

INDICE

Editorial 1

Anodic performance in lithium-ion batteries of graphite-like materials prepared from anthracites and unburned carbon concentrates from coal combustion fly ashes 2

Direct coal fuel cells (DCFC). The ultimate approach for a sustainable coal energy generation 8

Retos químicos para los materiales estructurales en oxidación de carbón y biomasa 12

Reseña Tesis. CO₂ recycling by means of reforming of coke oven gas for methanol production 18

RESEÑA. Annual World Conference on Carbon, Rio de Janeiro, 14-19 Julio de 2013 20

Curso Tecnologías Avanzadas en la Generación Limpia de Energía (TAGLE 2013) 21

Editorial

¿Crisis en el carbón?

Se dice, se lee, se escucha que el carbón nacional (me refiero al Español) es caro y de mala calidad, motivo por el cual es necesario subvencionarlo, cosa que, si nadie lo remedia, sucederá hasta 2018, momento en que posiblemente desaparecerá casi por completo la minería del carbón en España. No hay alternativa posible. Habrá que importar prácticamente todo el carbón que se consuma. Al menos, es lo que cabe deducir del curso que están tomando las políticas más recientes en el tema.

En este número del Boletín del Grupo Español del Carbón os presentamos tres artículos y una reseña de tesis doctoral que tienen que ver, directa o indirectamente, con el uso del carbón mineral. Curiosamente son trabajos de investigación recientes y, curiosamente también, en estas investigaciones se utiliza, en mayor o menor medida, carbones minerales Españoles. Así, por ejemplo, se presenta un artículo donde el carbón mineral puede ser fuente de materiales para ánodos en baterías de ión-litio, y en otro como fuente de energía en un tipo de pilas de combustible, éste último en el marco de un proyecto financiado por la Unión Europea y con una clara visión estratégica. Ambos artículos presentan alternativas a la más típica utilización del carbón mineral en combustión y/o gasificación en el sector de la energía eléctrica. El tercer artículo presenta variantes innovadoras como la co-utilización con biomasa en procesos de oxidación, donde se optimiza la eficiencia y el control de las emisiones. Estos artículos son solo un claro ejemplo de la gran actividad en I+D relacionada con carbón mineral que se está realizando en España, y fuera de España, donde se buscan alternativas más eficientes y menos contaminantes, pero de ninguna manera se abandona la idea de seguir utilizando el carbón, aunque sea con un volumen de consumo mucho menor. Por otro lado, en la reseña de la tesis doctoral que se presenta en este número del Boletín, se muestra un interesante proceso que usa CO₂, lo que resulta una forma de captura, para reformar los gases de batería de coque (metalúrgico) y producir,

mediante esta alternativa al quemado en antorchas, un gas de síntesis que permite la obtención de metanol. Por cierto, el coque metalúrgico, del que anualmente se consumen miles de millones de toneladas, se produce a partir de carbón mineral.

La cuestión que subyace es si el cerrar definitivamente las minas carbón es, estratégicamente y/o incluso económicamente, la decisión más inteligente a largo plazo. ¿Se han investigado suficientemente otras posibilidades, otras opciones o alternativas a la combustión convencional del carbón mineral? ¿Se ha preocupado alguien (de los que toman estas decisiones) no ya por evaluar nuevas alternativas, sino por conocerlas? No son preguntas sencillas de responder, ni esta editorial tiene las respuestas. De todas formas, quizá sea interesante reflexionar sobre el papel que puede jugar la investigación en este campo y si tiene algo que aportar o, por el contrario, si resulta práctico llevar a cabo este tipo de investigaciones en un país donde prácticamente todo el carbón que se consuma habrá de ser de importación.

Quizá la próxima Reunión del Grupo Español del Carbón, que se celebrará en Madrid del 20 al 23 de Octubre, sea un foro adecuado para la discusión de estas y otras cuestiones.

Nos vemos en Madrid.



Editor Jefe:

J. Angel Menéndez
INCAR-CSIC. Oviedo

Editores:

Ana Arenillas
INCAR-CSIC. Oviedo

Jorge Bedia
Universidad Autónoma. Madrid

M. Angeles Lillo-Ródenas
Universidad de Alicante

Manuel Sanchez-Polo
Universidad de Granada

Isabel Suelves
ICB-CSIC. Zaragoza

Anodic performance in lithium-ion batteries of graphite-like materials prepared from anthracites and unburned carbon concentrates from coal combustion fly ashes

Comportamiento como ánodos en baterías de ión-litio de materiales grafiticos preparados a partir de antracitas y concentrados de inquemados de cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón

I. Cameán*, A. B. García, A. Ramos, N. Cuesta

Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Francisco Pintado Fe 26, 33011-Oviedo, Spain

*Corresponding author: icensean@incar.csic.es

Abstract

The electrochemical performance as anodes for lithium-ion batteries of graphite-like materials that were prepared from anthracites and unburned carbon concentrates from coal combustion fly ashes by high temperature treatment was investigated by galvanostatic cycling of lithium test cells. Some of the materials prepared have provided reversible capacities up to $\sim 310 \text{ mA h g}^{-1}$ after 50 discharge/charge cycles. These values are similar to those of oil-derived graphite (petroleum coke being the main precursor) which is currently used as anodic material in commercial lithium-ion batteries. Larger reversible lithium storage capacities were obtained by using those materials with higher degree of graphitic structural order as evaluated from X-ray diffraction and Raman spectroscopy. In this context, reasonably good linear correlations between the battery reversible capacity and the structural parameters of the electrode-forming materials were found. Furthermore, all materials prepared showed excellent retention of the charge capacity along the cycling as well as low values of the irreversible capacity. Apparently, both the high degree of structural order and the irregular morphology of the particles appear to contribute to the good electrochemical performance as anode in lithium-ion batteries of these materials, thus making feasible their utilization to this application.

Resumen

En este trabajo se ha estudiado la aplicación como ánodos en baterías de ión-litio de materiales grafiticos que habían sido previamente preparados mediante tratamiento térmico a alta temperatura de antracitas y concentrados de inquemados de cenizas volantes procedentes de la combustión de carbón; para ello, se llevaron a cabo ciclados galvanostáticos de baterías de litio tipo test. Algunos de los materiales preparados proporcionaron capacidades reversibles de $\sim 310 \text{ mA h g}^{-1}$ después de 50 ciclos, siendo estos valores comparables a los correspondientes a grafitos sintéticos (preparados principalmente a partir de coque de petróleo) que en la actualidad son utilizados como ánodo en baterías de ión-litio comerciales. Los valores máximos de capacidad reversible fueron obtenidos para aquellos materiales con mayor grado de orden estructural, el cual ha sido evaluado mediante Difracción de Rayos-X y Espectroscopía Raman. En este sentido, se calcularon correlaciones lineales razonablemente buenas entre la capacidad reversible y los parámetros estructurales de los materiales grafiticos. Además, todos los materiales preparados mostraron excelentes retenciones de la capacidad de carga a lo largo del ciclado, así como valores de capacidad irreversible mínimos. Otros factores no estructurales, tales como la morfología irregular de las partículas de estos materiales también influyeron muy positivamente en las prestaciones de

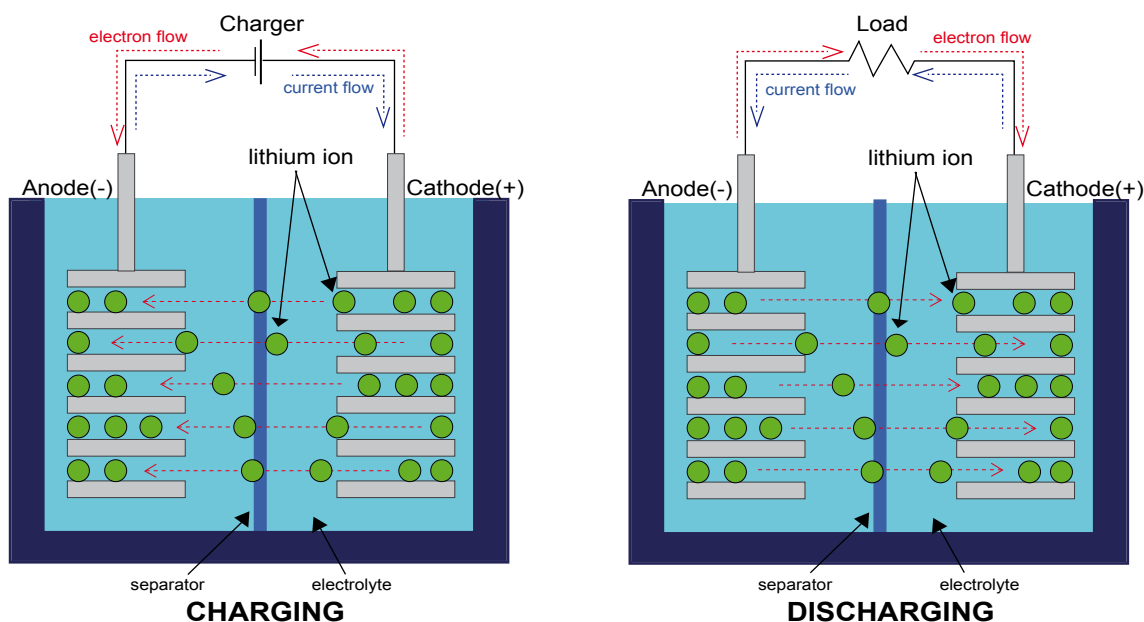


Figure 1. Lithium-ion cell performance: charging and discharging.

Figura 1. Funcionamiento de una celda de ión-litio: carga y descarga.

los ánodos de las baterías, por lo que su utilización para esta aplicación, parece, en principio, factible.

1. Introduction.

Lithium-ion batteries (LIBs) are currently the energy source for most of the portable electronic gadgets such as cellular phones, laptops, digital cameras, work tools, etc. In 2012, the world market of LIBs reached a value of $11.7 \cdot 10^9$ \$ USA which can explain the interest, both scientific and technologic, in this kind of batteries. The performance of LIBs is based on the use of intercalation materials as electrodes. During the charge, the lithium ions are de-intercalated from the cathode, they move through the electrolyte and, finally, they are intercalated in the anode. In the discharge, the opposite process occurs spontaneously. The compensation of the charge goes through an external electrical circuit (Figure 1).

Generally, commercially available LIBs use lithium mixed oxides (mainly LiCoO_2), solutions of lithium salts in organic solvents and synthetic graphite as cathode, electrolyte and anode, respectively. The choice of graphite as anode is due to its relatively high specific capacity, high cycling efficiency and low irreversible capacity [1-4]. Currently, petroleum coke is the main precursor material in the manufacturing of synthetic graphite [5]. However, it presents the inconvenience of being obtained from an energy source whose reserves are limited. Moreover, a large amount of them are located in countries having serious social and political problems, even immersed in wars. Therefore, other alternative precursors such as coal and coal-derived products have been investigated [6-17]. Among the different classes of coals, anthracites were found to graphitize at temperatures above 2000 °C [6,8,10]. In this context, graphite with structural characteristics comparable to those of commercially available oil-derived synthetic graphite was prepared from anthracites and unburned carbon concentrates from coal combustion fly ashes by high temperature treatment [11, 12,14-17].

This work is focused on the electrochemical performance as negative electrode in lithium-ion batteries of synthetic graphite that were prepared by high temperature treatment (HTT) of Spanish anthracites and unburned carbon concentrates (UCCs) from coal combustion fly ashes. Specifically, two anthracites denoted AF (91.00 of C wt.%, daf basis) and ATO (93.13 of C wt.%, daf basis), from Villablino in the north-west of Spain were selected for this study. A representative sample of both anthracites was ground to size $< 20 \mu\text{m}$ for the heat treatment experiments. On the other hand, three UCCs that were obtained from A or B pulverized coal combustion fly ashes (mainly fed with anthracites) by screening out the $\leq 80 \mu\text{m}$ fraction (A/CVP) and following an oil agglomeration methodology described previously [18] by using a waste vegetable oil at concentrations of 1 wt.% (B/CIQ1) and 5 wt.% (B/CIQ5) were also heat treated. Unburned carbon contents of 54.64, 78.35 and 68.02 wt.% were determined for A/CVP, B/CIQ1 and B/CIQ5, respectively. The HTT of the anthracites and UCCs were carried out at the temperature interval of 1800-2800 °C in a graphite electrical furnace for 1 h under argon flow. The heating rates were 25, 20 and 10 °C min^{-1} in the ranges: room temperature-1000 °C, 1000-2000 °C

and 2000-prescribed temperature, respectively. The materials thus prepared were identified by the precursor and the treatment temperature such as ATO/2600 and B/CIQ5/2400.

2. Structural characteristics of the graphite-like materials prepared from anthracites and unburned carbon concentrates from coal combustion fly ashes.

All materials prepared were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), and Raman spectroscopy following the methodology previously described in other works [12,14,15,19]. For comparative purposes, a petroleum-based graphite, named SG, was also characterized, this carbon material being commercialized to be employed as anode in the manufacturing of lithium-ion batteries.

The mean interlayer spacing, d_{002} , and crystallite sizes, L_c and L_a , and the relative intensity of the Raman D-band (I_D/I_t where $I_t = I_G + I_D + I_D'$) of the materials that were prepared from the anthracites (AF and ATO), and the UCCs (A/CVP, B/CIQ1 and B/CIQ5) by HTT (1800-2800 °C) are summarized in Table 1. Data corresponding to SG synthetic graphite are also reported.

Table 1. d_{002} , L_c , L_a , and I_D/I_t parameters of the materials prepared from ATO and AF anthracites, A/CVP, B/CIQ1 and B/CIQ5 UCCs by HTT and of SG synthetic graphite of reference.

Tabla 1. Parámetros d_{002} , L_c , L_a , y I_D/I_t de los materiales preparados a partir de las antracitas ATO y AF, y los concentrados de inquemados A/CVP, B/CIQ1 y B/CIQ5 mediante HTT, y del grafito sintético de referencia SG.

