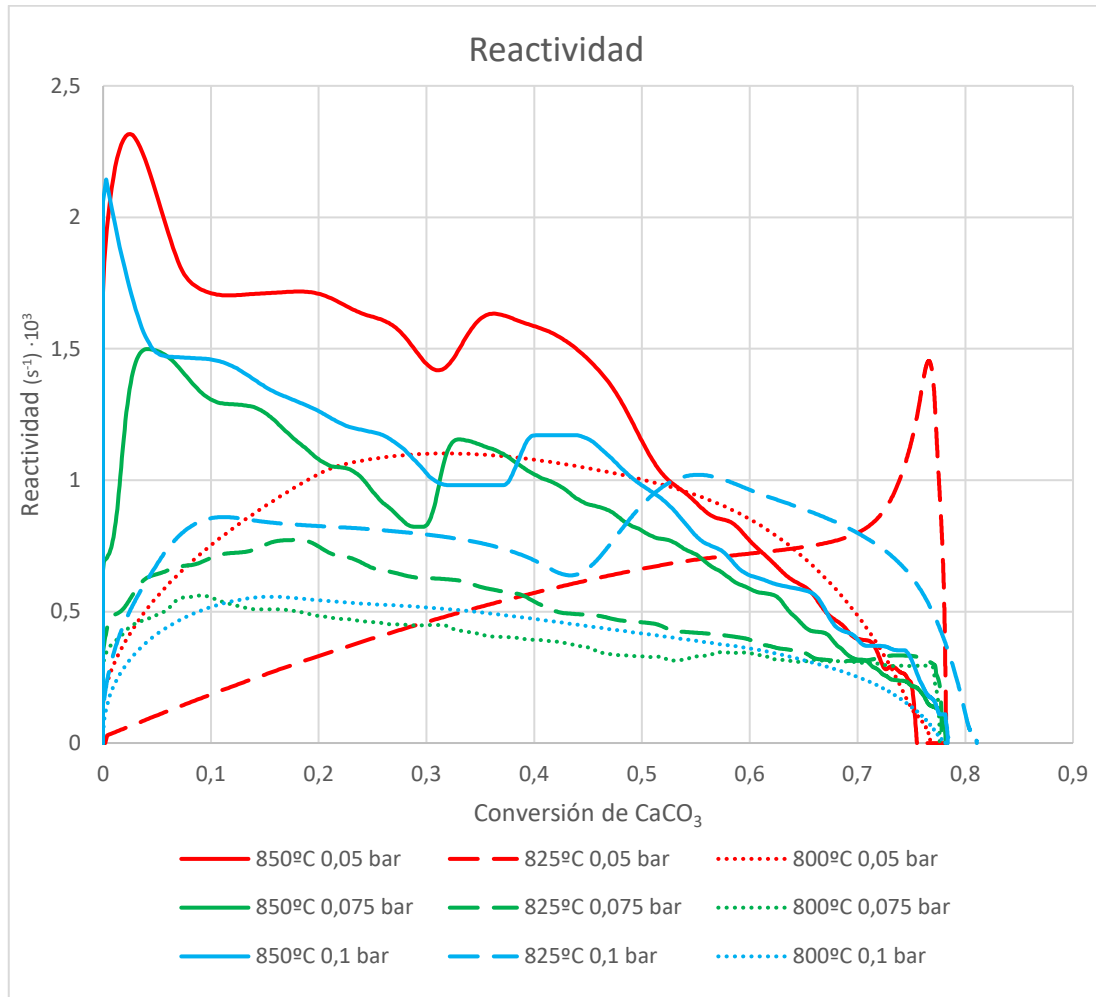


Figura 38. Efecto de la presión en la reactividad en la etapa de calcinación para los 9 experimentos realizados

Como se puede ver en la Figura 38, el efecto de la presión afecta significativamente a la reactividad durante la etapa de calcinación. Como se puede comprobar, cuando la presión era la mínima (0,05 bar), los valores de reactividad son superiores a los de presión intermedia y alta.

Tanto la presión de 0,075 bar como 0,1 bar siguen una tendencia similar, por lo que apenas se ve afectada la reactividad de la calcinación.

Sin embargo, se observa como la reactividad se ve más afectada por la temperatura que por la presión.

