

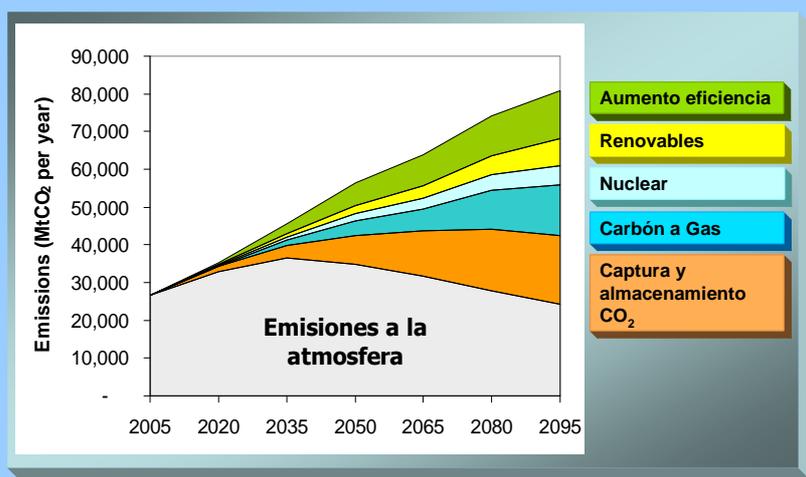
# Combustión con transportadores sólidos de oxígeno

## Fronteras de la Energía

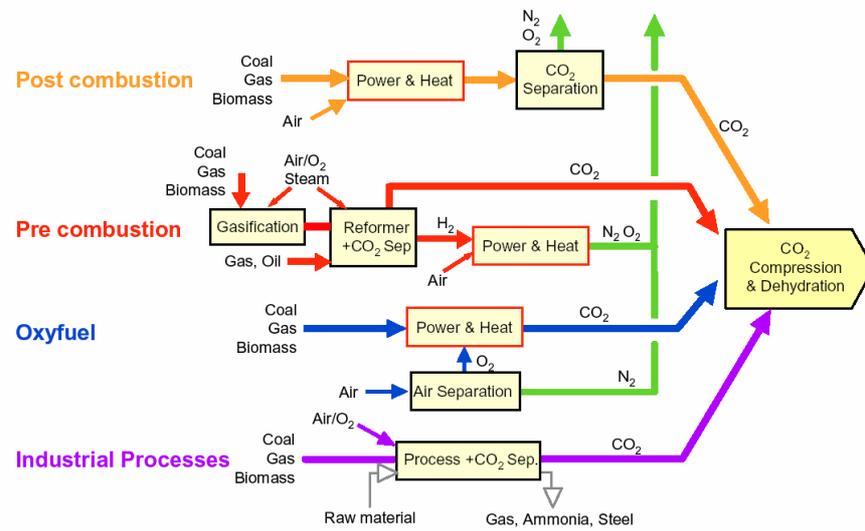


Juan Adánez  
Instituto de Carboquímica (CSIC)  
Benasque - 8 Julio 2009

### Escenario intermedio (B2-550 ppm CO<sub>2</sub>)



## Captura de CO<sub>2</sub>



IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, 2005

## Captura de CO<sub>2</sub>

### ◆ Procesos de post combustión

- La captura de CO<sub>2</sub> se realiza en los humos, después de la combustión en aire.
- Concentraciones de CO<sub>2</sub> bajas (3-15 %).

### ◆ Procesos de precombustión

- El CO<sub>2</sub> se captura de una mezcla rica en H<sub>2</sub> a presiones medias (15-40 bar) y concentraciones de 15-40 % CO<sub>2</sub>.

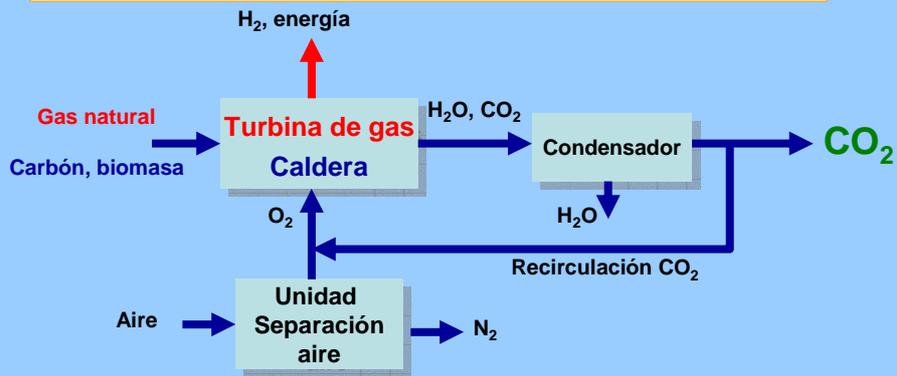
### ◆ Combustión oxyfuel

- Combustión con mezclas O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>
  - Ciclos avanzados con membranas de difusión de oxígeno.
  - Combustión con transportadores sólidos de oxígeno.
- "Chemical Looping Combustion"



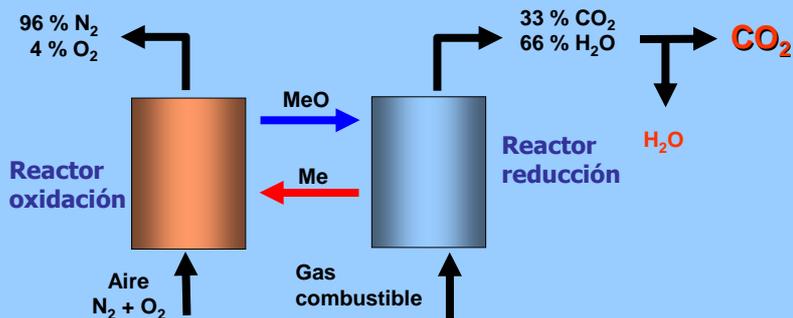
## Oxyfuel combustion

- El coste principal de la captura de CO<sub>2</sub> corresponde a su separación de los humos de combustión.
- En los procesos oxyfuel, la combustión se lleva a cabo sin N<sub>2</sub>, utilizando una mezcla de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> recirculado.
- Los humos de combustión están formados principalmente por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