Material	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	I_D/I_t (%)
ATO/2400	0.3412	8.0	21.2	29.7
ATO/2500	0.3403	9.3	25.7	28.0
ATO/2600	0.3402	9.5	27.6	28.1
ATO/2700	0.3393	11.2	34.1	22.1
ATO/2800	0.3387	12.8	39.1	23.9
AF/2400	0.3382	14.1	44.6	16.5
AF/2500	0.3382	14.6	42.0	18.9
AF/2600	0.3373	18.8	46.7	17.7
AF/2700	0.3370	21.1	49.2	14.2
AF/2800	0.3369	21.6	48.7	12.4
A/CVP/1800	0.3419	7.5	-	45.1
A/CVP/2000	0.3412	8.5	-	34.3
A/CVP/2200	0.3390	12.6	-	22.9
A/CVP/2300	0.3378	18.7	-	16.9
A/CVP/2500	0.3372	26.7	52.5	16.0
A/CVP/2600	0.3368	31.0	53.2	12.5
A/CVP/2700	0.3370	27.5	51.2	12.1
B/CIQ1/2000	0.3420	8.8	21.7	42.6
B/CIQ1/2300	0.3389	16.7	44.5	19.4
B/CIQ1/2500	0.3381	20.1	46.9	16.7
B/CIQ1/2600	0.3377	22.6	46.6	15.4
B/CIQ5/1800	0.3420	7.8	-	53.0
B/CIQ5/2000	0.3410	9.3	-	33.9
B/CIQ5/2200	0.3397	11.5	45.9	19.7
B/CIQ5/2300	0.3384	16.7	51.9	17.3
B/CIQ5/2400	0.3382	18.3	50.3	15.9
B/CIQ5/2500	0.3375	23.0	51.2	14.7
B/CIQ5/2600	0.3373	24.8	51.2	14.8
SG	0.3361	50.4	61.1	9.98

The materials structural data shows that, as the treatment temperature of the precursor is rising, d_{002} , and I_D/I_t decrease whereas the crystallites sizes, L_c and L_a , grow gradually. These facts are associated with the improvement of the degrees of the structural order and crystalline orientation as well as the removal of the surface defects of the materials as a consequence of the development of a three-dimensional graphite structure [6-17]. Furthermore, a comparative analysis of these results leads to the conclusion that the degree of crystallinity of the

materials depends on the precursor. For example, materials with interlayer spacing of 0.3387 nm and 0.3370 nm were prepared from ATO and AF anthracites, respectively, by heating at 2800 °C (Table 1). This significant difference in the ability to graphitize of both the anthracites and the UCCs has been previously discussed attending to their characteristics (composition, microstructure, mineral matter/ash contents) [6,10,12,15]. Among them, the mineral matter was found to act as a graphitization catalyst, thus explaining the more graphite-like materials obtained from AF anthracite as compared to ATO anthracite, or from A/CVP as compared to B/CIQ1 and B/CIQ5 (see ash contents of the precursors in Table 2).

Table 2. Ash contents of ATO, AF, A/CVP, B/CIQ1 and B/CIQ5.

Tabla 2. Contenido en cenizas de ATO, AF, A/CVP, B/CIQ1 y B/CIQ5.

Material	Ash (wt.%, dry basis)
AF	10.12
ATO	19.74
A/CVP	45.36
B/CIQ1	21.65
B/CIQ5	31.98

According to a mechanism proposed for the catalytic graphitization of hard carbons [20], the active constituents of the mineral matter of the carbon material (Al, Fe, Si, etc) would preferentially react with disordered carbons located in the edges of the turbostratic domains to form the corresponding carbide. Subsequently, this carbide would decompose in graphitic carbon at high temperature by which the size of the already-existing graphite layers would be increased. Because of this catalytic effect, graphite materials showing structural and textural characteristics comparable to those of the petroleum-based graphite of reference (SG) which is currently used in energy applications were prepared from the anthracites and UCCs studied in this work.

3. Electrochemical performance of the graphite-like materials

The electrochemical study of the materials prepared was carried out using two-electrodes Swagelok-type cells which were assembled in a dry box under argon atmosphere and water and oxygen contents below 1 ppm (Figure 2). Working electrodes (WE) were prepared by mixing the active material and polyvinylidene fluoride (PVDF), which acts as binder, in a proportion of 92:8 wt.%, respectively. All of the active materials were ground to 20 μm top size prior the electrode preparation. This mixture or slurry was deposited on a copper foil of 12 mm diameter by airbrushing and dried at 120 °C for ~ 24 h. Thus, a thin and uniform surface of slurry coating the copper was obtained. Metallic lithium disc of 12 mm diameter was used as counter-electrode (CE). A 1M LiPF_6 (EC:DEC, 1:1, w/w) solution impregnating two separator glass micro-fiber disks acts as electrolyte.

The cells were subjected to galvanostatic cycling in the 2.1-0.003 V vs Li/Li^+ voltage range during 50 cycles at a constant current of C/10 corresponding to attain the theoretical graphite capacity of 372 mA h g^{-1} in 10 h, i.e., to form the LiC_6 intercalation compound, being one lithium ion per six carbon atoms the maximum amount of Li^+ that graphite can be inserted in its bulk [21].

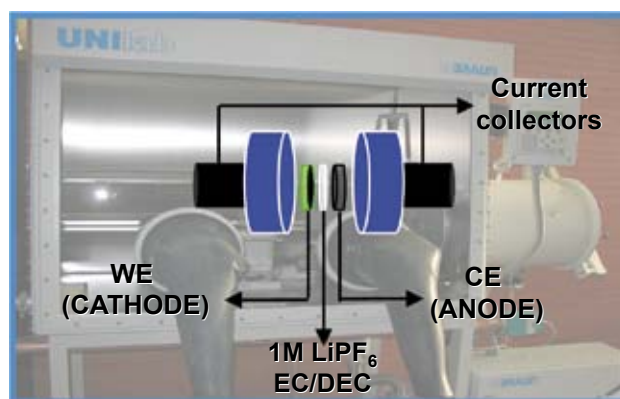


Figure 2. Two-electrode Swagelok-type cell.

Figura 2. Modelo Swagelok de una celda de dos electrodos.

3.1. Lithium intercalation/de-intercalation mechanism

The voltage curves of the first discharge-charge cycle and the second discharge of the lithium cells using A/CVP/2700, B/CIQ5/2600, B/CIQ1/2600, AF/2800 and ATO/02800 as WEs are shown in the Figure 3. For comparison, the voltage profile of the reference graphite, SG, was also included in the same figure. As seen, the mechanism of lithium ions intercalation/de-intercalation in the bulk of these materials is much the same to that of SG. At the beginning of the discharge, the voltage drops quickly to ~ 0.8 V (vs Li/Li^+). At this point, a short plateau is observed which is attributed to the electrolyte decomposition causing the formation of solid electrolyte interface (SEI) on the graphite surface and an irreversible consumption of lithium ions [22]. Subsequently, the voltage drops gradually to ~ 0.2 V vs Li/Li^+ . Below this point, the lithium intercalation into the material starts as shown by the appearance of three plateaus at ~ 0.18 V, ~ 0.10 V and ~ 0.06 V. These plateaus which correspond to the different stages of lithium ions intercalation in graphite-like materials [23] can be better appreciate in the graph insert in Figure 3.

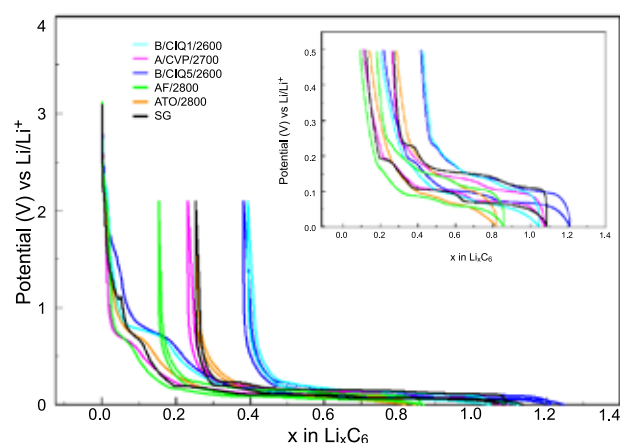


Figure 3. Voltage (V vs Li/Li^+) vs x in Li_xC_6 during the 1st discharge-charge cycle and 2nd discharge of A/CVP/2700, B/CIQ5/2600, B/CIQ1/2600, AF/2800, ATO/02800 and SG materials.

Figura 3. Voltaje (V vs Li/Li^+) vs x en Li_xC_6 durante el 1^{er} ciclo de descarga/carga y la 2^a descarga de los materiales A/CVP/2700, B/CIQ5/2600, B/CIQ1/2600, AF/2800, ATO/02800 y SG.

3.2. Reversible capacity and capacity retention along cycling

As an example, the results of the galvanostatic cycling of the graphite-like materials prepared from the UCCs A/CVP and B/CIQ5 together with that of the

SG graphite are presented in the Figure 4 (discharge capacity along cycling plots). Firstly, it is worth to mention that some of the materials prepared in this work, specifically A/CVP/2700 and B/CIQ5/2600, have provided reversible capacities similar to SG graphite (310 mA h g^{-1} after 50 cycles). Furthermore, all of them show a remarkable stable capacity along cycling with capacity keeping values in the range of 90-99 % after 50 cycles. Similar results were attained by cycling the graphite-like materials prepared from AF and ATO anthracites [16].

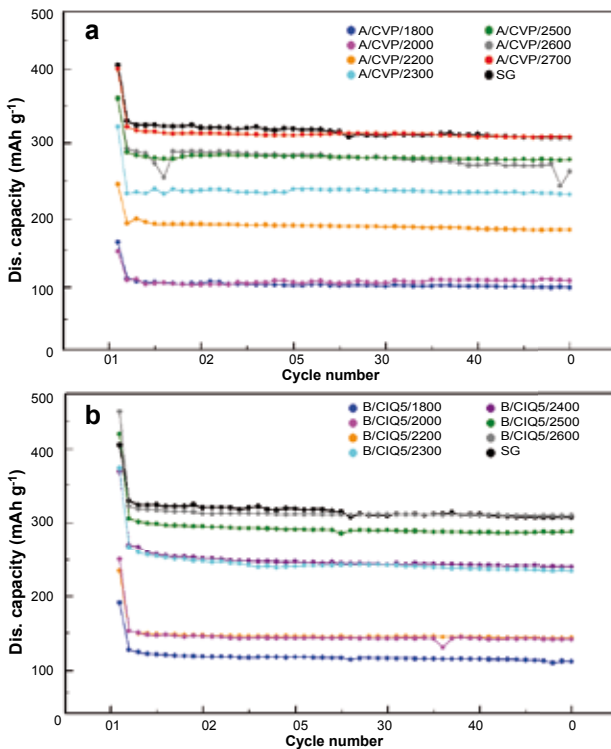


Figure 4. Extended galvanostatic cycling of (a) A/CVP/1800-2700 and SG materials, and (b) B/CIQ5/1800-2600 and SG materials.

Figura 4. Ciclado galvanostático de los materiales: (a) A/CVP/1800-2700 y SG, y (b) B/CIQ5/2600 y SG.

By comparing the galvanostatic cycling results (Figure 4) and the structural parameters (XRD and Raman) of the materials prepared (Table 1), it is clear that those with higher degree of graphitic structural order provide larger lithium storage capacity. For example, battery reversible capacity values of 308 mA h g^{-1} and 185 mA h g^{-1} were measured after 50 cycles by using A/CVP/2700 and A/CVP/2200 materials with crystallite size, L_c , of 28 nm and 13 nm, respectively. In fact, reasonably good linear correlations between the reversible capacity and the structural parameters of the electrode-forming materials were found. For example, R^2 coefficients values of 0.954 and 0.973 were calculated for the interlayer spacing, d_{002} , and the thickness of the crystallite, L_c , of the graphite-like materials obtained from AF and ATO anthracites [16]. The dependence of the electrochemical intercalation of lithium ions in well-ordered carbon materials on their crystal structure has been previously studied by other authors [1,24,25]. The crystal thickness, L_c , was reported to be the most important factor affecting the extent of the reversible capacity provided by a specific material in the electrode. As in the work discussed here, a tendency of the capacity to increase with the material L_c was observed. Nevertheless, no specific correlation between the electrode capacity and the crystal thickness or other crystalline parameters

of the materials was established. However, when graphite-like materials of high degree of crystallinity obtained from different precursors were considered, this tendency was not followed at all and larger capacities were delivered by materials with lower or similar L_c values. In this context, as mentioned above, A/CVP/2700 and B/CIQ5/2600 have delivered reversible capacities similar to SG graphite with a much higher L_c crystallite size (Table 1). Therefore, the good electrochemical behaviour of these graphite-like materials that were prepared from the UCCs should be related to other non structural factors. Among them, the influence of the graphite morphology on its electrochemical performance has been widely studied in previous works [1,26-31]. In an attempt to clarify this point, the morphology of A/CVP/2700, B/CIQ5/2600 and SG was studied by SEM and the corresponding micrographs are shown in the Figure 5. SG graphite shows the presence of flakes. Unlike SG, A/CVP/2700 and B/CIQ5/2600 materials have an irregular particle shape which has been suggested to improve the electrode performance due to the formation of voids between particles, thus allowing a good percolation of the electrolyte solution to reach the electrode active mass, i.e., favouring the Li intercalation in the bulk of the graphite-like material [28].