4.2.2. EFECTO DE LA PRESIÓN EN LA ETAPA DE CARBONATACIÓN

En la Figura 39 se puede observar el efecto de la presión en la concentración de CO_2 durante la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados.

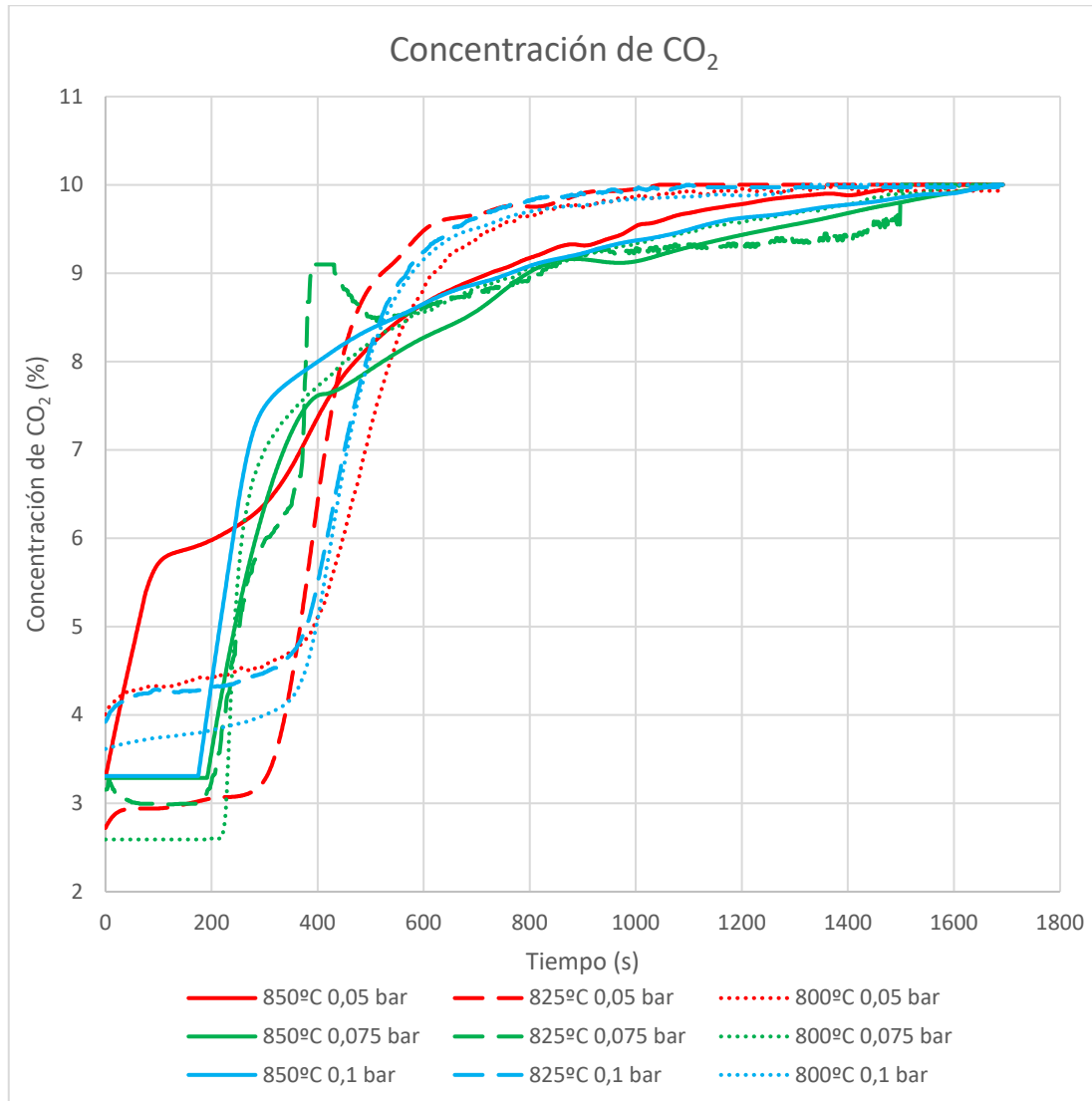


Figura 39. Efecto de la presión en la concentración de CO_2 en la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados

Como se puede ver en la Figura 39, la presión no afecta significativamente a la concentración de CO_2 durante la etapa de carbonatación.