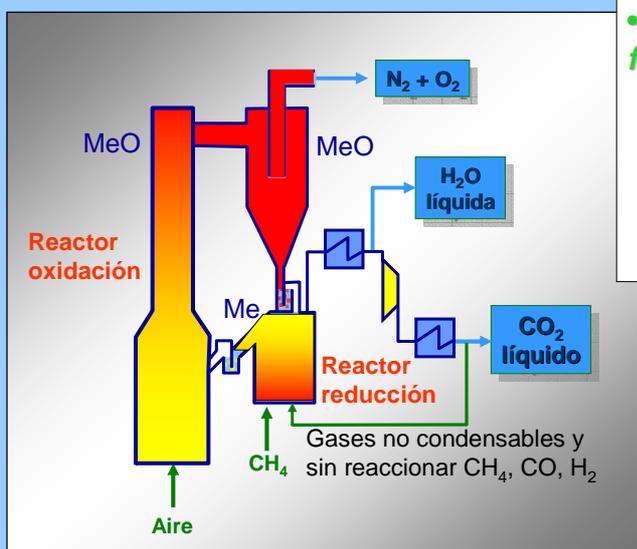


## Combustión con transportadores sólidos de oxígeno

### Chemical-Looping Combustion (CLC)



## Diagrama del proceso CLC



### • Reactor de lecho fluidizado:

- Tecnología probada
- Disponible comercialmente
- Relativamente sencilla
- Costes moderados

## Desarrollo de la tecnología CLC

### Diseño del reactor

- ◆ **Oxidación:** lecho fluidizado circulante
- ◆ **Reducción:** lecho fluidizado burbujeante o circulante

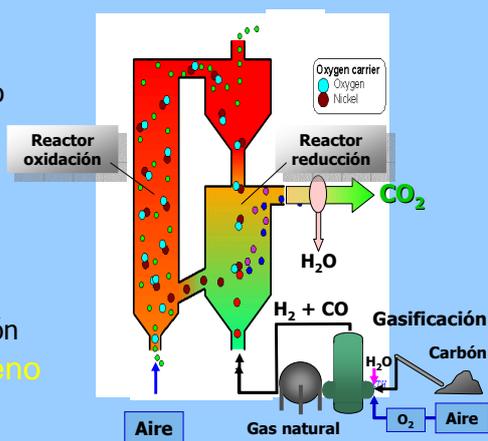
### Combustible

- ◆ Gas natural
- ◆ Gas de síntesis (CO+H<sub>2</sub>)
- ◆ Gas de refinería
- ◆ Combustión directa de carbón

### Transportadores de oxígeno

#### Oxygen carriers

- ◆ Óxidos metálicos Ni, Cu, Fe o Mn



## Desarrollo de procesos

- CLC de combustibles gaseosos (gas natural, gas de refinería, gas de síntesis)
- CLR (a)- reformado autotérmico  $\longrightarrow$   $H_2$
- CLR (s)- integración de CLC con el reformado con vapor  $\longrightarrow$   $H_2$
- CLC de combustibles sólidos

### Transportador de oxígeno

■ Un óxido metálico (Fe, Cu, Ni, Mn) que transporta oxígeno desde el aire al combustible evitando el contacto directo entre aire y combustible.

■ Un material inerte ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $NiAl_2O_4$ , bentonita, caolín,...).

■ Hay transportadores de oxígeno adecuados para cada uno de los procesos.



## Chemical-Looping Reforming (CLR)

Reformado autotérmico CLR(a) para la producción de gas de síntesis.

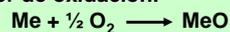
### Diferencias entre CLR y CLC:

- Generación de syngas sin necesidad de  $O_2$
- Reacción principal- oxidación parcial

Reactor de reducción:



Reactor de oxidación:

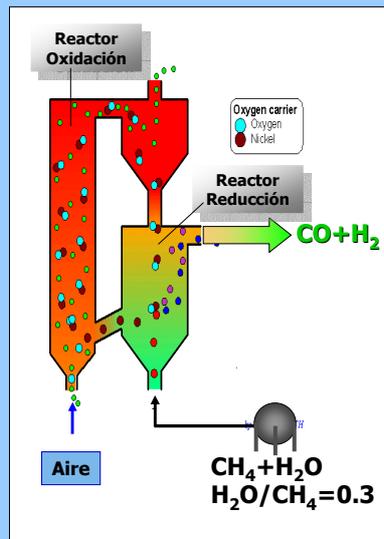


- Necesidades inferiores de oxígeno en el reactor de reducción que en CLC.

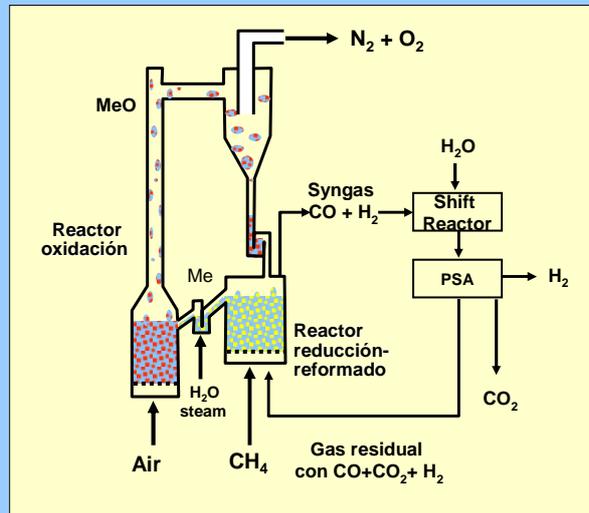
- Oxygen carriers con menor  $R_0$
- Inventarios de transportador de oxígeno inferiores en el reactor.

- Reacción de reducción más endotérmica.

- Mayores caudales de circulación para mantener la temperatura en el reactor de reducción.