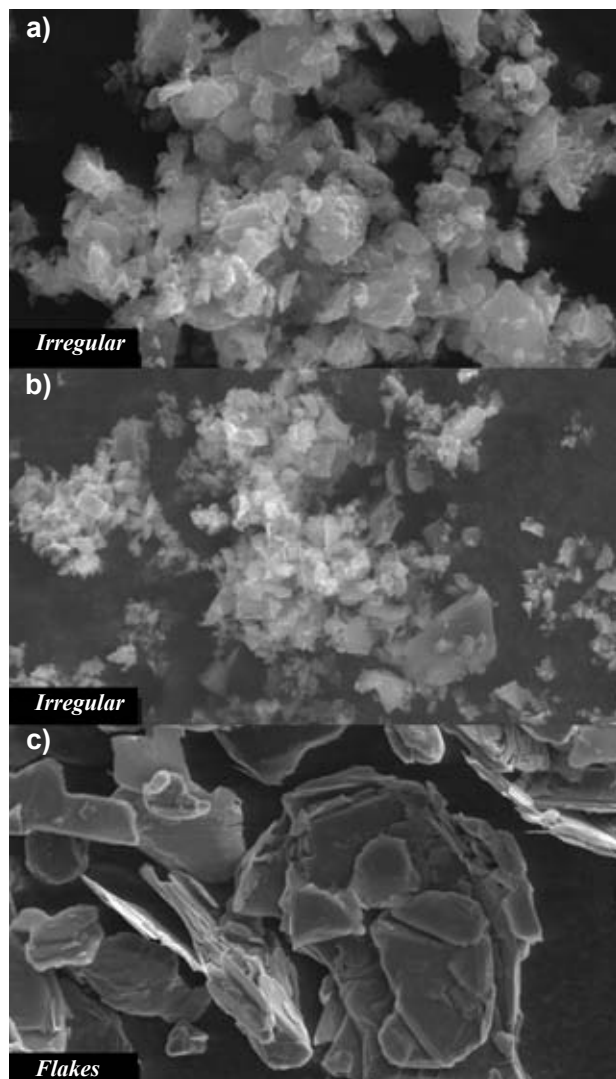


Figure 5. SEM images of a) A/CVP/2700, b) B/CIQ5/2600 and c) SG materials.

Figura 5. Imágenes SEM de los materiales a) A/CVP/2700, b) B/CIQ5/2600 y c) SG.

3.3. Irreversible capacity

The irreversible capacity losses during the first discharge-charge of the graphite-like materials studied are reported in Table 3. Generally, the majority of the materials show irreversible capacity percentages similar to that of SG (~ 25 %). Although other side reactions and phenomena may contribute to the irreversible consumption of lithium ions [32-34], it can be considered that the irreversible capacity is mainly due to the formation of the solid electrolyte interface on the surface of graphite electrode [35]. Because of the SEI film covers the electrode surface exposed to the electrolyte solution it is easy to conclude that irreversible capacity has been related to the surface area of the electrode material [22,32-34,36]. In fact, proportionality with the BET specific surface area was found in graphite materials belonging to the same family. In this work, the values of the BET specific surface area of the graphite-like materials prepared are $< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, being the typical values for petroleum-based graphites used as anodes in commercial LIBs [37]. Therefore, as expected, the values of irreversible capacity of these materials and SG are comparable. However, there is no dependence between these two parameters. In previous works, it has been found a relation between the irreversible capacity and the active surface area (ASA) of the carbon materials [33,34]. The ASA is defined as the cumulated area of the different type of defects present on the carbon surface (stacking faults, dislocations and vacancies). Therefore, the ASA can be considered as indirect estimation of the degree of structural order of the material. But any relation has been found between the development of the three-dimensional graphite structure and the BET specific surface area or ASA (indirectly estimated from the structural parameters). Taking into account that no exfoliation has been observed during the first discharge, other factors different than the order and microcrystal orientation should influence on the irreversible charge loss.

Table 3. First cycle irreversible capacity of the materials prepared from ATO and AF anthracites, and A/CVP, B/CIQ1 and B/CIQ5 UCCs by HTT and of the SG synthetic graphite of reference.

Tabla 3. Capacidad irreversible de los materiales preparados a partir de las antracitas ATO y AF, y los concentrados de inquemados A/CVP, B/CIQ1 y B/CIQ5 mediante HTT y el grafito sintético de referencia SG.

Material	C_{irr} (%)	Material	C_{irr} (%)	Material	C_{irr} (%)
ATO/2400	31	A/CVP/1800	37	B/CIQ5/1800	39
ATO/2500	24	A/CVP/2000	31	B/CIQ5/2000	44
ATO/2600	26	A/CVP/2200	25	B/CIQ5/2200	40
ATO/2700	32	A/CVP/2300	24	B/CIQ5/2300	37
ATO/2800	31	A/CVP/2500	21	B/CIQ5/2400	34
AF/2400	27	A/CVP/2600	21	B/CIQ5/2500	31
AF/2500	16	A/CVP/2700	22	B/CIQ5/2600	32
AF/2600	18	B/CIQ1/2000	39	SG	23
AF/2700	20	B/CIQ1/2300	34		
AF/2800	18	B/CIQ1/2500	33		
		B/CIQ1/2600	38		

4. Acknowledgements

Financial support from the Spanish MICINN and MINECO (under Projects MAT2004-01094, ENE2008-06516 and ENE2011-28318) and PCTI of Asturias (under Project PC07-014) is gratefully

acknowledged.

5. References

- [1] Endo M, Kim C, Nishimura K, Fujino T., Miyashita K. Recent development of carbon materials for Li ion batteries. *Carbon* 2000; 38:183-197.
- [2] Noel M, Sryanarayanan V. Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes. *J Power Sources* 2002; 111:193-209.
- [3] Wakihara M. Recent developments in lithium ion batteries. *Mater Sci Eng* 2001; R33:109-134.
- [4] Olson DW. Graphite. In: 2006 Mineral Year Book, U.S. Geological Survey, U.S. Department of Interior, Washington , 2007.
- [5] Inagaki M. Applications of polycrystalline graphite. In: Delhaës P, ed. *Graphite and precursors*. Amsterdam: Gordon and Breach. 2001. p. 179-98.
- [6] Oberlin A, Terriere G. Graphitization studies of anthracites by high resolution transmission electron microscopy. *Carbon* 1975; 13:367-376.
- [7] Seehra MS, Pavlovic AS, Babu VS, Zondlo JW, Stansberry PG, Stiller AH. Measurements and control of anisotropy in ten coal-based graphites. *Carbon* 1994; 32:431-435.
- [8] Bustin RM, Rouzaud JN, Ross JV. Natural graphitization of anthracite: experimental considerations. *Carbon* 1995; 33:679-691.
- [9] Kawano Y, Fukuda T, Kawarada T, Mochida I, Korai Y. Puffing behavior during the graphitization of coal-tar-based needle coke impregnated with iron (III) sulfate and boric acid. *Carbon* 2000; 38:759-765.
- [10] Atria JV, Rusinko F, Schobert HH. Structural ordering of Pennsylvania anthracites on heat treatment to 2000-2900 degrees C. *Energ Fuel* 2002; 16:1343-1347.
- [11] González M, Montes-Morán MA, García AB. Graphite materials prepared from an anthracite: A structural characterization. *Energ Fuel* 2003; 17:1324-1329.
- [12] González M, Montes-Morán, MA, Suárez-Ruiz I, García AB. Structural characterization of graphite materials prepared from anthracite of different characteristics: A comparative analysis. *Energ Fuel* 2004; 18:365-370.
- [13] Pappano PJ, Rusinko F, Schobert HH, Struble DP. Dependence of physical properties of isostatically molded graphites on crystallite height. *Carbon* 2004; 42:3007-3009.
- [14] González M, Montes-Morán, MA, García AB. Influence of inherent coal mineral matter on the structural characteristics of graphite materials prepared from anthracites. *Energ Fuel* 2005, 19:263-269.
- [15] Cabelles M, Montes-Morán, MA, García AB. Structural study of graphite materials prepared by HTT of unburned carbon concentrates from coal combustion fly ashes. *Energ Fuel* 2008, 22:1239-1243.
- [16] On the electrochemical performance of anthracite-based graphite materials as anodes in lithium-ion batteries. *Fuel* 2010; 89:986-991.
- [17] Graphite materials prepared by HTT of unburned carbon from coal combustion fly ashes: Performance as anodes in lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2011; 196:4816-4820.
- [18] Valdés AF, García AB. On the utilization of waste vegetable oils (WVO) as agglomerants to recover coal from coal fines cleaning wastes (CFCW). *Fuel* 2006; 85:607-614.
- [19] Cameán I. Tesis doctoral. Preparación de materiales gráficos: Aplicación como ánodos en baterías de ión-litio. Universidad de Oviedo. 2011.
- [20] Oberlin A, Rouchy JP. Transformation des carbones non graphitables par traitement thermique en presence de fer. *Carbon* 1971; 9 :39-46.
- [21] Lavela Cabello P, Tirado Coello JL. Baterías de ión-litio. In: Lavela P, Tirado JL, eds. *Baterías Avanzadas*.

Universidad de Córdoba: Servicio de Publicaciones. 1999. p. 213-246.

- [22] Fong R, von Sacken U, Dahn JR. Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells. *J Electrochem Soc* 1990; 137:2009-2013.
- [23] Balasooriya NWB, Touzain Ph, Bandaranayake PWSK. Lithium electrochemical intercalation into mechanically and chemically treated Sri Lanka natural graphite. *J Phys Chem Solids* 2006; 67:1213-1217.
- [24] Dahn JR, Sleight AK, Shi H, Reimers JN, Zhong Q, Way BM. Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon. *Electrochim Acta* 1993; 38:1179-1191.
- [25] Endo M, Nishimura Y, Takahashi T, Takeuchi K, Dresselhaus MS. Lithium storage behaviour for various kinds of carbon anodes in Li ion secondary battery. *J Phys Chem Solids* 1996; 57:725-728.
- [26] Arrebola JC, Caballero A, Hernán L, Morales J. Graphitized carbons of variable morphology and crystallinity: A comparative study of their performance in lithium cells. *J Electrochem Soc* 2009; 156:A986-A992.
- [27] Bruce PG, Scrosati B, Tarascon JM. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew Chem* 2008; 47:2930-2946.
- [28] Aurbach D, Teller H, Levi E. Morphology/behavior relationship in reversible electrochemical lithium insertion into graphitic materials. *J Electrochem Soc* 149; 2002:A1255-A1266.
- [29] Wang X, Gai GS, Yang YF, Shen WC. Preparation of natural microcrystalline graphite with high sphericity and narrow size distribution. *Powder Technol* 2008; 181:51-56.
- [30] Wu XL, Liu Q, Guo YG, Son WG. Superior storage performance of carbon nanosprings as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochem Commun* 2008; 11:1468-1471.
- [31] Zaghbi K, Song X, Guerfi A, Kostecki R, Kinoshita K. Effect of particle morphology on lithium intercalation rates in natural graphite. *J Power Sources* 2003; 124:505-512.
- [32] Spahr ME, Wilhelm H, Palladino T, Dupont-Pavlovsky N, Goers D, Joho F, et al. The role of graphite surface group on graphite exfoliation during electrochemical lithium insertion. *J Power Sources* 2003; 119-121:543-549.
- [33] Béguin F, Chevallier F, Vix-Guterl C, Saadallah S, Bertagna V, Rouzaud JN, et al. Correlation of the irreversible lithium capacity with the active area of modified carbons. *Carbon* 2005; 43:2160-2167.
- [34] Novák P, Ufheil J, Buqa H, Krumeich F, Spahr ME, Goers D, et al. The importance of the active surface area of graphite materials in the first lithium intercalation. *J Power Sources* 2007; 174: 1082-1085.
- [35] Guerin K, Fevrier-Bouvier A, Flandris S, Couzi M, Simon B, Biensan P. Effect of graphite crystal structure on lithium electrochemical intercalation. *J Electrochem Soc* 199; 146:3660-3665.
- [36] Aurbach D, Teller H, Kolypin M, Levi E. On the behaviour of different types of graphite anodes. *J Power Sources* 2003; 119-121:2-7.
- [37] Winter M, Novák P, Monnier J. Graphites for lithium ion cells. The correlation of the first cycle charge loss with the Brunauer-Emmett-Teller surface area. *J Electrochem Soc* 1998; 145:428-436.

Direct coal fuel cells (DCFC). The ultimate approach for a sustainable coal energy generation.

Pilas de combustible de carbón. Una nueva propuesta para una generación sostenible de energía a partir del carbón mineral.

A.Arenillas¹, J.A. Menéndez¹, G.E. Marnellos², M. Konsolakis³, V. Kyriakou⁴, K. Kammer⁵, C. Jiang⁶, A. Chien⁶, J.T.S. Irvine⁶

¹ Instituto Nacional del Carbón INCAR-CSIC, Apartado 73 33080 Oviedo, Spain

² Department of Mechanical Engineering, University of Western Macedonia, GR-50100 Kozani, Greece

³ Department of Production Engineering and Management, Technical University of Crete, GR-73100 Chania, Crete, Greece

⁴ Chemical Process Engineering Research Institute, Centre for Research & Technology Hellas, GR-57001 Thessaloniki, Greece

⁵ Department of Energy Conversion and Storage, DTU, Roskilde, Denmark

⁶ EaStCHEM, School of Chemistry, University of St Andrews, St Andrews, Fife, KY16 9ST, UK

Abstract

An alternative for electrical energy generation from coal is presented in this article. The RFCS project "Efficient conversion of coal to electricity: direct coal fuel cells (DCFC)" is currently investigating the advantages associated to the technology. To wit: a high energetic efficiency and very low emissions of pollutants. In the midterm report of the project it is shown how the characteristics of the coals used are a key in the behavior and durability of the cell. It seems that coals with high reactivity and low ash content are desirable. Furthermore, the addition of certain catalysts may be important to promote *in situ* gasification of carbon. Currently the work is centered in the upscaling and developments on sealing, interconnections and fuel feeding systems.