Todas las curvas siguen la misma tendencia, por lo que se puede confirmar que el efecto de la presión durante la carbonatación no se ve reflejado en la concentración de CO_2 .

En la Figura 40 se puede observar el efecto de la presión en la conversión de CaO durante la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados.

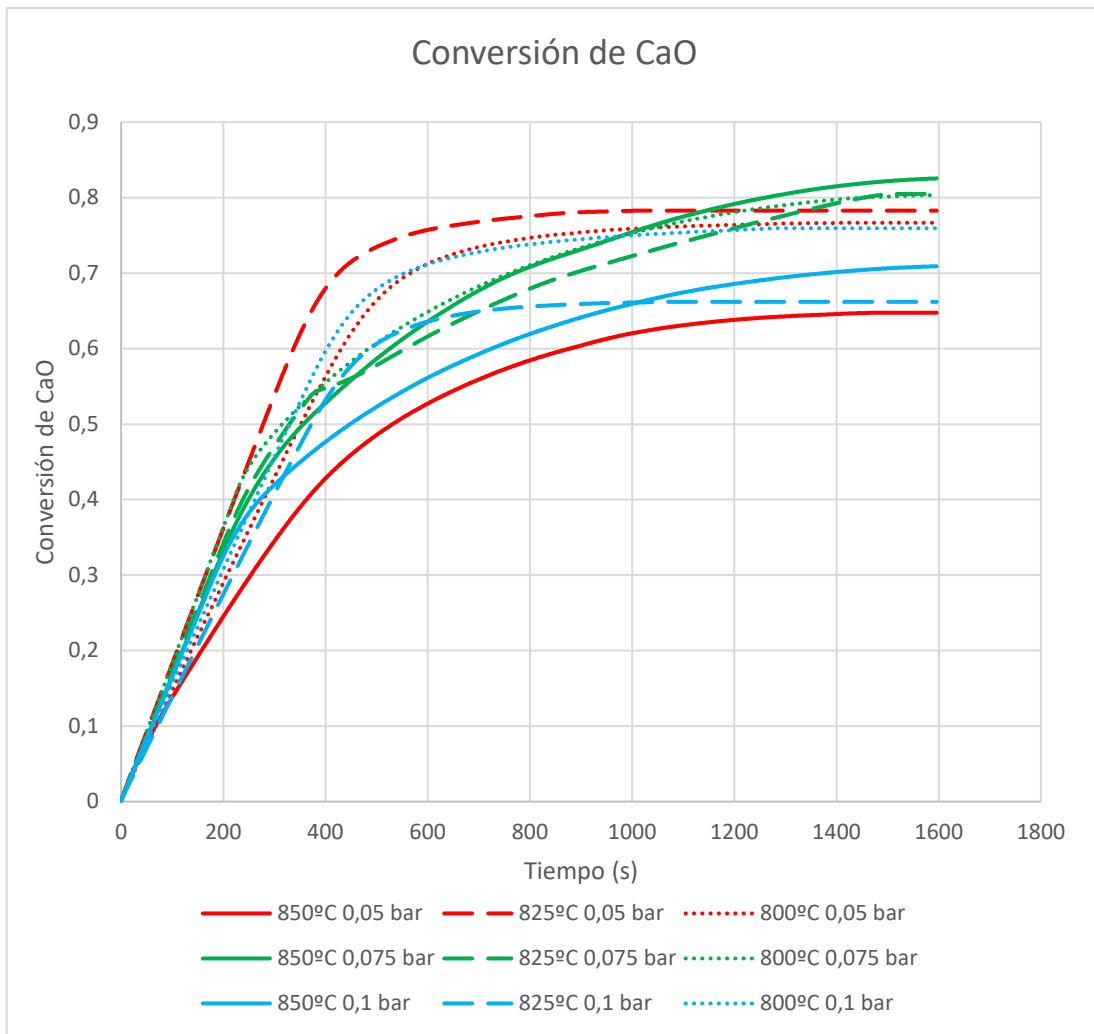


Figura 40. Efecto de la presión en la conversión de CaO en la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados

Como se puede ver en la Figura 40, el efecto de la presión durante la etapa de carbonatación si afecta significativamente a la conversión de CaO obtenida. Por lo general, cuando se operó a una menor presión (curva roja), se obtuvo una conversión mucho menor que el resto.