## Reformado autotérmico con transportadores-CLR(a)



## Chemical-Looping Reforming (CLR)

Reacciones	$H_2/CO$
<b>Reformado NiO</b>	
$NiO + CH_4 \rightleftharpoons Ni + CO + 2 H_2$	2
<b>Combustión</b>	
$4 NiO + CH_4 \rightleftharpoons 4 Ni + CO_2 + H_2O$	----
<b>Reformado con vapor – catalizada por Ni</b>	
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$	3
<b>Descomposición de metano- catalizada por Ni</b>	
$CH_4 \rightleftharpoons C + 2 H_2$	$\infty$
<b>Reacción de intercambio- Water gas shift</b>	
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-----



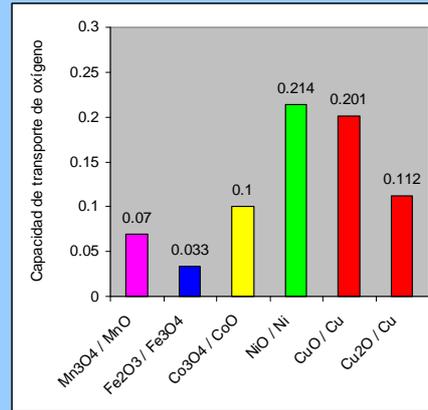
Mn	Fe	Co	Ni	Cu
MnO	Fe <sub>0.947</sub> O	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O CuO
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
MnO <sub>2</sub>				

## Transportadores de oxígeno

### Capacidad de transporte de oxígeno

$$R_0 = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}}$$

$R_0$  es un indicador de la cantidad de oxígeno que puede transportarse entre ambos reactores.



## Oxidos metálicos

	Fe	Mn	Cu	Ni	Co
CO <sub>2</sub> pureza	+	+	+	-	-
Capacidad transporte	-	-	+	+	+
Reactividad con CH <sub>4</sub>	-	+	+	+	+
Punto de fusión	+	+	-	+	+
Coste	+	+	+	-	-
Toxicidad	+	+	+	-	-

### Coste del material

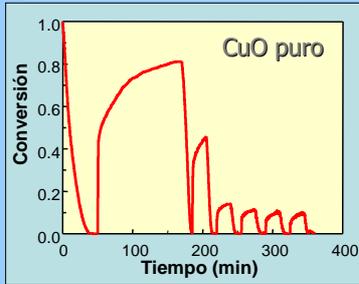
Cu	4.8	US \$/kg
Fe	0.4	US \$/kg
Mn	3.1	US \$/kg
Ni	15.4	US \$/kg
Co	68.1	US \$/kg

→ Más barato



## Desarrollo de transportadores de oxígeno

### Ciclos de Reducción-Oxidación



Óxido metálico diluido en una matriz inerte.

### Soporte inerte:

- Da estabilidad en las reacciones redox cíclicas.
- Aumenta la superficie de reacción.
- Aumenta la resistencia a la atrición.
- Puede actuar como conductor iónico.
- **Disminuye la capacidad de transporte.**

### Capacidad de transp. oxígeno

R <sub>0</sub> (%)	MeO (% peso)					
	100	80	60	40	20	10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.3	2.6	2.0	1.3	0.6	0.3
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / MnO	7.0	5.6	4.2	2.8	1.4	0.7
NiO / Ni	21.4	17.1	12.8	8.5	4.3	2.1
CuO / Cu	20.1	16.1	12.0	8.0	4.0	2.0



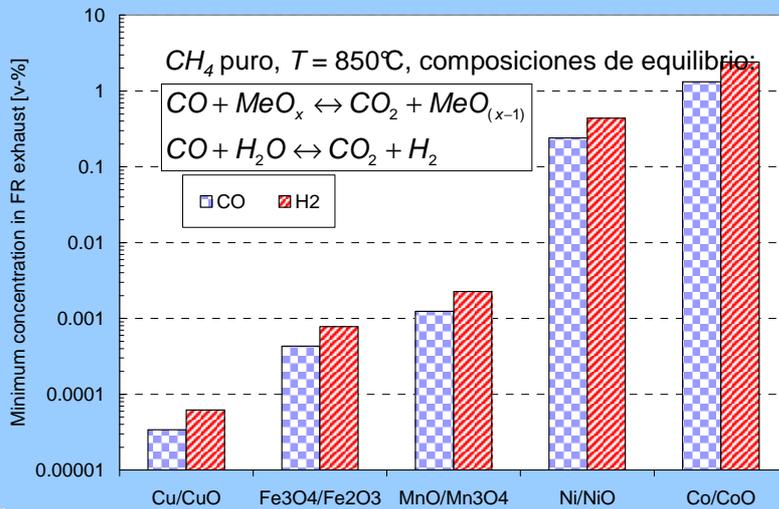
## Características del transportador

- ◆ Reactividad y capacidad de transporte de oxígeno altas.
- ◆ Selectividad adecuada- CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O para CLC y CLR (s)  
o CO y H<sub>2</sub> CLR (a).
- ◆ Resistencia a la atrición y la fragmentación durante la operación LF
- ◆ Durabilidad alta.  
Manteniendo las propiedades químicas, estructurales y mecánicas durante un número elevado de ciclos de reducción/oxidación.
- ◆ Baja deposición de C para evitar el cortocircuito de C entre reactores, lo que reduce la eficacia de captura de CO<sub>2</sub>.
- ◆ Sin problemas de aglomeración durante la reacción en lecho fluidizado.
- ◆ Sin problemas ambientales.