Resumen

En este artículo se presenta una alternativa para la generación de energía eléctrica a partir de carbón mineral. El proyecto de la RFCS "Efficient conversion of coal to electricity: direct coal fuel cells (DCFC)" está actualmente investigando las ventajas asociadas a la tecnología. A saber: una alta eficiencia energética y muy bajas emisiones de contaminantes. En el último informe del proyecto se muestra cómo las características de los carbones utilizados son una clave en el comportamiento y la durabilidad de la pila de combustible. En principio, son preferibles los carbones con alta reactividad y bajo contenido en cenizas. Por otro lado, la adición de ciertos catalizadores puede ser importante para favorecer la gasificación *in situ* de carbono. Actualmente, el trabajo se centra en el escalado y el desarrollo de los sistemas de sellado, interconexiones y alimentación de combustible.

Why combining coal and Direct Carbon Fuel Cells?

Coal is the most abundant, economic and widely distributed fossil resource, presently accounting for more than 30% of the global primary energy consumption [1]. This value is forecasted to remain stable or slightly increased until 2030, implying the primary role of coal in the near future (Figure 1). Nowadays, coal conversion to energy is mainly carried out in conventional power plants, in which, however, the thermodynamically driven low efficiency in conjunction with the increased emissions of environmentally harmful gases per unit

of produced energy, render this process unsuitable for a sustainable future. To this end, the development of new technologies for efficient and clean energy production is essential toward a sustainable energy economy [2]. Most likely the solution for assuring future energy supply is to maximise the diversification of energy resources along with energy generation technologies, in the framework of sustainable development.

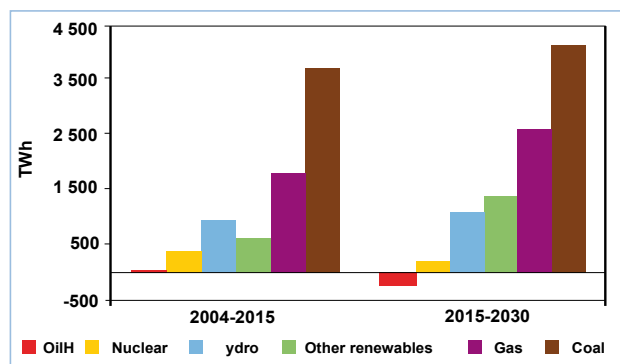
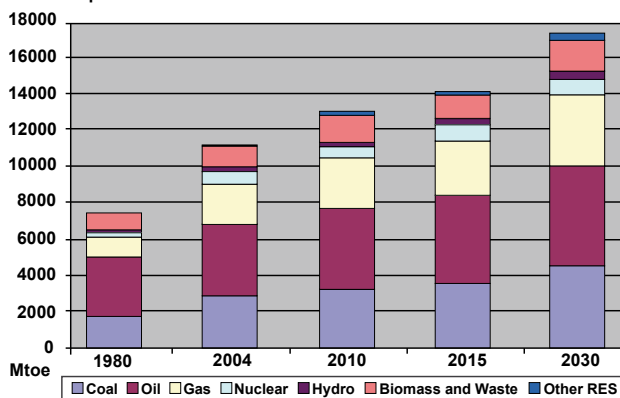


Figure 1. a) Contribution of different energy sources to the CO₂ emissions in the primary world energy consumption according to EU Policy data SEC 2007; b) Forecast coal consumption in electricity generation.

Figura 1. a) Contribución de las diferentes fuentes de energía a las emisiones de CO₂ en el consumo mundial de energía primaria, según EU Policy data SEC 2007; b) Pronóstico del consumo de carbón en la generación de electricidad.

In this context it appears an alternate efficient and environmental friendly approach to produce clean energy from coal, throughout the so called direct coal fuel cells (DCFC), which is an electrochemical device in which the chemical energy of coal is converted to electricity by oxidising carbon into carbon dioxide. This novel technology can effectively exploit the

chemical energy of coal in the cleanest and most efficient way among the different energy conversion technologies. Specifically, compared to conventional coal-fired plants, in DCFCs the chemical energy of coal can be directly converted to electricity with a low CO₂ footprint per unit of produced energy [3,4]. Moreover, DCFCs have several advantages, compared to conventional power plants and even gas-fed SOFCs, including among others the high efficiency (i.e. theoretical values ca. 100%) [5-7], the high energy density of coal versus other fuels [8] and its abundance and low price, besides ease of handling of the few emissions associated [9].

Background of Direct Carbon Fuel Cells

A DCFC is an electrochemical device in which the chemical energy of carbon is converted to electricity by oxidising solid carbon into carbon dioxide. The first attempt to develop a process for electricity generation from coal has been made by Jacques in 1896 [10,11]. Regarding the electrolytes, various types such as molten hydroxides, molten carbonates and solid oxides have been employed in DCFCs. Among these, the solid oxide DCFCs, such as YSZ-based fuel cells, offer the well established advantages of SOFC technology (chemical and thermal stability, fuel flexibility, etc). However, the weak interaction between solid carbon and solid electrode/electrolyte active interface, is the main barrier toward coal fuel cells development. Therefore, research efforts have mainly been focused on high-temperature liquid electrolyte concepts [7, 12-15], molten hydroxide [8, 9, 24] or molten carbonate electrolytes [12, 25], thus overcoming the restrictions derived from high resistive loss in anode. However, the durability problems related to the corrosive nature of some electrolytes have plagued the development of molten electrolyte fuel cells [12, 25, 26].

For that reason, a method has been developed that combines liquid and solid electrolyte together [16-18], using the solid oxide electrolyte to separate the cathode and anode compartments, while a molten carbonate electrolyte is utilised to extend the anode/electrolyte region and facilitate the diffusion of solid carbon [19-22]. Oxygen is reduced to O²⁻ ions at the cathode and transported across the solid electrolyte membrane to the anode compartment, where carbon is oxidised to CO₂ (see Figure 2).

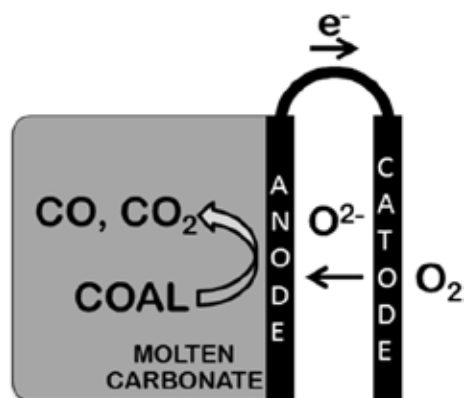


Figure 2. Scheme of a solid electrolyte-based DCFC with coal as a fuel and molten carbonate as a medium to extend the anodic active electrochemical zone.

Figura 2. Esquema de una pila de combustible tipo DCFC en la que se usa carbón mineral como combustible y carbonato fundido, que actúa como medio para ampliar la zona anódica activa.

Various carbon materials have been employed as fuels in DCFCs to reveal their efficacy as energy carriers. It has been found that both the performance and the lifetime of DCFCs are notably affected by the physicochemical properties of carbon fuels [12, 14]. For instance, it was found that the both mineral matter and sulfur may cause a deterioration of DCFC performance [12, 23].

Objectives and project approach

Direct electrochemical conversion of coal to electricity offers very significant increases in efficiency with consequent reductions in CO₂ emissions. Preliminary estimations show that it is possible to double electrical conversion efficiency. The technology also offers easier sequestration of CO₂, than traditional coal combustion, as the exhaust gas is not diluted with nitrogen. Therefore, in the European Project "Efficient conversion of coal to electricity-Direct Coal Fuel Cells (DCFC)" funded by the RFCS, the general objective is to develop DCFC technology. With specific objectives dealing with (i) assessment of different aspects related to the operating conditions, (ii) optimization of stack configurations, (iii) evaluation of different coal sources and processing, (iv) developing new catalysts capable of withstanding the aggressive conditions. Taking into the account all these aspects and the optimization of the durability and efficiency of the DCFC the final objective is to allow a prototype system to be proposed for demonstration studies.

The Project, coordinated by the University of St Andrews, is divided in the following Work Packages (WP):

WP1. DCFC fabrication and optimization

Several aspects regarding cell geometry, sealing, and interconnections are considered in this WP, in order to improve the behavior of the cell and to decrease the ohmic resistance thus allowing the scaling-up of the device.

WP2. DCFC electrocatalysis development

In this WP several catalysts are tested in order to find the most active and stable catalysts under different operating conditions which then will be employed as anodic electrode in DCFC.

WP3. Coal processing and evaluation

This work package aims to exploit different European coals as fuels, to characterize them and eventually to modify them (physically and/or chemically) in order to produce suitable coal fuels for DCFCs. The coal characteristics of the different European sources are correlated with the DCFC behavior assessed in other WPs, in order to make a recommendation of the possible European coal sources for this alternative use.

WP4. Addressing durability

Due to the aggressive nature of DCFC components (e.g. molten electrolyte, impurities, etc) it is necessary to optimize the durability of the devices in the framework of scale-up process. To this end, in this WP several issues related to the corrosion minimization, electrocatalysts stability, etc. are thoroughly considered.

WP5. Dissemination, reporting and management

In this WP several actions are considered to give the more visibility as possible to the project and the results obtained under RFCS funding. Therefore, besides different scientific publications and international meetings, the established reports to the European Commission, etc., a web page has been developed to present the project and also to facilitate the exchange of information between partners (<http://dcfc.wp.st-andrews.ac.uk>).

Results obtained and next steps

During these 2 years it has been demonstrated the feasibility of using different raw coals (lignites, bituminous and anthracites) as fuel in a hybrid direct coal fuel cell. The results so far obtained clearly revealed that the electrochemical reactivity of coal is highly dependent of its intrinsic properties; thus coal physicochemical characteristics, such as volatile matter, oxygen content and structure disorder greatly enhanced the DCFC performance, probably because they enhance the reactivity of coal. On the other hand, ash and sulphur content inhibit cell performance due to degradation problems. The best DCFC performance is obtained with the bituminous coal, due to its high volatile matter and low sulphur content. Typical results concerning the impact of coal type and its characteristics on the power output are depicted in Figure 3.

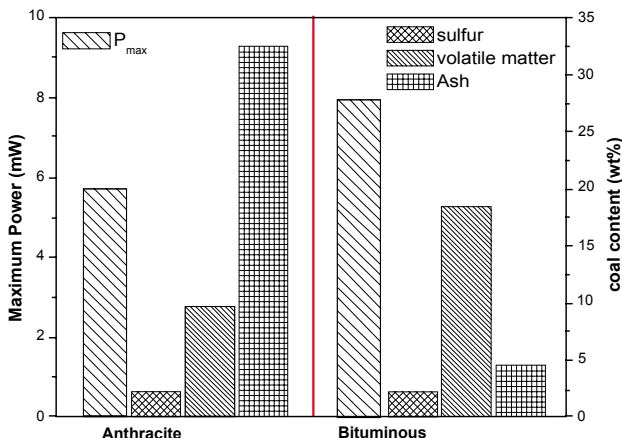


Figure 3. Effect of type of coal, and its characteristics, on DCFC performance at 800oC. Fuel cell type: coal | Cu-CeO₂/YSZ/Ag | air; coal loading = 800 mg; CO₂ flow = 30 cc/min.

Figura 3. Efecto del tipo de carbón, y sus características en el rendimiento de la celda a 800 ° C. Tipo de pila de combustible: carbón | Cu-CeO₂/YSZ/Ag | aire; carga de carbón = 800 mg; flujo de CO₂ = 30 cc/min.

Low ash and sulphur content is desirable, especially when nickel cermet is used for the electrode in terms of long term stability. Considering the long term operation, demineralisation or another pretreatment of the raw coals should be applied to assure better results.

In this point it is worth underlined the significant process toward the enhancement of DCFC performance though the adoption of a novel, catalyst-aided, internal gasification process. For instance, regarding the commixture of ceria-supported transition metals with coal feedstock results in an increase of cell power of up to 200%, depending on coal type and temperature. The enhanced performance obtained by internally admixing coal fuel with catalyst is ascribed to the pronounced impact of catalyst on the *in situ* coal gasification, and the subsequent electro-oxidation of gaseous products at the anode. Typical

results concerning the beneficial effect of catalyst addition to bituminous coal is depicted in Figure 4.

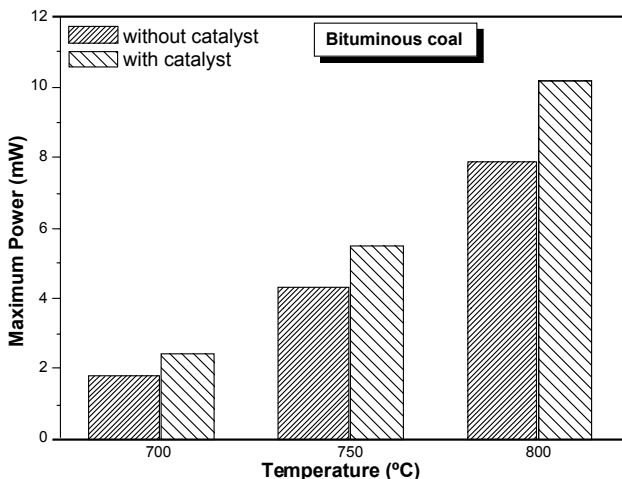


Figure 4. Effect of catalyst addition on the DCFC performance at 700, 750 and 800°C. Coal loading = 800 mg; catalyst loading = 400 mg; CO₂ flow = 30 cc/min.

Figura 4. Efecto del catalizador en el rendimiento de la pila a 700, 750 y 800°C. Carga de carbón = 800 mg; carga de catalizador = 400 mg; flujo de CO₂ = 30 cc / min.

Progress has been made toward scale-up through addressing several aspects related to sealing, interconnections and fuel feeding. New cell architectures have been explored and continuous feed technology has been developed. The particle size of coal is another important issue, since it determines the fuel/electrolyte interaction as well as the rate of carbon transfer in a continuous flow process. In addition, the development of a large fuel entrance is under consideration, in order to ensure the full coverage of the active electrochemical zone by the coal fuel. In Figures 5 and 6 some photographs of different parts of the test-cell are shown.