Sin embargo, la mayor conversión obtenida se obtuvo cuando la presión era intermedia (0,075 bar). Cabe destacar, que cuando las condiciones de operación eran de 825°C y 0,05 bar (curva roja discontinua), se consiguió una conversión similar a las obtenidas en 0,075 bar, además de alcanzar dicha conversión en un menor tiempo.

En la Figura 41 se puede observar el efecto de la presión en la reactividad durante la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados.

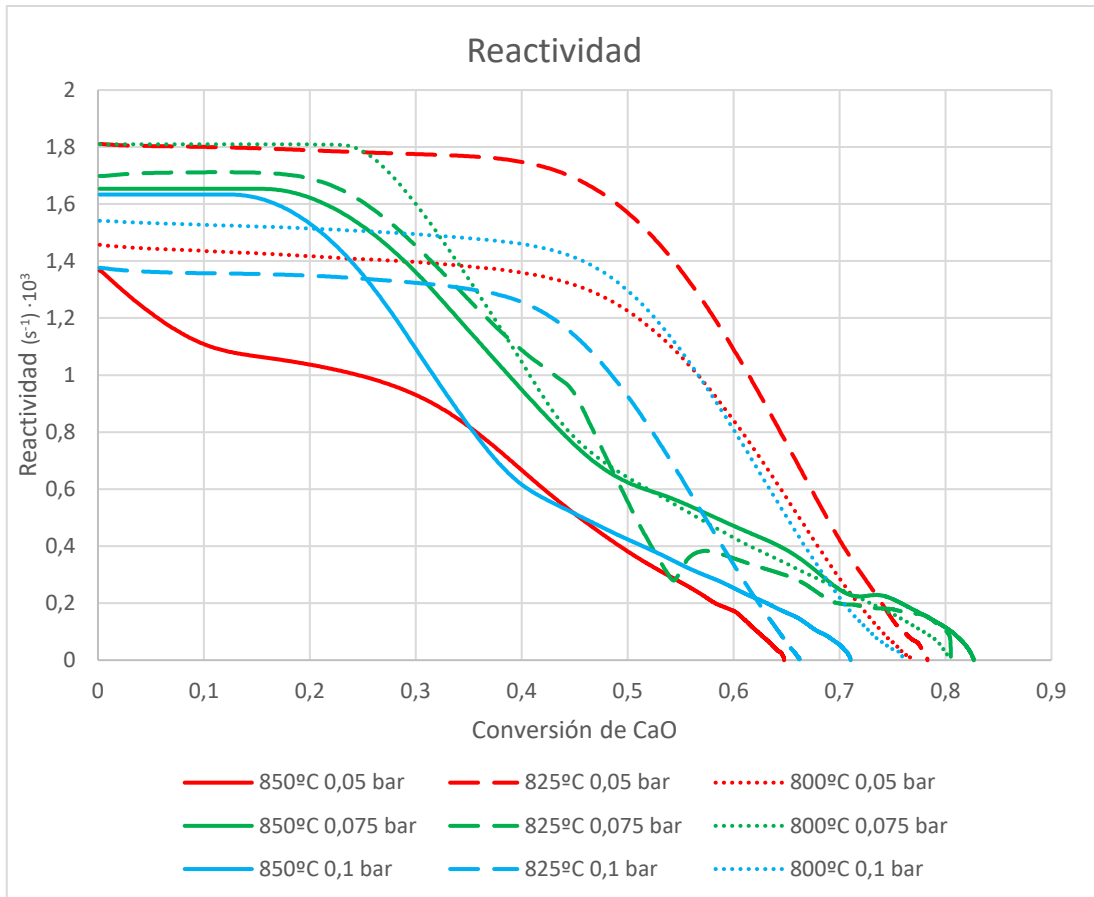


Figura 41. Efecto de la presión en la reactividad en la etapa de carbonatación para los 9 experimentos realizados

Como se puede ver en la Figura 41, la presión de operación de la carbonatación no afecta significativamente, puesto que dependiendo de la temperatura se obtiene valores de reactividad diferentes para cada presión.