### Inertes

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- Bentonita
- Sepiolita
- MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- ZrO<sub>2</sub>
- SiO<sub>2</sub>
- TiO<sub>2</sub>

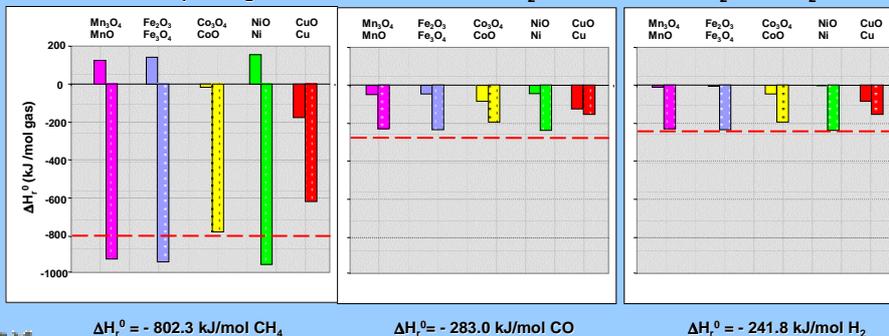
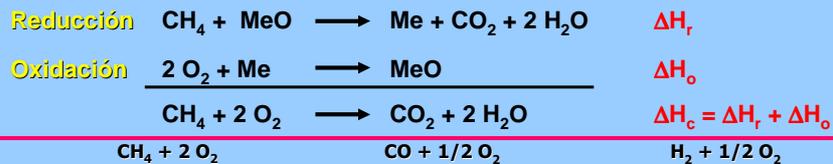
## Limitaciones termodinámicas



Database: Ihsan Barin 3rd Ed., 1995.



## Entalpía de reacción



$\Delta H_r^\circ = -802.3$  kJ/mol CH<sub>4</sub>

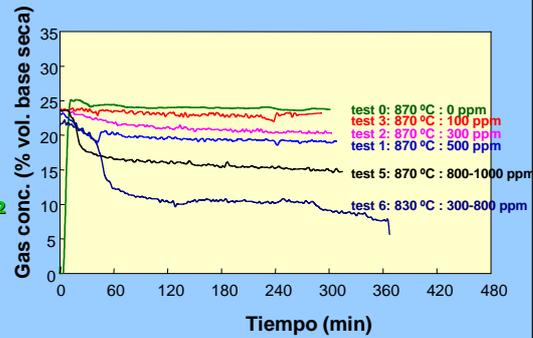
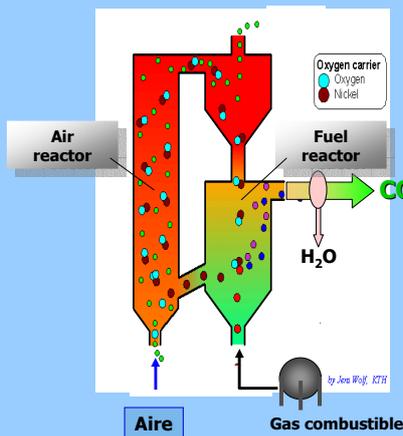
$\Delta H_r^\circ = -283.0$  kJ/mol CO

$\Delta H_r^\circ = -241.8$  kJ/mol H<sub>2</sub>

Database: Ihsan Barin 3rd Ed., 1995



## Efecto del S en CLC con transportadores de Ni

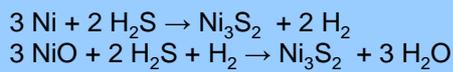


La desactivación del transportador es baja a concentraciones de H<sub>2</sub>S inferiores a 100 ppm.

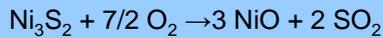


## Reacciones del S en una planta CLC

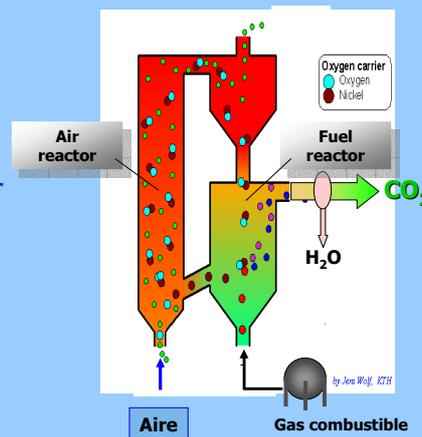
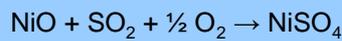
### Reactor reducción- Fuel reactor



### Reactor de oxidación- Air reactor



A temperaturas inferiores



En unidades CLC industriales con altas temperaturas en el riser, no se formará sulfato de níquel y el S se desprenderá como SO<sub>2</sub> en el reactor de oxidación (AR).



## Desarrollo de transportadores de oxígeno

### Factores considerados

- ◆ Capacidad de transporte, termodinámica, cinética.
- ◆ Estabilidad mecánica, coste, aspectos ambientales.
- ◆ Estabilidad química durante ciclos redox.

### Materiales candidatos y características:

- ◆ Óxidos metálicos: NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ilmenita
- ◆ Soportes: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>
- ◆ Métodos de preparación: extrusión, impregnación y spray-drying + sinterización

### Métodos de caracterización.

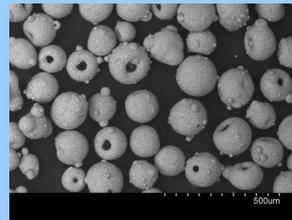
- ◆ Selección preliminar por termogravimetría-TGA (reactividad, conversión, r. mecánica)
- ◆ Caracterización detallada en TGA de materiales seleccionados.
- ◆ Multiciclos en reactores de lecho fluidizado discontinuo.
- ◆ Operación en una unidad CLC en continuo.

## Transportadores de oxígeno de Ni para CLC

### Oxygen carrier: NiO (40%) / NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### ■ Método de preparación: Spray-drying

- T<sub>cal</sub>: 1450°C 6h
- d<sub>p</sub>: 125-180 μm
- Densidad: 3670 kg/m<sup>3</sup>



### Oxygen carrier: NiO (18%) / αAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### ■ Método de preparación : Impregnación

- T<sub>cal</sub>: 950°C 1h
- d<sub>p</sub>: 100-300 μm
- Densidad: 2400 kg/m<sup>3</sup>
- Porosidad: 40.5
- Resistencia mecánica: 4.8 N



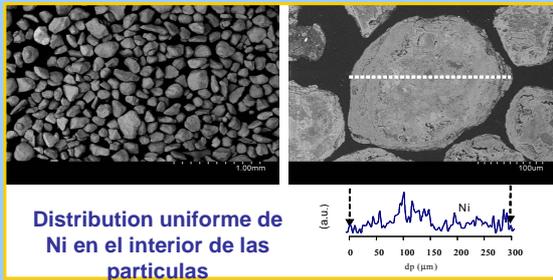
## Transportadores de oxígeno de Ni para CLC