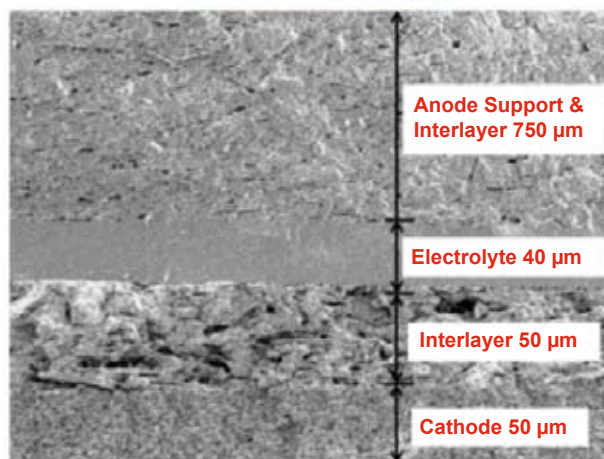


Figure 5. Picture (above) and SEM image (below) of the anode-supported cell.

Figura 5. Fotografía (arriba) e imagen SEM (debajo) del ánodo de una celda.

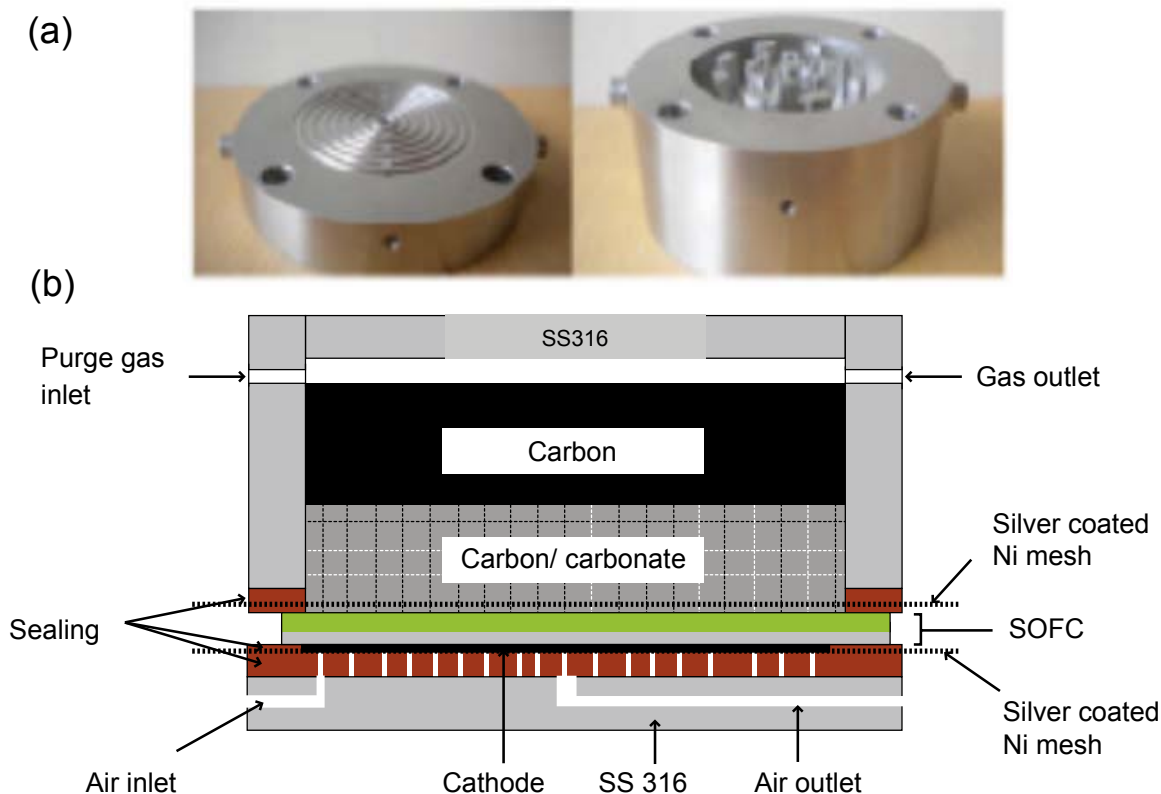


Figure 6. (a) cathode chamber (left) and anode chamber (right), (b) the stack repeat unit for cell testing.

Figura 6. (a) cámara del cátodo (izquierda) y cámara del ánodo (derecha), (b) unidad del empaquetamiento de la celda usada en las pruebas.

At the moment the best initial power production for a given fuel cell reached 1.5 W. Improving current system for continuous power generation and operation of a three-cell stack that produces ~ 4.5 W will be the target in the future.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge financial support from the European project "Efficient Conversion of Coal to Electricity – Direct Coal Fuel Cells", which is funded by the Research Fund for Coal & Steel (RFC-PR-10007).

References

- [1] International Energy Outlook 2011, U.S. Energy Information Administration, [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2011\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2011).pdf)
- [2] Renewable and Low Carbon Fuel Regulation Enacted, Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources, British Columbia, Canada, http://www2.news.gov.bc.ca/news_releases_2009-2013/2009EMPR0024-000796.htm.
- [3] S. Giddey, S.P.S. Badwal, A. Kulkarni, C. Munnings, Progress in Energy and Combustion Science 38 (2012) 360.
- [4] A.C. Rady, S. Giddey, S.P.S. Badwal, B.P. Ladewing and S. Bhattacharya, Energy Fuels 26 (2012) 1471.
- [5] X. Li, Z. Zhu, R.D. Marco, J. Bradley, A. Dicks, J. Phys. Chem. A 114 (2010) 3855.
- [6] S. Nürnberger, R. Buřar, P. Desclaux, B. Franke, M. Rzepka, U. Stimming, Energy & Environmental Science 3 (2010) 150.
- [7] W.H.A. Peelen, M. Olivry, S.F. Au, J.D. Fehribach and K. Hemmes, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 1389.
- [8] S. Zecevic, E.M. Patton, P. Parhami, Carbon 42 (2004) 1983.
- [9] C.G. Lee, K.S. Ahn, H.C. Lim and J.M. Oh, J. Power Sources 125 (2004) 166.
- [10] W. W. Jacques, Haper's Magazine, 94, 144 (1896-1897).
- [11] W. W. Jacques, in US Patent, (1896), 555511
- [12] N. J. Cherepy, R. Krueger, K. J. Fiet, A. F. Jankowski, J. F. Cooper, J. Electrochem. Soc., 152, A80 (2005).
- [13] S. Ahn, B. J. Tatarchuk, M. C. Kerby, S. M. Davis, J. Electrochem. Soc., 142, 782 (1995).
- [14] X. Li, Z. H. Zhu, R. De Marco, J. Bradley, A. Dicks, J. Power Sources, 195, 4051 (2010).
- [15] X. Li et al., J. Power Sources, 186, 1 (2009)
- [16] K. Pointon, B. Lakeman, J. Irvine, J. Bradley, S. Jain, J. Power Sources, 162, 750 (2006)
- [17] S. L. Jain, J. B. Lakeman, K. D. Pointon, R. Marshall, J. T. S. Irvine, Energy Environ. Sci., 2, 687 (2009)
- [18] Y. Nabae, K. D. Pointon, J. T. S. Irvine, Energy Environ. Sci., 1, 148 (2008)
- [19] Y. Nabae, K. D. Pointon, J. T. S. Irvine, J. Electrochem. Soc., 156, B716 (2009)
- [20] S. L. Jain, Y. Nabae, B. J. Lakeman, K. D. Pointon, J. T. S. Irvine, Solid State Ionics 179, 1417 (2008)
- [21] C. R. Jiang, J. T. S. Irvine, J. Power Sources, 196, 7318 (2011)
- [22] C. Jiang, J. Ma, A. D. Bonaccorso, J. Irvine, Energy Environ. Sci., 5, 6973 (2012).
- [23] D.G. Vutetakis, D.R. Skidmore, H.J. Byker, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 3027.
- [24] G.A. Hackett, J.W. Zondlo, R. Svensson, J. Power Sources 168 (2007) 111.
- [25] A.L. Dicks, J. Power Sources 156 (2006) 128.
- [26] D. Cao, Y. Sun and G. Wang, J. Power Sources 167 (2007) 250.

Retos químicos para los materiales estructurales en oxicomcombustión de carbón y biomasa

Chemical challenges to structural materials in oxyfuel-cofiring of coal and biomass

M.C. Mayoral¹, M.P. Gimeno¹, J.M. Andrés¹, L.I. Díez²

¹ Instituto de Carboquímica, CSIC, C/ Miguel Luesma Castán, n.4, 50018 Zaragoza

² CIRCE, University of Zaragoza. Mariano Esquillor 15, 50018-Zaragoza (Spain)

* Corresponding author: mayoral@icb.csic.es

Resumen

La oxicomcombustión de combustibles sólidos es una de las alternativas tecnológicas más relevantes destinadas a conseguir la captura de CO₂ en grandes plantas de generación. Si el proceso de oxicomcombustión se lleva a cabo en un reactor de lecho fluido, las posibilidades de aplicación se amplían a combustibles de bajo rango o residuos difícilmente aprovechables en condiciones de combustión en polvo, con la ventaja añadida del control de otras emisiones gaseosas (NO_x, SO_x). Y si adicionalmente se añade biomasa residual como parte de la mezcla aportada al reactor, el balance de emisiones de CO₂ puede llegar a ser negativo.

En la actualidad existen diferentes iniciativas tanto nacionales como internacionales de investigación en el campo de la oxicomcombustión, a pequeña escala de laboratorio, en plantas piloto y en tamaños semi-comerciales, pero preferentemente centradas en sistemas de combustible pulverizado. También se desarrolla investigación en instalaciones de oxicomcombustión en lecho fluido, y dentro de ellos la caracterización de los procesos de ensuciamiento y corrosión asociados a la deposición de cenizas es un tema completamente novedoso. Este aspecto si que ha sido tratado ampliamente cuando se utiliza biomasa como combustible, la investigación se ha desarrollado convencionalmente para combustión con aire y no para las condiciones especiales de oxicomcombustión.

La presente contribución pretende ofrecer una visión general y divulgativa sobre el estudio de los retos químicos que los materiales estructurales de las calderas han de sufrir en la futura aplicación comercial de la tecnología de oxicomcombustión de carbón y biomasa.

Abstract

Oxy-firing of solid fuels is one of the most relevant technological alternatives aiming at the CO₂ capture in large-scale power plants. If oxy-firing is carried out in a fluidized bed reactor, the possibilities for application are extended to low-rank coals, difficult wastes, or biomass. The oxy-co-combustion of coal and biomass in circulating fluidized bed (CFB) reactors would result in a negative balance for the CO₂ emissions.

Several on-going national and international initiatives are focused in the research of oxyfuel-related issues, covering lab-scale plants, pilot plants and semi-commercial units for pulverized fuel combustion. In particular, the field of ash fouling and corrosion under oxy-cofiring in fluidized beds remains almost

completely open. Although there are available works in relation to the control of deposition rates in fluidized bed units, especially when biomass is the fuel, they have been developed under conventional combustion with air but not for the particular conditions occurring with CFB oxy-firing.

The aim of the present work is to introduce an overview about the chemical challenges that oxy-cofiring implies over metal exchanger surfaces as well as over low-cement ceramic protection of combustor sidewalls, for a future commercial application of the technology.

1. Oxicomcombustión.

La amenaza del cambio climático y los compromisos adquiridos con el protocolo de Kioto obligan al sector de la generación de la energía a realizar un gran esfuerzo en la reorientación de la producción eléctrica a sistemas que garanticen el confinamiento del CO₂ obtenido. Las dos principales fuentes de energía fósil de las que obtiene energía eléctrica a gran escala son el carbón y, con un gran auge en los últimos años por el alto rendimiento termodinámico de los ciclos combinados, el gas natural, ambos de origen fósil y con ineludibles emisiones de CO₂. Es por ello que existe una gran inversión tanto insitucional como privada en la investigación en tecnologías limpias de carbón que a su vez faciliten el secuestro y confinamiento del CO₂ producido.

La investigación se encuentra abierta en tres campos: medidas precombustión, medidas postcombustión y combustión en oxígeno (oxyfuel). Este campo, denominado también oxicomcombustión, propone la combustión de carbón en oxígeno puro en lugar de aire, de forma que en la corriente final de gases no existe nitrógeno diluyendo el CO₂, constituyendo una corriente pura de fácil confinamiento.

La aplicación de la combustión de carbón en oxígeno implica la introducción de una etapa de separación de aire que está resuelta tecnológicamente, aunque implica una alta penalización energética al proceso. Los análisis tecnoeconómicos de esta etapa indican que se puede compensar dicha penalización con la ventaja intrínseca de la pureza en CO₂ de la corriente de salida, que ahorra la etapa de captura.

Desde el punto de vista de la reacción química de la combustión, el aspecto más importante es la composición del gas comburente. La combustión en oxígeno puro resulta inviable para la generación de electricidad por las altas temperaturas adiabáticas de llama, excediendo las limitaciones de resistencia de materiales y de aprovechamiento de intercambio de las plantas productoras, basadas en la transferencia

del calor de la combustión a un circuito de vapor. Es por ello que la principal propuesta desde el punto de vista del diseño de calderas consiste en una recirculación de la corriente de salida del CO₂ al interior de la caldera, para diluir el O₂ en CO₂. Se considera que una corriente del 30% de oxígeno en CO₂ sería la óptima para la controlar la temperatura de combustión a la vez que se minimiza la corriente de gases para su limpieza. Existe numerosa literatura científica así como ensayos de demostración que estudian la implicación de ese cambio fundamental de N₂ a CO₂ recirculado en la química de la generación de emisiones de SO₂, NOx y Hg, dependiendo del punto de introducción de la recirculación y de las etapas de limpieza. Además, la presencia de CO₂ implica cambios muy relevantes en las propiedades radiantes del gas y en la capacidad calorífica del mismo, lo que conlleva cambios importantes en la transferencia de calor en las superficies de intercambio[1, 2].