No obstante, hay que resaltar que la reactividad obtenida a 0,05 bar y 850°C (curva roja continua), fue significativamente menor que el resto de las condiciones de operación. En cuanto a las presiones intermedia y máxima, siguen una tendencia similar para cada temperatura, por lo que no se puede sacar conclusiones claras.

4.3. ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE LA REACCIÓN DE CALCINACIÓN – CARBONATACIÓN

Para realizar un estudio del equilibrio de la reacción, se ha calculado la constante de equilibrio (K_p) a partir de las Ecuaciones 9 y 10. En este caso, como el único compuesto gaseoso de la reacción es el CO_2 , la constante de equilibrio (K_p) sólo depende de la presión parcial de CO_2 (Ecuación 9). Para calcular la presión parcial de CO_2 , que se encuentra en función de la temperatura, se ha utilizado la Ecuación 10, cuya representación gráfica es la curva de equilibrio, mostrado anteriormente en la Figura 4.

$$K_p = P_{\text{CO}_2} \text{ [Ecuación 9]}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 4,137 \cdot 10^9 e^{\left(\frac{-20474}{T}\right)} \text{ [Ecuación 10] (Tomado de [19])}$$

Donde:

K_p : constante de equilibrio (kPa)

P_{CO_2} : Presión parcial de CO_2 (kPa)

T: temperatura (K)

En la siguiente tabla, se muestra los resultados de las constantes de equilibrio para las tres temperaturas de operación (800°C, 825°C y 850°C) de la reacción de calcinación.

Temperatura (°C)	K_p (bar)
800	0,2137
825	0,3300
850	0,4997

Tabla 20. Constantes de equilibrio de la calcinación a 800°C, 825°C y 850°C

Como se puede comprobar en la Tabla 20, a medida que sube la temperatura, la constante de equilibrio también aumenta. Lo que indica que el proceso de calcinación se ve favorecido a altas temperaturas, explicando así los resultados obtenidos experimentalmente (discutidos en la sección 4.1).

Por otro lado, para calcular la constante de equilibrio de la carbonatación, se ha utilizado la Ecuación 11, puesto que la reacción es la inversa de la calcinación. Para calcular la presión parcial de CO_2 , se ha vuelto a utilizar la Ecuación 10.

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{CO}_2}} \text{ [Ecuación 11]}$$

En la siguiente tabla se muestra el resultado de la constante de equilibrio para la reacción de carbonatación. En este caso, la única temperatura de operación es de 650°C.

Temperatura (°C)	K_p (bar)
650	10,3950

Tabla 21. Constante de equilibrio de la carbonatación a 650°C

5 CONCLUSIONES

Tras realizar un estudio de los ciclos de carbonatación – calcinación para la captura de CO₂ y la posibilidad de integración con una gasificación de biomasa, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Este proceso de tecnología avanzada se puede aplicar a cualquier industria que emita gases de combustión. Para que este proceso sea viable económicamente, el coste de implantación y operación debe situarse por debajo del precio de emisión a la atmósfera de dichos gases.
- En cuanto a los aspectos medioambientales, en la Figura 1 quedó demostrado que el 65% de los gases de efecto invernadero provienen del CO₂ emitido por las industrias, por lo que estas medidas afectarían de manera notable. Según los números actuales, supondría un descenso de emisiones de CO₂ bastante considerable (26.000 millones de toneladas de CO₂ menos al año) y necesario debido a la problemática del cambio climático.
- Una de las ventajas que posee este proceso es la integración con la gasificación de biomasa, ya que se obtiene gas de síntesis como producto, que puede ser utilizado en la industria como materia prima o como combustible limpio alternativo. Por lo tanto, no solo se estaría capturando el CO₂ para no ser liberado a la atmósfera, también se está produciendo un H₂ y CO que puede ser utilizado o vendido a otra industria.

En cuanto a los resultados obtenidos en el apartado 4 de los experimentos realizados del primer ciclo de carbonatación – calcinación para diferentes temperaturas y presión parcial de CO₂, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Un aumento de la temperatura de operación en la etapa de calcinación es beneficioso para el proceso, porque acelera la cinética de la reacción y se alcanza antes la conversión de CaCO₃ obtenida, aunque no se consigue una conversión mayor. Además, la reactividad al principio de la reacción es mayor.
- Sin embargo, se ha demostrado que una temperatura mayor durante la calcinación implica una conversión de CaO menor durante la carbonatación, además de una reactividad más baja. Esto se cumple en todos los casos, excepto en el experimento 8, donde la temperatura es la máxima (850°C) y la presión es 0,075 bar. En este caso, la presión es determinante.