### Método de preparación

- ☐ Método: **Impregnación**
- ☐ Soporte:  **$\alpha$ - Alúmina**
- ☐  $d_p$ : **100 - 300  $\mu\text{m}$**
- ☐ T calcinación: **950  $^{\circ}\text{C}$**

### Propiedades OC

- ☐ Contenido NiO (wt%): **18**
- ☐ Densidad ( $\text{kg/m}^3$ ): **2400**
- ☐ Crushing strength: **4.8**
- ☐ Porosidad (%): **40.5**

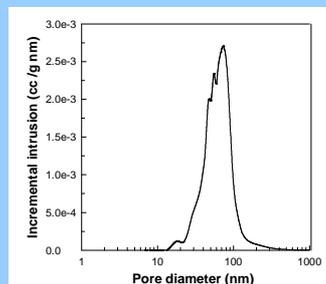


## Transportadores de oxígeno de Ni para CLC

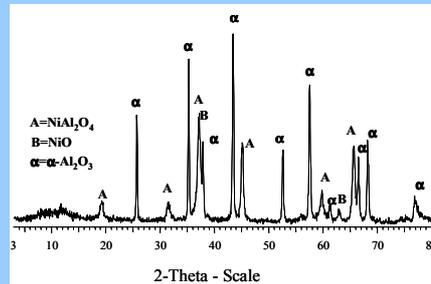
NiO activo (%)	Porosidad (%)	Densidad (g/cc)	Strength (N)
18	40.5	2.4	4.8

### Oxygen carrier

Distribución tamaños de poros

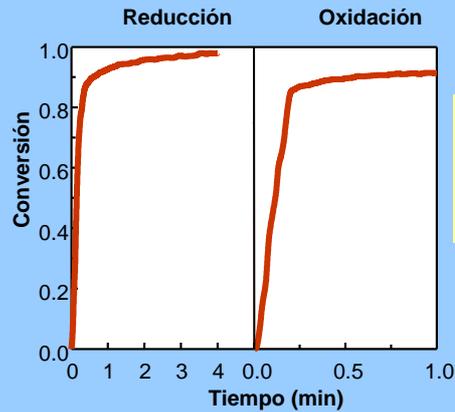


XRD polvo- fases cristalinas



## Desarrollo de transportadores de oxígeno

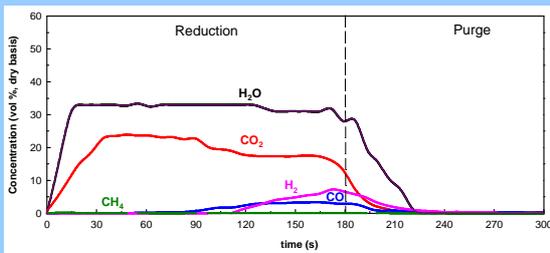
### Reactividad- datos TGA



- ◆ Elevadas reactividades de oxidación y reducción.
- ◆ 90% de conversión durante la reducción en menos de 1 minuto.

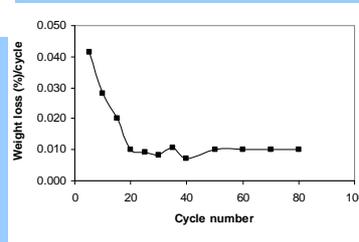


## Desarrollo de transportadores de oxígeno



### Distribución de gases

### Velocidades de atrición

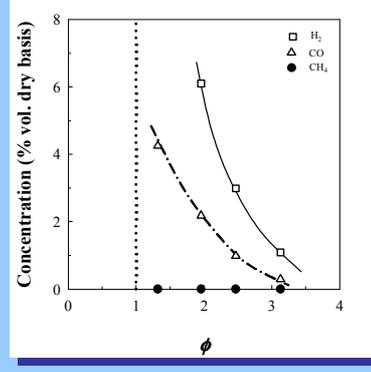
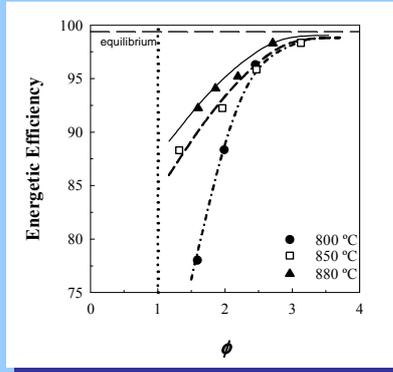


- ◆ Elevada selectividad a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en la combustión de metano.
- ◆ Sin problemas de aglomeración o defluidización.
- ◆ Velocidades de atrición bajas y estables de 0.01%/ciclo.



## Combustión CLC en continuo

Efecto de la relación oxygen carrier a combustible.



$$E = \frac{n_{ng,i} \Delta H_{c,ng} - (n_{CH_4,o} \Delta H_{c,CH_4} + n_{CO,o} \Delta H_{c,CO} + n_{H_2,o} \Delta H_{c,H_2})}{n_{ng,i} \Delta H_{c,ng}} 100$$