El resultado de las investigaciones en curso indican que la propuesta inicial de la oxicomustión, entendida como una simple transformación de las calderas existentes (retrofitting), es tecnológicamente posible. Existe una planta de demostración de la tecnología que produce electricidad comercialmente (Callide, Australia, 30MWe), y tres plantas piloto de demostración de la adaptación de calderas para diversos estudios: Babcock and Wilcox (30MWth, USA), Doosan Babcock (40MWth, Reino Unido) y Alstom (15MWth, USA), que no producen energía comercialmente [3].

Sin embargo, la eficacia de la obtención de electricidad y la minimización de las penalizaciones energéticas se consigue con el diseño de plantas específicamente concebidas para la combustión en O₂/CO₂, con diseños avanzados tanto de calderas de carbón pulverizado como de lecho

fluidizado. Las grandes empresas productoras en colaboración con Universidades y otros centros de investigación al alcanzado el nivel de demostración de la tecnología (por ejemplo Schwarze Pumpe con Vattenfall, Ciuden en España con Foster Wheeler) y son plantas de 30MWth que no producen electricidad comercialmente ni completan la etapa de almacenamiento, sin embargo se consideran el paso previo a un escalado superior comercial que demuestre completamente la tecnología. En la actualidad, el proyecto de demostración de 250MWe de Vattenfall Janschwalde se encuentra suspendido, así como el proyecto de escalado Compostilla de 300MWe (Oxy-CFB300) está todavía en fase de proyecto. La demostración completa de la madurez de la tecnología requiere que plantas comerciales de alta eficiencia de potencia superior a 250MWe lleguen a ser una realidad.

Mientras tanto, a pequeña escala, se trabaja en el estudio de las diversas incertidumbres que la tecnología todavía plantea: valores óptimos de exceso de oxígeno y concentración inicial del mismo, condiciones operacionales de encendido y transición entre convencional y oxifuel, predicción de emisiones de NOx, SO₃ y Hg, corrosión tanto a alta como a baja temperatura, entre otros. [4]

2. Corrosión de los materiales estructurales en oxicomustión de carbón.

La materia mineral presente en el carbón constituye uno de los principales problemas operativos en combustión ya que, aunque mayoritariamente abandona la caldera en forma de ceniza volante, parte de la materia mineral funde, especialmente si no se oxida completamente. Las partículas inorgánicas semiplásticas impactan con las paredes de la caldera formando unos depósitos que dificultan la transferencia de calor radiante y pueden causar escorificación y corrosión. Por otra parte, las especies

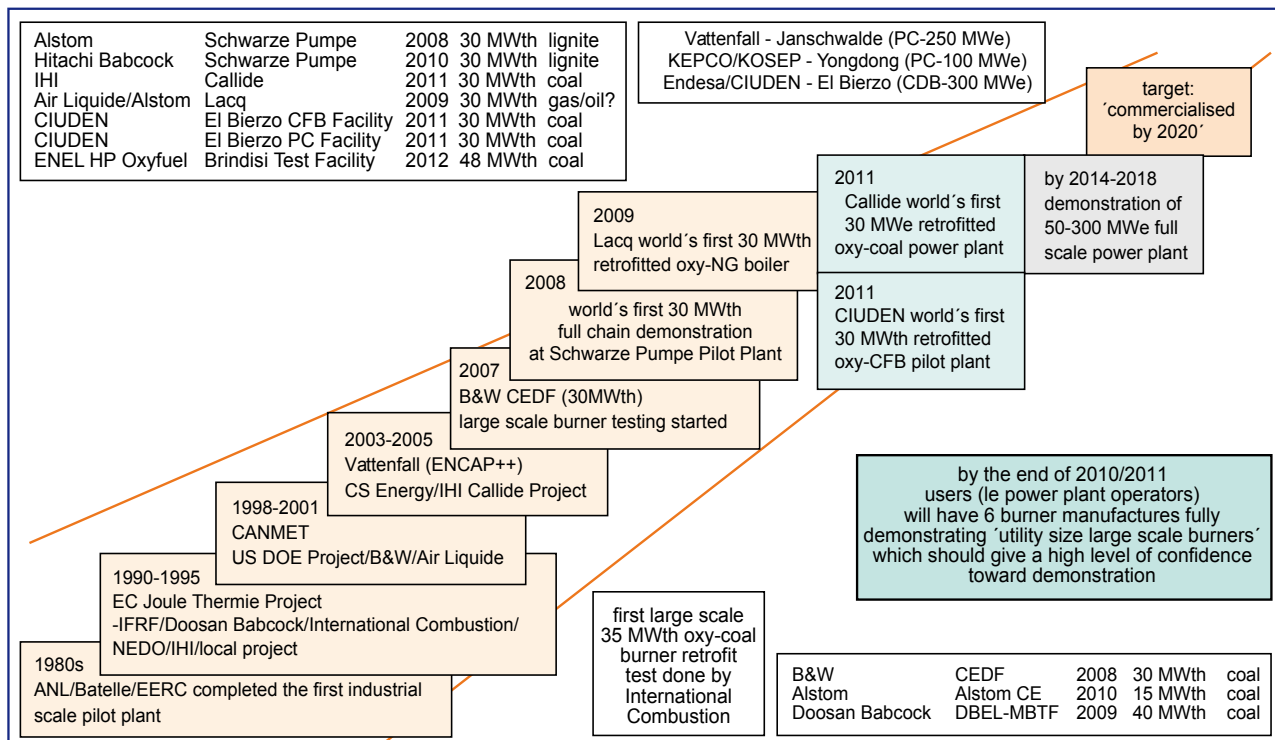


Figura 1. Progresión prevista de la demostración a gran escala de la tecnología de oxicomustión y su posible comercialización hacia 2020, según los expertos de la Oficina Internacional de la Energía [1].

Figure 1. Expected progress towards larger-scale demonstration plants and possible commercialisation by 2020, after IEA experts [1].

inorgánicas que volatilizan, acaban condensando sobre las baterías de intercambio formando el denominado ensuciamiento, también causante de corrosión y de pérdida de transmisión de calor por convección. Estos fenómenos, conocidos como escoriación y ensuciamiento (*slagging* y *fouling*) han sido ampliamente estudiados en combustión de carbón pulverizado por su repercusión en la operatividad y eficiencia de las plantas térmicas, especialmente en el caso de quemadores de bajo NO_x que conducen a llamas de combustión subestequiométrica.

Las condiciones de oxicomustión suponen un cambio en el entorno químico de la corriente gaseosa que ha sido objeto de gran interés desde el punto de vista de su influencia en la evolución de la materia mineral del combustible y su incidencia sobre las superficies de intercambio, en dos niveles: en primer lugar, en lo referente a su incidencia en la oxidación y carburización y su efecto sobre la resistencia mecánica. En otro plano, su influencia sobre la deposición en forma de escoriación y ensuciamiento, y su incidencia sobre la corrosión.

Los materiales sobre los que se han realizado dichos estudios en condiciones de oxicomustión son tanto los materiales estructurales de las calderas subcríticas de combustión convencional (aceros ferríticos) y de las superficies de intercambio (aceros austeníticos), como aquellos específicos para calderas supercríticas (vapor a 565° y 250 bar), en las que la eficacia del ciclo de Rankine alcanza el

45% (aceros austeníticos y aleaciones de níquel). Además, esta eficacia puede verse aumentada en cuatro puntos cuando se encuentren materiales con resistencia térmica y mecánica necesaria para soportar vapor ultrasupercrítico, y en esa búsqueda se encuentran inmersas numerosas instituciones y empresas, con investigaciones tanto a escala laboratorio como en planta piloto de la resistencia de aleaciones ultraavanzadas y de diferentes métodos de soldadura y conformado.

Una de las principales incertidumbres de la operación en condiciones de oxicomustión que se planteó al inicio de los estudios de esa tecnología fue la influencia de las altas presiones parciales de CO₂ sobre toda esa química conocida de oxidación y de corrosión de las superficies metálicas. Se desarrolló una importante línea de investigación que permitiera avalar la posibilidad del retrofitting sobre plantas existentes o bien determinar los materiales estructurales más adecuados para los nuevos diseños. En la actualidad, se considera que a igualdad de temperatura, la oxicomustión no supone un aumento de riesgo en corrosión respecto de la combustión convencional, ni sobre la tendencia a la oxidación de los metales ni sobre la formación de depósitos corrosivos. En el caso de diseños en los que la corriente de recirculación de CO₂ se calcule para obtener un aporte de oxígeno mayor del 25% o superior, sí que se prevé un aumento de riesgo en la incidencia de la oxidación y de la corrosión, pero debido al inherente aumento de la temperatura

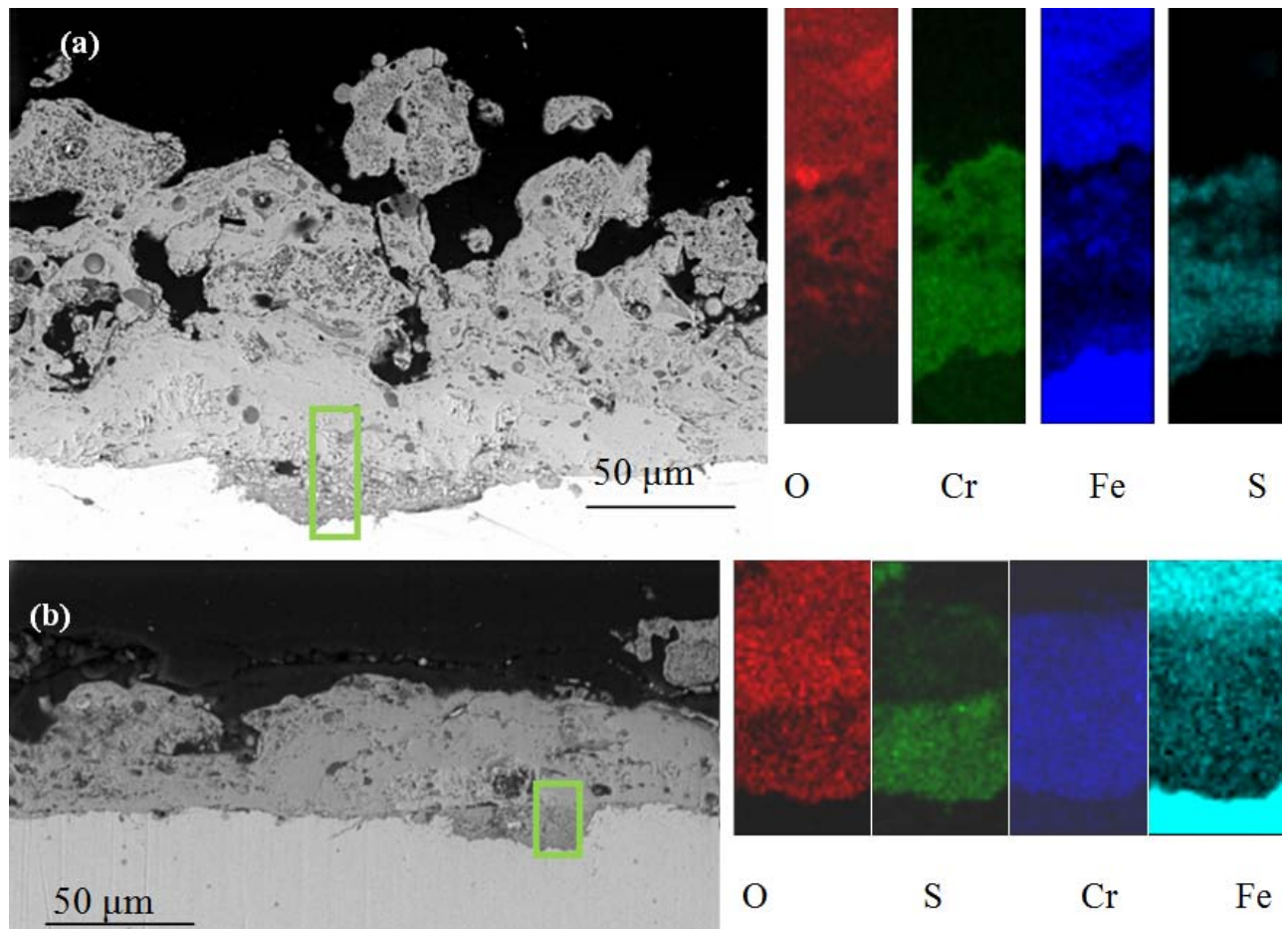


Figura 2. Ejemplo de estudios de corrosión en oxicomustión: microfotografías SEM y mapeado por elementos de cupones metálicos tratados con depósitos de pirrotita sobre acero SS409 envejecido durante 150 a 600°C, en (a) CO₂ y (b) aire.[5]

Figure 2. Examples of corrosion studies under oxycombustion conditions. Pyrrhotite deposited SS409 aged for 150 hours, (a) aged at 600°C in CO₂ and elemental mapping detailed magnification, (b) aged at 600°C in air and elemental mapping detailed magnification.[5]

y no por riesgo químico. La solución a este riesgo pasa por una selección adecuada de los materiales estructurales.

Otro aspecto estudiado es la carburización del metal de los tubos, debida a la alta presión parcial del CO_2 que produce su difusión a través de la capa protectora de óxido. Algunos estudios de este tipo se han hecho a escala de laboratorio, en hornos con muestras de diferentes materiales, exponiéndolas a diferentes atmósferas de CO_2 , H_2O , O_2 , SO_2 y HCl . Con resultados algo dispares en este campo, se considera que la carburización del metal no va ser un problema en la futura implementación de la oxidación.

3. Un paso más hacia emisiones negativas: oxidación de carbón y biomasa en lecho fluidizado. La incertidumbre de la corrosión.