- Por otro lado, se ha deducido que una mayor presión implica una menor concentración de CO_2 durante la etapa de calcinación, además de obtener la conversión de CaCO_3 en un tiempo mayor.
- No obstante, se ha demostrado que una menor presión condiciona una menor conversión de CaO durante la etapa de carbonatación. Por lo tanto, una presión intermedia sería lo ideal para ambas etapas, aunque también hay que tener en cuenta la temperatura de operación.

Por lo tanto, teniendo en cuenta lo comentado anteriormente, se ha elegido los 3 puntos de operación más beneficiosos para el primer ciclo del proceso de carbonatación – calcinación, en función de la conversión obtenida, el tiempo necesario para alcanzar dicha conversión y la reactividad obtenida durante dichas etapas.

A partir de la Figura 42, se muestra los 3 puntos elegidos dentro de la matriz de los experimentos realizados.

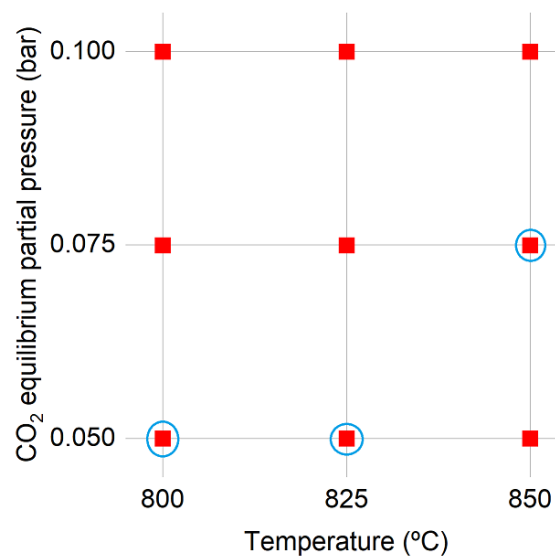


Figura 42. Puntos de operación más beneficiosos para la carbonatación - calcinación

El primer punto de operación seleccionado es a la temperatura de 800°C y una presión de 0,05 bar, que se corresponde con el experimento 1. Este punto se ha elegido porque, a pesar de ser a una temperatura no muy elevada, se obtuvo altos valores de conversión tanto en calcinación como en carbonatación (0,77 en ambos casos). Además, estas conversiones se alcanzaron en un tiempo de operación relativamente corto (20 minutos en la calcinación y 15 minutos en la carbonatación). Al mismo tiempo, las reactividades en ambas etapas fueron elevadas.

Por otro lado, el segundo punto de operación elegido es a la temperatura de 825°C y una presión de 0,05 bar, que se corresponde con el experimento 4. Este punto se ha seleccionado porque se obtuvo rápidamente unos valores de conversión elevados tanto en la calcinación como en la carbonatación (0,75 en 17 minutos de operación para la calcinación y 0,78 en 14 minutos de operación para la carbonatación). Además, las reactividades en ambas etapas fueron elevadas.

Por último, el tercer punto de operación seleccionado es a la temperatura de 850°C y una presión de 0,075 bar, que se corresponde con el experimento 8. Este punto se ha elegido porque la temperatura de operación es elevada, por lo que se acelera la cinética de la reacción y el pico de concentración de CO₂ se alcanzó antes. Además, se obtuvieron reactividades elevadas y valores altos de conversión, tanto de la calcinación como la carbonatación (0,78 y 0,83, respectivamente).