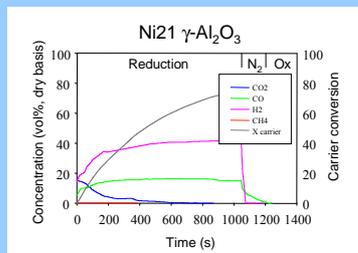


## Transportadores de oxígeno de Ni para CLR(a)

Oxygen carrier: NiO (21%) /  $\gamma$   $Al_2O_3$

■ Método preparación : Impregnación

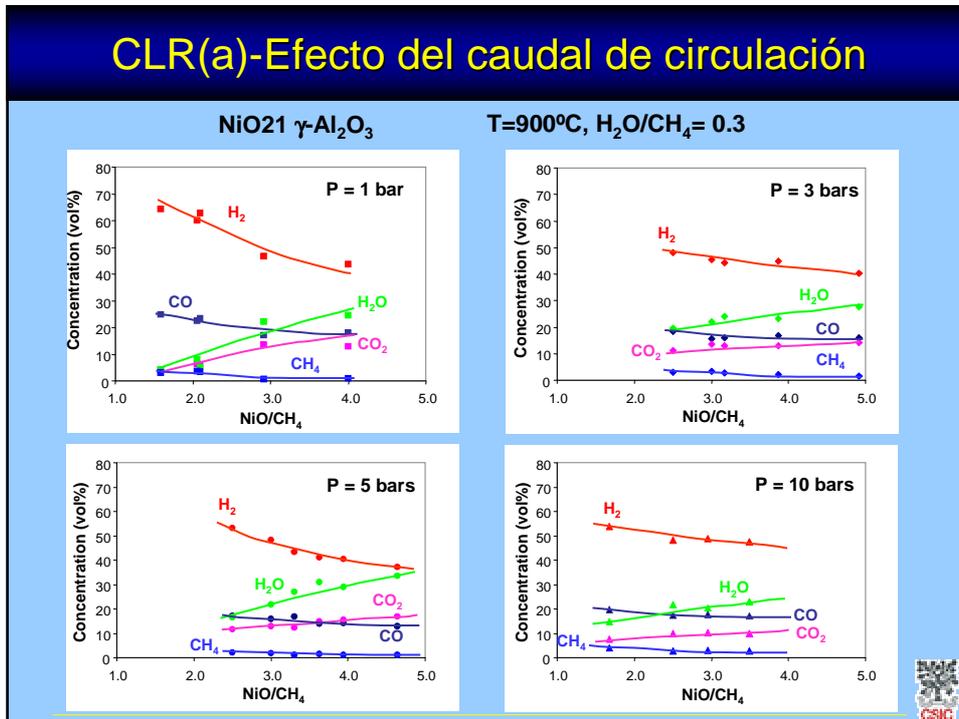
- $T_{cal}$ : 950°C 1h
- $d_p$ : 100-300  $\mu$ m
- Densidad: 1700 kg/m<sup>3</sup>
- Porosidad: 50.7
- Resistencia mecánica: 2.6 N



$T^a = 950$  °C  
 $H_2O/CH_4 = 0.7$

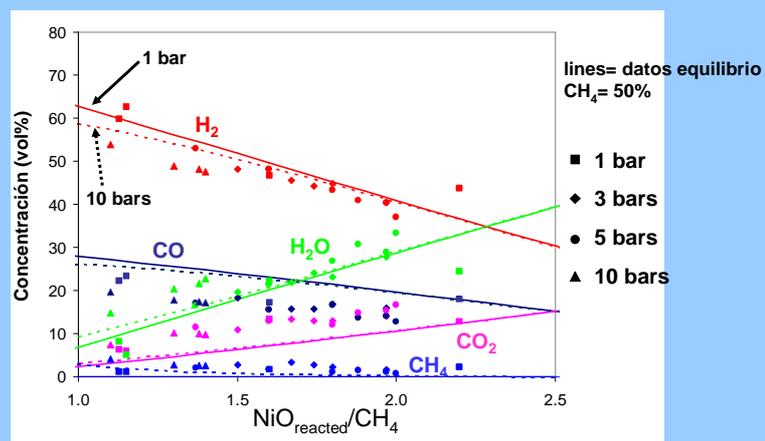


## CLR(a)-Efecto del caudal de circulación



## Reformado autotérmico CLR(a)

### Efecto del caudal de circulación de transportador

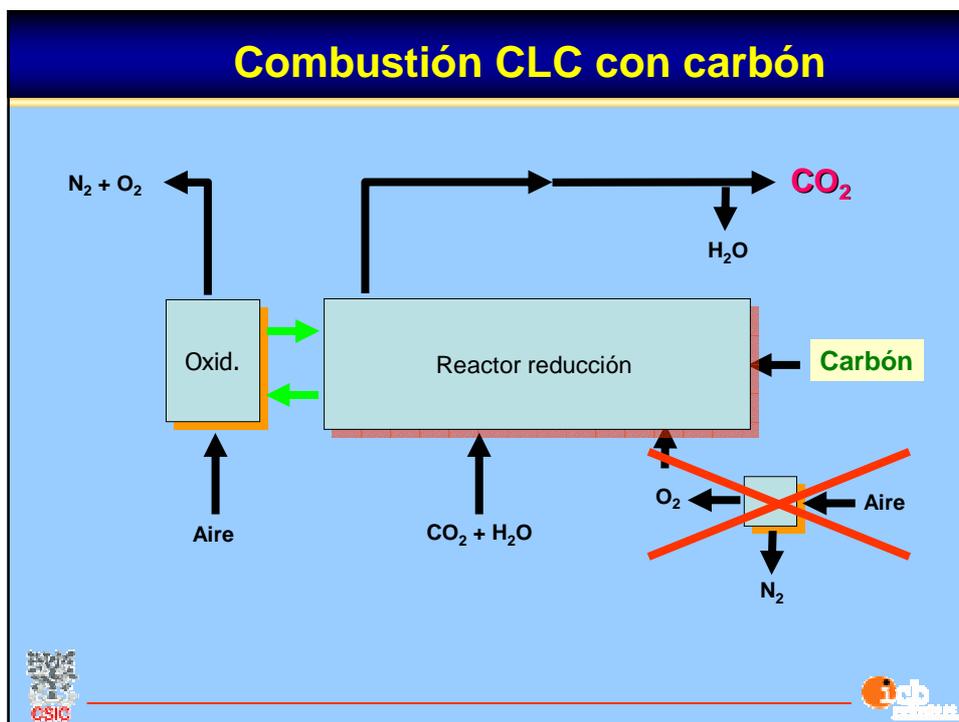


NiO21 g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

T=900°C, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>= 0.3



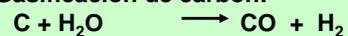
## Combustión CLC con carbón



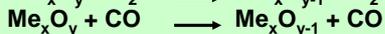
## Combustión CLC con carbón

La reacción entre el carbón y el transportador de oxígeno se realiza a través de una etapa intermedia de gasificación del carbón.