La oxidación de carbón también ha sido estudiada en quemadores de lecho fluidizado, por las numerosas ventajas que esta tecnología tiene respecto de la combustión de carbón pulverizado para combustibles *difficiles*, ya que permite versatilidad de calidad de combustibles, sus mezclas y además es adaptable a la cocombustión de carbón y biomasa. Además, facilita la limpieza de gases por la posibilidad de adición de sorbentes para la retención de azufre. Otra de las ventajas es que existe gran experiencia previa, con diversas plantas piloto instaladas para estudios teóricos (emisiones, mercurio, eficiencia, cinéticas, depósitos).

Por todo ello, se considera que la tecnología de lecho fluidizado circulante es la más adaptable a la cocombustión de carbón y biomasa en condiciones oxyfuel, alcanzando así la posibilidad de emisiones negativas de CO_2 en la producción de energía eléctrica. La investigación en este campo se ha desarrollado en aquellos centros expertos en combustión en lecho fluidizado, aplicando las condiciones de oxidación para estudiar todos los aspectos teóricos y operacionales de la tecnología. Además, en nuestro país se encuentre instalada la única planta mundial de demostración de lecho fluidizado circulante en oxidación, el proyecto CIUDEN, con Foster-Wheeler como proveedor de la tecnología de lecho fluidizado circulante, y en su programa experimental también incluye la cocombustión de carbón con biomasa y la demostración de su viabilidad.

La experiencia previa en combustión convencional indica que la biomasa, especialmente de ciclo biológico corto como es la biomasa herbácea y los residuos agrícolas, implica un alto riesgo de corrosión por la presencia de sales alcalinas, especialmente KCl , que aporta al medio un alto contenido en cloro volátil responsable de una elevada incidencia de oxidación activa no controlada, con el consiguiente deterioro de los materiales metálicos de intercambio. De hecho este fenómeno es el que resulta limitante para el uso de la biomasa agrícola en muchos casos tanto en estudios teóricos como en usos comerciales. Es por ello que la aplicación de la tecnología oxy-CFB requiere un profundo estudio de la evolución de la materia mineral con la temperatura y la interacción de los distintos combustibles para minimizar la incertidumbre sobre el riesgo de deposición y corrosión en los lechos fluidizados circulantes en

oxidación

Tabla 1. Comparativa de la composición mineral de un carbón subbituminoso con biomasa herbácea y lignocelulósica, indicativa de su riesgo químico por corrosión en combustión.[6]

Table 1. Comparison of elemental composition of coal and two biomass mineral matter as indication of corrosion risk in combustion.[6]

g/GJ	Biomasa	
	Herbácea	Lignocelulósica
Al	16.89	0.53
Ti	0.50	0.01
Fe	8.16	0.32
Mg	0.86	1.75
Ca	4.31	5.13
Na	2.26	0.63
K	3.08	15.24
Si	46.62	34.34
S	35.96	1.45
Cl	1.35	4.73

4. Problemas operacionales asociados a la material mineral de los combustibles en oxidación conjunta de carbón y biomasa.

El inventario de sólidos en el lecho de un combustor de lecho fluidizado, sea burbujeante o circulante, está compuesto mayoritariamente por el agente fluidificante, generalmente arena (sílice), por el sorbente (generalmente óxido de calcio) y en mucha menor medida, por las cenizas. Todo ello sometido a una temperatura de entre 800° a 1000°C . Las atmósferas ricas en O_2/CO_2 van a modificar el comportamiento de diversos compuestos presentes en las cenizas, como por ejemplo una mayor formación de CaCO_3 y FeCO_3 , agentes que reducen la viscosidad de los aluminosilicatos, promoviendo la sinterización de los depósitos debido a una mayor cohesividad. Además, la recirculación de gases de escape hacia el reactor, para proporcionar la fracción de CO_2 necesaria en la mezcla, implica una reintroducción de especies como el NO_x , CO y SO_2 en la corriente del comburente, cuya mayor concentración puede alterar los procesos de deposición y de corrosión, por combinación con las especies alcalinas y los compuestos volátiles clorados.

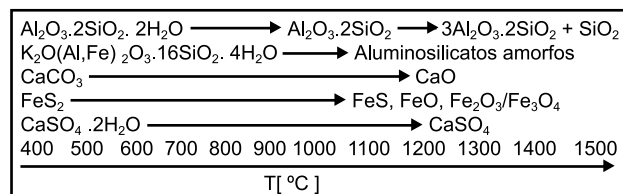


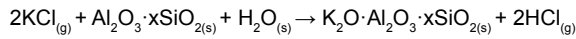
Figura 3. Evolución de las especies minerales mayoritarias del carbón con la temperatura sobre la que puede interferir el CO_2 [7].

Figure 3. Coal mineral matter constituents evolution with temperature possibly influenced by CO_2 high partial pressure [7].

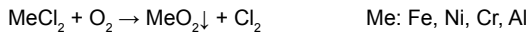
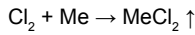
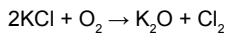
En el caso de la cocombustión con biomasa, se encuentran otros problemas inherentes a la propia naturaleza del material inorgánico de los combustibles y el lecho. La material mineral de la biomasa es rica en sales alcalinas, especialmente cloruro potásico, que se liberan a la temperatura de combustión. Esto no sucede en el caso de los carbones, donde los elementos alcalinos permanecen asociados a aluminosilicatos hasta temperaturas de $950\text{--}1000^\circ\text{C}$, lo que está por encima de las temperaturas habituales

de operación en reactores de lecho fluido.

Puede producirse la reacción de óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos con el material inerte del reactor (silicatos y aluminosilicatos), dando lugar a la formación de especies con temperaturas de fusión en el rango de las temperaturas de operación típicas en lechos fluidos.



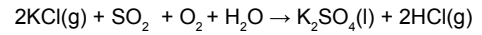
Esto puede causar aglomeraciones de partículas que pueden afectar seriamente a la fluidodinámica del reactor. Por otra parte, el cloro liberado de la materia mineral de la biomasa también supone un gran riesgo de corrosión sobre las superficies de intercambio. Las sales alcalinas volátiles condensan sobre los tubos generando una aceleración en la oxidación, fenómeno denominando oxiclорinación, por formación de cloruros metálicos de hierro, cromo o níquel, según las características del material empleado en los tubos, que en contacto con el aire se oxida [8]:



Asimismo, la corrosión puede originarse por reacción de los cloruros alcalinos con la propia capa de óxido, ya sea en fase gas o por condensación sobre la pared del tubo, liberando HCl y produciendo el efecto anteriormente descrito. La oxiclорinación activa ha sido profundamente estudiada por los grupos expertos en combustión de biomasa, ya que supone un limitante muy importante en la implementación de esa tecnología de obtención de electricidad renovable [10].

La cocombustión de carbón con biomasa supone el aporte de óxido de azufre al entorno químico del

gas, favoreciendo la sulfatación de los elementos alcalinos en fase gas. Con ello se forman aerosoles de sulfatos alcalinos que condensarán sobre las superficies de intercambio. Este fenómeno puede conducir a un aumento del ensuciamiento, pero desde luego hace disminuir el impacto por depósitos de cloro.



La intervención de altas presiones parciales de CO₂ puede influir en la química del ensuciamiento y en su magnitud, por lo que es una línea de investigación en desarrollo [11].

5. Riesgo químico de los materiales refractarios en cocombustión y oxicomcombustión.

Una parte fundamental en el diseño de los lechos fluidizados ha sido el revestimiento refractario que cubre la parte baja del hogar protegiendo las paredes de la caldera de la erosión debida al material del lecho. La selección de los materiales estructurales siempre se ha encaminado a la optimización de las propiedades de resistencia mecánica adecuadas a las temperaturas de trabajo, consistente en hormigones densos de alúmina refractaria, moldeable in situ o bien instalado como ladrillos precocidos. Desde los inicios de la tecnología en los años 80 hasta los 90 estos materiales han requerido unas tareas de mantenimiento y reemplazo según lo previsto para la combustión de carbón. Sin embargo, con la introducción de la cocombustión de otros combustibles como biomasa o residuos, se comenzaron a experimentar fallos inesperados por erosión y fractura, que incrementaban la indisponibilidad y los costes operacionales. Se encontró que los elementos alcalinos que vaporizan durante la combustión penetran por los poros del revestimiento, formando aluminosilicatos alcalinos (feldespatos como la leucita KAlSi₃O₈)

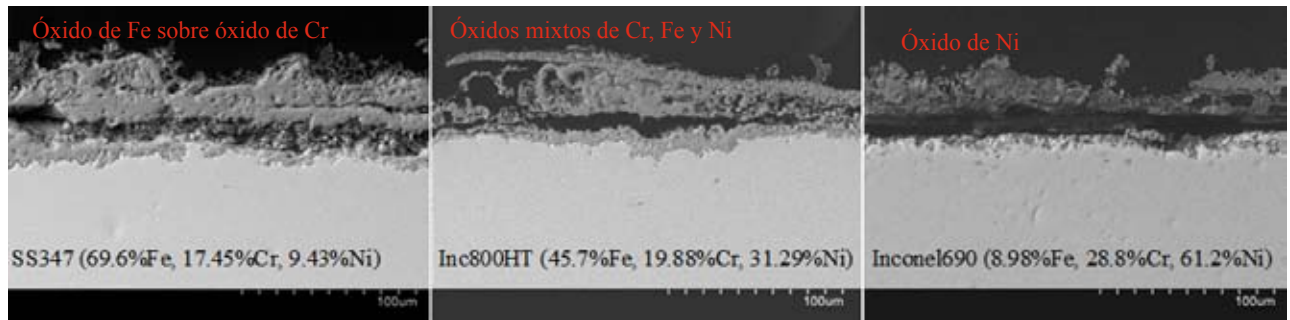


Figura 4. Ejemplo de estudios de oxiclорinación por ataque de KCl a 560°C en atmósfera de CO₂, sobre diferentes materiales metálicos. Caracterización de las capas oxidadas mediante SEM [9].

Figure 4. Example of oxychlorination studies due to KCl attack at 550°C in CO₂ over different metallic coupons, and chemical characterization of oxidation scales by SEM [9].

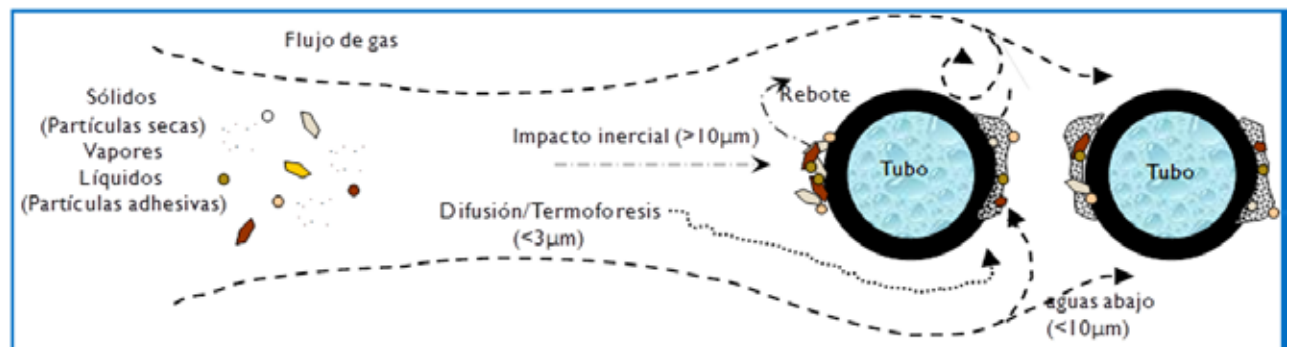


Figura 5. Mecanismo de ensuciamiento sobre las superficies de los tubos de intercambio de los supercalentadores [7].

Figure 5. Fouling mechanism on superheater surfaces [7].

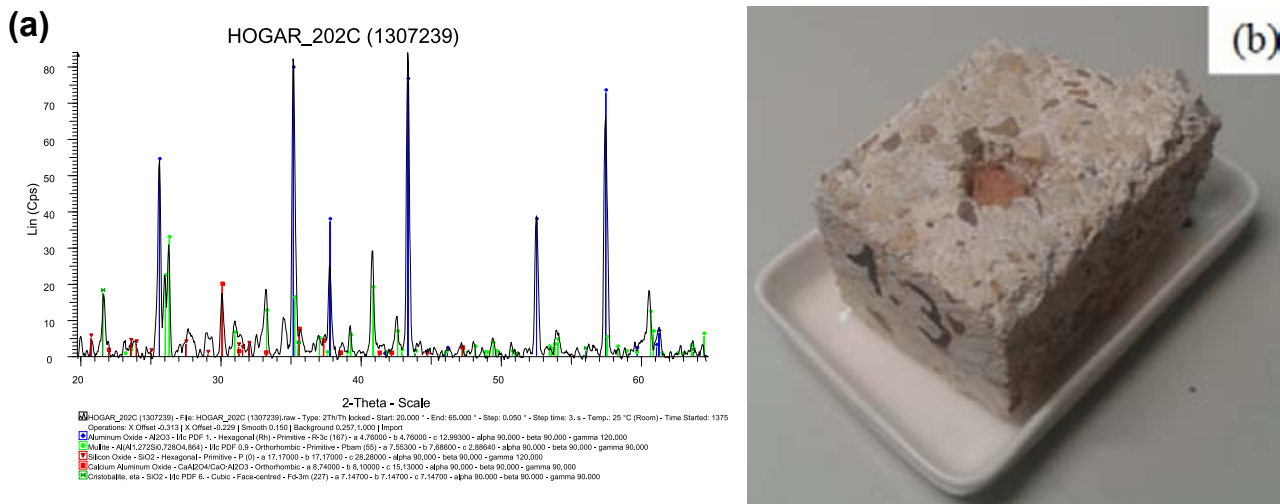


Figura 6. (a) XRD de material refractario de hogar de CFB y (b) tratamiento de ataque con materia mineral de antracita a 1000°C en CO₂ para su posterior caracterización por SEM [9].