REFERENCIAS

- [1] Acción por el Clima. ¿Qué es el cambio climático? Naciones Unidas. <https://www.un.org/es/climatechange/what-is-climate-change>
- [2] O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel, J.C. Minx (eds.). IPCC, 2014: Annex VI: Permissions to Publish. In: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [3] Cambio Climático Evaluación 2001. GreenFacts. Facts on Health and the Environment. <https://www.greenfacts.org/es/cambio-climatico-ie3/l-3/cambio-climatico-1.htm>
- [4] 50% de las especies en peligro debido al cambio climático. WWF. 2018. <https://www.worldwildlife.org/descubre-wwf/historias/50-de-las-especies-en-peligro-debido-al-cambio-climatico>
- [5] C. Amore. Diez especies que sufren especialmente el cambio climático. NATIONAL GEOGRAPHIC. <https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/diez-especies-que-sufren-especialmente-el-cambio-climatico>
- [6] Emisiones de CO₂ y gases de efecto invernadero. Global Carbon Data. Epdata. <https://www.epdata.es/datos/cambio-climatico-datos-graficos/447>
- [7] I. Martínez, G.S. Grasa, J.C. Abanades. Procesos de captura de CO₂ mediante los ciclos de carbonatación-calcinación de CaO. 2015. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. https://digital.csic.es/bitstream/10261/197355/1/BoletinGEC_035_art4.pdf
- [8] J. Chen, L. Duan, Z. Sun. Energy & Fuels. 2020, 34, 7, 7806-7836. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c00682
- [9] F. Etayo. Simulación del proceso de carbonatación – calcinación para captura de CO₂. Estrategias de mejora del proceso. Trabajo de Fin de Máster. Universidad de Zaragoza. 2011.
- [10] J.C. Abanades, D. Álvarez. Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime. Energy Fuels. 2003, 17, 2, 308-315. DOI: 10.1021/ef020152a
- [11] L. Quesada. Estudio de optimización de los ciclos de calcinación/carbonatación para la captura de CO₂ en Centrales Térmicas de Carbón destinadas a la generación eléctrica. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. 2019.

- [12] S. Milena, O. E. Guío. Estudio de impacto ambiental para la explotación de roca caliza a cielo abierto y producción de cal en la vereda Las Caleras en el municipio de Nobsa Boyacá. 2004. https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/1532/
- [13] M. Campoy. Apuntes de la asignatura de Reactores Heterogéneos. 2022.
- [14] Gasificación de biomasa. Descripción de la tecnología de cogeneración de biomasa basada en la gasificación de biomasa. Ostargi. Energías alternativas. <https://ostargi.biz/otros/gasificacion-de-biomasa/>
- [15] L. Han, Q. Liu, Y. Zhang, Q. Wang, N. Rong X. Liang, Y. Feng, K. Ma, M. Yan, Y. Hu. Catalytic Toluene Reforming with In-Situ CO₂ Capture via an Iron-Calcium Hybrid Absorbent for Promoted Hydrogen Production. Energy Technology. 2020, 8, 1-2. DOI: 10.1002/ente.202000083
- [16] B. L. Fernández. Diseño conceptual y simulación de un proceso de gasificación de biomasa con carbonatación y acondicionamiento del gas de síntesis para producción de hidrógeno. Trabajo de Fin de Máster. Universidad de Sevilla. 2021.
- [17] D. Lovera, A. Bustamante, L. Puente, R. Amelia, J. Diego, R. Valencia, L. Concepción, J. Quiñones. Cinética de la reducción carbotérmica de la calcopirita del Complejo Marañón. Revista Del Instituto De investigación De La Facultad De Minas, Metalurgia Y Ciencias geográficas. 2010, 13, 25, 20-24. DOI: 10.15381/iigeo.v13i25.384
- [18] R. Ferrero. ¿Qué es la regresión local loess o lowess? Maxima Formación. <https://www.maximaformacion.es/blog-dat/que-es-la-regresion-local-loess-o-lowess/>
- [19] T. Hills, P. Lisbona. DELIVERABLE D3.4 Solar Calciner Design. SOCRATCES. Solar Calcium-looping integRation for ThermoChemical Energy Storage. 2018.
- [20] J. Arcenegui-Troya, P. E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, V. Moreno, J. M. Valverde, L. Allan. Kinetics and cyclability of limestone (CaCO₃) in presence of steam during calcination in the CaL scheme for thermochemical energy storage. Chemical Engineering Journal. 2021, 417, 4-5. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129194.
- [21] ¿Qué es la gasificación? CEUPE magazine. <https://www.ceupe.com/blog/que-es-la-gasificacion.html#:~:text=La%20gasificaci%C3%B3n%20es%20un%20proceso,unos%20niveles%20de%20ox%C3%ADgeno%20restringidos.>