Gasificación de carbón:

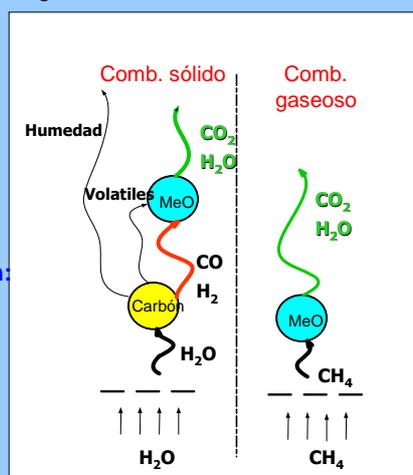


Reacción con el transportador:

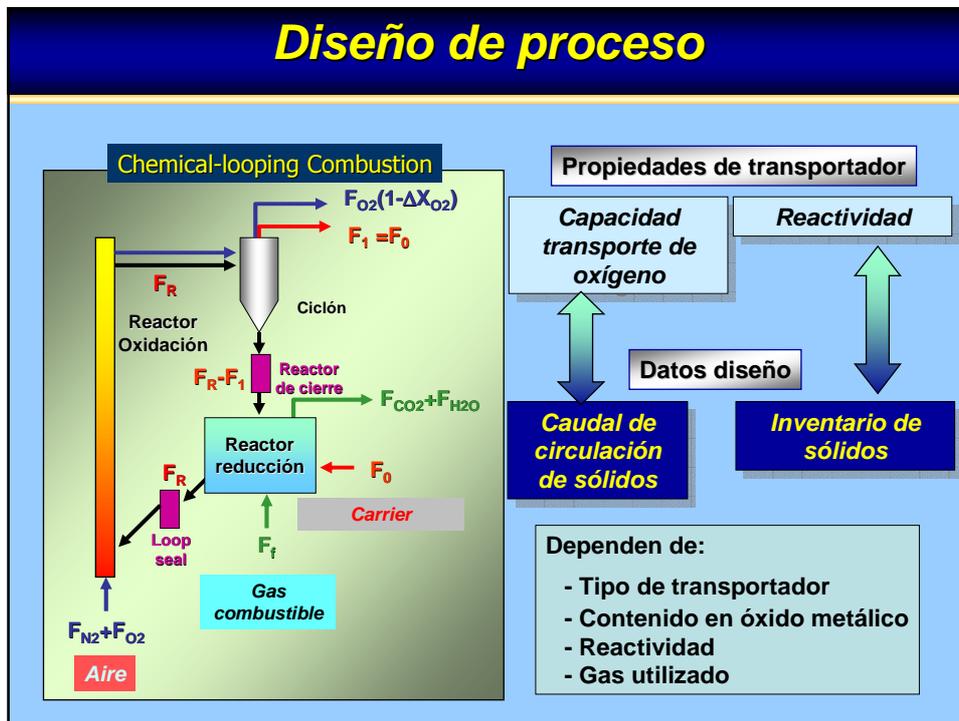


Efectos en diseño del reactor de reducción:

- La gasificación del carbón es la etapa controlante
- Contaminación del transportador
- Necesidad de separar las cenizas
- Necesidad de un "carbon stripper"



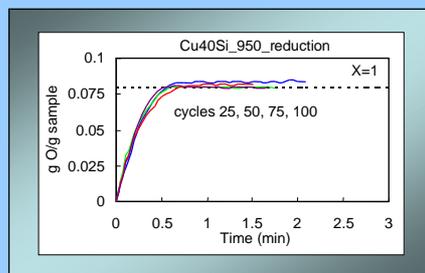
## Diseño de proceso



## Caudal de circulación de sólidos

- **Inventario de sólidos** debe ser lo suficientemente alto como para alcanzar la combustión completa del gas.
- Hay que minimizar el inventario de sólidos:
  - Disminuye el tamaño del reactor y los costes.
  - Disminuye la potencia consumida en la fluidización.
  - Menores costes del transportador de oxígeno.

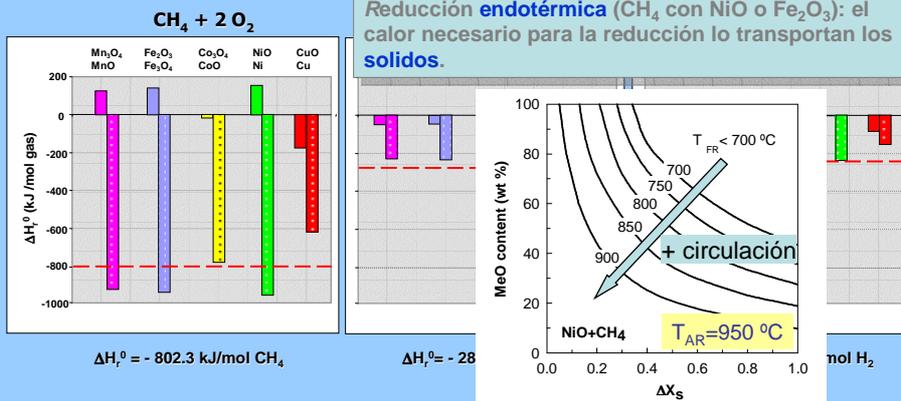
### Depende de la reactividad



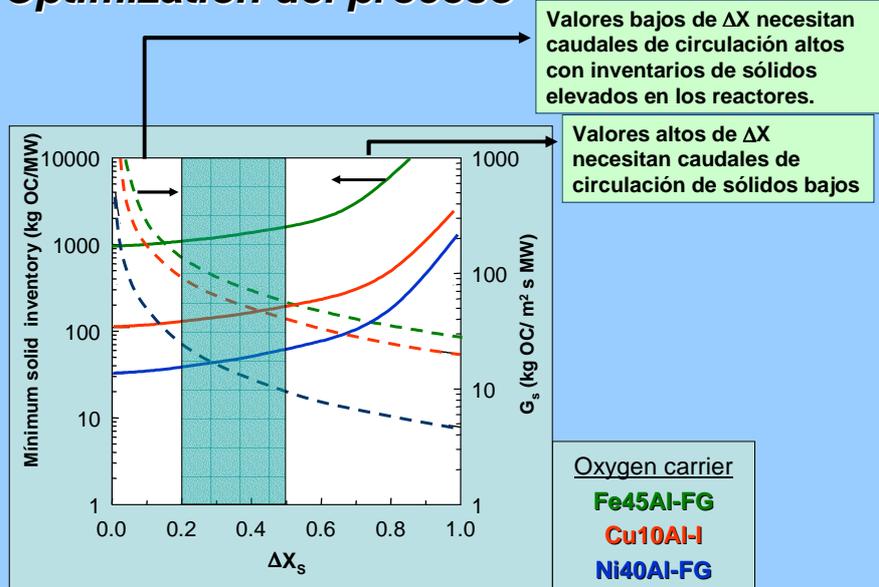
- Capacidad de transporte
- Reactividad (ciclos redox)
  - reducción
  - oxidación

## Caudal de circulación de sólidos

- El caudal de circulación de sólidos entre reactores debe ser suficientemente alto como para transportar el oxígeno necesario para la combustión y el calor de reacción necesario para mantener la temperatura en el reactor de reducción.



## Optimization del proceso



## Instalaciones de Combustión CLC

ICB- CSIC	500 W	10 kW
Chalmers Univ. Technol.	300 W	10 kW
Tech. Univ. Vienna	120 kW	
Tech. Univ. Darmstadt (en construcción)	1 MW	



Instalación de combustión con transportadores sólidos de oxígeno CLC  
10 kW Unit

Instituto de Carboquímica  
ICB-CSIC

Gracias por su atención



## Caudal de circulación de sólidos

El caudal de circulación de sólidos entre reactores debe ser suficientemente alto como para transportar el oxígeno necesario para la combustión y el calor de reacción necesario para mantener la temperatura en el reactor de reducción.

$$\dot{m} = M_o \frac{1}{R_{o,OC}} \frac{2d}{\Delta H_c^o} \frac{1}{\Delta X_s} \frac{\text{kg MeO}}{\text{s MW}}$$

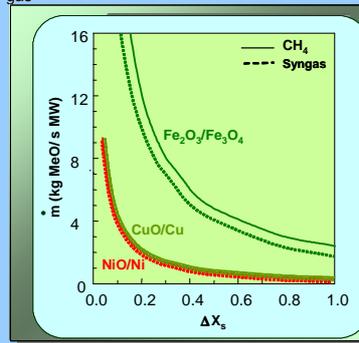
Tipo de transportador  
% MeO

Tipo de Gas

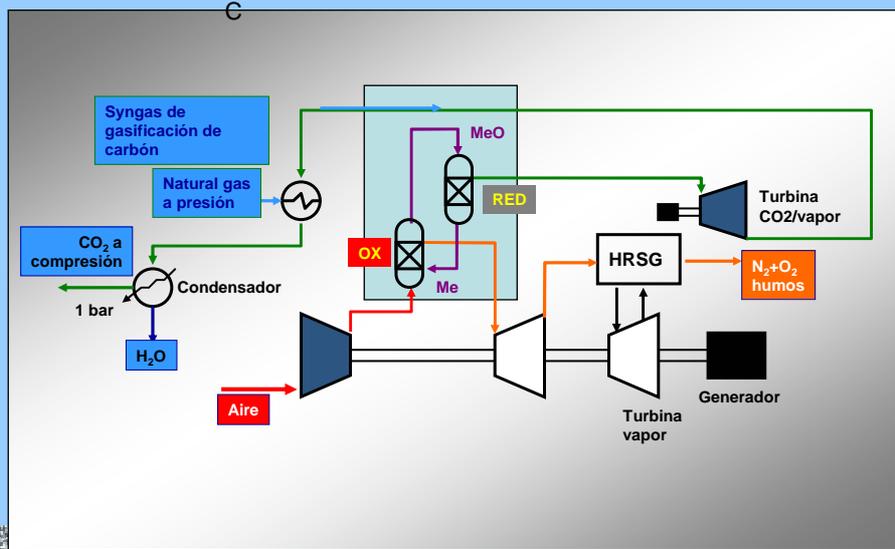
	kJ/mol	mol <sub>f</sub> /s	mol <sub>g</sub> /s
CH <sub>4</sub>	- 802	1.25	5
CO	- 283	3.53	3.53
H <sub>2</sub>	- 242	4.14	4.14

Referencia:

- 1 MW<sub>t</sub>
- X<sub>gas</sub> completa

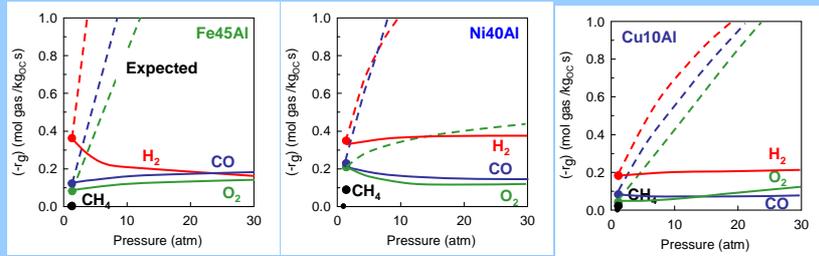


## CLC a presión



## Combustión a presión

La combustión a presión aumenta la eficiencia térmica



El aumento de reactividad con la presión total es menor de la esperada.

Inventario	Fe45Al			Ni40Al			Cu10Al		
FR+AR	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO
<b>P = 1 atm</b>	<b>1244</b>	<b>51</b>	<b>70</b>	<b>45</b>	<b>34</b>	<b>39</b>	<b>133</b>	<b>86</b>	<b>104</b>
<b>P = 10 atm</b>	---	<b>53</b>	<b>52</b>	---	<b>43</b>	<b>57</b>	---	<b>52</b>	<b>82</b>

C<sub>media,FR</sub> = 20 %  
C<sub>media,AR</sub> = 11%