Figure 6. (a) XRD of refractory material from a CFB lining and (b) chemical attack with antracite mineral matter at 1000°C in CO₂, for further characterization by SEM [9].

con la subsiguiente expansión volumétrica, lo que conduce a microgrietas que debilitan la estructura. Este fenómeno de aumento de la erosión mecánica iniciada por corrosión es característico de la combustión de biomasa forestal, y en la actualidad se considera que el uso de residuos agrícolas, con mayor contenido en alcalinos, puede empeorar este fenómeno. Se considera que el uso de refractarios de mayor ratio sílica/alúmina tipo mullita (3Al₂O₃·2SiO₂) puede conducir a menor porosidad a la penetración de alcalinos por la formación de feldespatos (kaliofilita KAlSi₃O₈) que sellan la superficie, pero que a su vez comprometen la resistencia mecánica[12]. El carburo de silicio también se considera resistente a la corrosión por alcalinos, pero presenta peores características de expansión térmica. En la actualidad se está estudiando el comportamiento en servicio de estos materiales cerámicos en condiciones de oxidación, ya que el entorno químico que confiere la alta presión parcial de CO₂ puede influir en la desvolatilización de las especies alcalinas así como en la reactividad de los aluminosilicatos [9].

El aumento de la resistencia de los materiales conocidos así como la búsqueda de nuevas formulaciones adaptadas al caso de la oxidación, como la adición de agentes tipo zircona, serán la clave para la futura aplicación a escala comercial de la combustión en lecho fluido circulante de mezclas de carbón con biomasa agrícola en condiciones de oxidación.

6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Proyectos ENE2012-39114-C02-01 y -02).

7. Bibliografía

- [1] Davidson RM, Santos SO, IEA Coal Research. Clean Coal Centre. Oxy-fuel combustion of pulverised coal (CCC/168) Ed.: International Energy Agency Coal Research, 2010.
- [2] Toftgaard MB, Brix J, Jensen PA, Glarborg P, Jensen AD. Oxy-fuel combustion of solid fuels. Progress in Energy and Combustion Science 2010; 36(5):581–625.
- [3] Santos S. CO₂ Capture Technologies for Coal and Gas Fired Power Station. The Challenges Ahead., IEA Greenhouse Gas R&D Programme, APEC/ADB Joint

Workshop 13-14 December 2011 Hanoi.

- [4] Lupinez C, Guedea I, Bolea I, Díez LI, Romeo LM. Experimental study of SO₂ and NO_x emissions in fluidized bed oxy-fuel combustion. Fuel Processing Technology 2013;106:587-594.
- [5] Mayoral MC, Andrés JM, Izquierdo MT, Rubio B. Pyrrhotite deposition through thermal projection to simulate iron sulphide slagging in oxyfuel combustion. Fuel 2012;101:197-204.
- [6] Mayoral MC. Materiales estructurales en combustión y oxidación de carbón y biomasa. Curso Tecnologías Avanzadas en la Generación Limpia de Energía, Grupo Español del Carbón. Zaragoza, 12 de Junio de 2013.
- [7] Barnes I, IEA Coal Research. Clean Coal Centre. Slagging and fouling in coal-fired boilers. (CCC/147) Ed.: International Energy Agency Coal Research, 2009.
- [8] Mayoral MC, Andrés JM, Belzunce J, Higuera V. Study of sulphidation and chlorination on oxidized SS316 and plasma-sprayed Ni-Cr coatings as simulation of hot corrosion in fouling and slagging in combustion. Corrosion Science 2006;48(6):1319-1336.
- [9] Mayoral MC, Andrés JM, Gimeno MP, Díez LI. *Chemical challenges to metallic and ceramic materials in oxyfuel-coupled CFB combustors*. 3rd Oxyfuel Combustion Conference, Ponferrada, Septiembre 2013
- [10] Vainikka P, Silvennoinen J, Taipale R. Halide aerosols in circulating fluidised bed co-combustion. Role of coal bound kaolin. Fuel Processing Technology 2011;92(9):1738-1749.
- [11] Fryda L, Sobrino C, Cieplik M. Study on ash deposition under oxyfuel combustion of coal/biomass blends. Fuel 2010;89(8):1889-1902.
- [12] Andreas WR. *CFB Refractory Improvements for Biomass Co-Firing*. Foster Wheeler North America Corp.

http://www.fwc.com/publications/tech_papers/files/TP_CFB_09_13.pdf

CO₂ recycling by means of reforming of coke oven gas for methanol production

J. M. Bermúdez, Instituto Nacional del Carbón - CSIC

Presented in the Chemical Engineering and Environmental Technology Department of the University of Oviedo, May 27th, 2013

Supervisors: Dr J. A. Menéndez, Dr A. Arenillas

Full Thesis can be downloaded from <https://digital.csic.es/handle/10261/78289>

Objectives and novelty

The steelmaking industry is the largest energy-consuming manufacturing sector. As a consequence of this, the CO₂ emissions from this sector account for about 5-7 % of the total anthropogenic CO₂ emissions. For this reason, increasing efforts are being made to find solutions that might help diminish these emissions and increase energy efficiency. A better management of the coke oven gas (COG) surplus is one of the proposed solutions¹.

COG is a by-product from coking plants consisting mainly on H₂ (~55-60 %), CH₄ (~23-27 %), CO (~5-8 %), N₂ (~3-6 %), CO₂ (>2 %) along with other hydrocarbons in small proportions. Currently 20-40 % of COG produced is normally used as fuel in the actual coke ovens. However, there is an important excess which is usually burnt off in torches and even, in some cases, directly emitted to the air, giving rise to environmental problems and economical inefficiency. On this regard, several technologies have been proposed for valorising coke oven gas surplus¹. Among these technologies, the alternative that is appealing more interest is syngas production¹⁻⁷. The main reason of this interest is that syngas production allows maximizing the exploitation of coke oven gas surplus. Besides, the methanol production from the syngas generated from COG has attracted much attraction, because methanol is a valuable product, with an increasing market and easier to handle than syngas, since it is a liquid product at atmospheric conditions. Between the different syngas production technologies, the CO₂ reforming (or dry reforming) shows two important advantages for the production of methanol from COG: (i) it is possible to obtain a syngas suitable for methanol production (H₂/CO≈2) in just one step, with no previous conditioning stages; and (ii) it constitutes a partial recycling of CO₂, since part of the CO₂ emitted when methanol is used is consumed in the production process itself (Fig. 1)²⁻⁷.

However, there are almost no works dealing with CO₂ reforming of COG and its possible use in methanol

synthesis. In this work it is proposed, for the first time, the CO₂ reforming of COG surplus, with the aim of obtaining an appropriate syngas for feasible, efficient and environmental friendly methanol production.

Results

The work has been divided in four blocks: the analysis of the thermodynamic equilibrium of the CO₂ reforming of COG², the screening of different catalyst for the CO₂ reforming of COG³⁻⁵, the study of the microwave-assisted CO₂ reforming of COG⁶ and a final comparison of the proposed process with conventional methanol production processes⁷.

The study of the thermodynamic equilibrium of the CO₂ reforming of COG² was performed with the aim of establishing the optimal conditions to maximize the yields of the process and to obtain a suitable syngas composition. It was found that these conditions are temperatures higher than 800 °C and the lowest possible pressures. In addition, the CH₄/CO₂ ratio must be as near to the stoichiometric ratio as possible. Otherwise, the process yields are very low and/or the syngas thus obtained is not suitable for methanol production, since the H₂/CO ratio (optimum value about 2) and the R parameter (Eq. 1, optimum value in the range of 2.03-2.05) values are inappropriate for this purpose. Moreover, the presence of light hydrocarbons in COG needs to be minimal to decrease deactivation rate of the catalyst.

$$R = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \quad \text{Eq. 1}$$

Once the optimal conditions were determined, different catalysts were tested for the CO₂ reforming of COG³⁻⁵. This was done because the CO₂ reforming of CH₄ is a heterogeneous catalytic reaction still under development, in spite of its several advantages, due to its main drawback: catalyst deactivation owing to the formation of carbon deposits. The catalyst studied were an activated carbon FY5³, an in-lab prepared Ni/Al₂O₃ catalyst⁴ and physical mixtures of both materials⁵. It was found that, besides the conventional reaction path of CO₂ reforming (methane decomposition

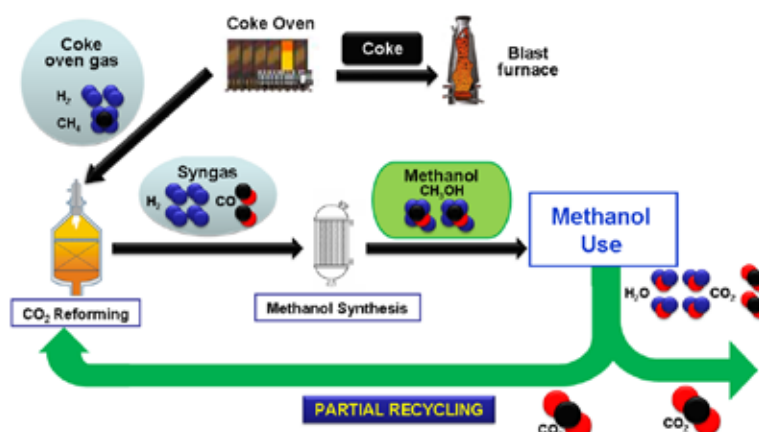
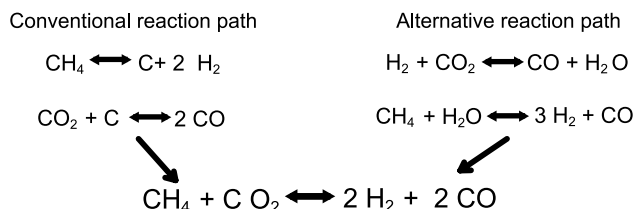


Fig. 1. Partial recycling of CO₂ in the production of methanol from COG through CO₂ reforming

followed by carbon gasification), a second reaction path takes place: the reverse water gas shift reaction followed by methane steam reforming (Scheme 1). In the case of the carbon based catalysts, it is difficult to determine the preferential path^{3,5}, but in the case of the Ni/Al₂O₃, it was determined that the main reaction mechanism was the second one⁴. This is an important result, since the deactivation rate of the catalyst will be closer to that from the steam reforming than to that from the dry reforming, preventing deactivation. It was also found that the mixtures of AC and Ni/Al₂O₃ presented a synergetic effect, which allowed them to achieve higher conversions and selectivities than those predicted by the Law of Mixtures⁴. Moreover, these mixtures also show better resistance to deactivation than the activated carbon and the Ni/Al₂O₃ when they are used separately. Regarding to the syngas parameters (H₂/CO and R parameter), activated carbon does not give rise to appropriate values³ whereas the Ni/Al₂O₃ and the mixtures give rise to values close to the optimum^{4,5}.



Scheme 1. Possible reaction paths in the CO₂ reforming of coke oven gas.

The study of the microwave-assisted CO₂ reforming of COG⁶ was performed due to the ability of microwave heating to improve catalytic heterogeneous systems, thanks to the presence of plasmas, which have a *pseud-catalytic* effect, during the dielectric heating. In the concrete case of the CO₂ reforming of CH₄, microwave heating has been shown as a promising alternative, achieving conversions considerably higher than those obtained under conventional heating. However, when this technology is applied to the CO₂ reforming of COG, the conversions achieved present a contrary trend. When the activated carbon is employed as catalyst, the conversions increase in the microwave-assisted process, but in a lower extent than in the case of the CO₂ reforming of CH₄. In the case of the mixtures of activated carbon and Ni/Al₂O₃, it was found that the microwave heating gives rise to lower conversions than conventional heating. To the best of our knowledge, this behaviour has been never found in heterogeneous catalytic processes. After exploring different possible causes, it was concluded that the combination of high H₂ proportions and microwave heating produces plasmas of very high temperatures, that promote the sintering of the catalyst, decreasing its catalytic activity.

The final part of the work was an evaluation of the whole process, from the coke oven gas to the use of the methanol produced and a comparison with conventional methanol production⁷. The novel process shows certain advantages, the most important being lower CO₂ emissions. Indeed, these emissions can be reduced by as much as 30%, depending on the location of the plant and the energy integration of the process (three different cases were studied, varying the degree of energy integration). Moreover, COG-based production allows the maximum exploitation of the raw materials while purification costs are kept down to a minimum. From the energy point of view, COG-based production entails lower energy consumption than conventional production, whereas conventional production allows a higher energy recovery, which could eventually result in lower energy requirements provided that an adequate energy integration strategy is adopted.

Conclusions

The general conclusion of the work is that the production of methanol via the CO₂ reforming of COG can be a competitive process that offers several technical advantages over conventional methanol production. Among these advantages can be highlighted the high degree of exploitation of raw materials (10% higher than conventional process) and the higher purity of the methanol produced (it does not need further purification for be used as fuel), but the main advantage of the process is the reduction in the CO₂ emissions in a large extent (up to 30%). In terms of energy, the COG-based process has lower energy consumption, but with conventional production higher energy recoveries are possible, which might eventually result in lower energy requirements than in the case of methanol production from COG.

Related publications

- J.M. Bermúdez, A. Arenillas, R. Luque, J.A. Menéndez. *Fuel Process Technol* 2013; 110, 150-159
- J.M. Bermúdez, A. Arenillas, J.A. Menéndez. *Chem Eng Sci* 2012; 82, 95-103
- J.M. Bermúdez, B. Fidalgo, A. Arenillas, J.A. Menéndez. *Fuel* 2010; 89, 2897-2902.
- J.M. Bermúdez, B. Fidalgo, A. Arenillas, J.A. Menéndez. *Fuel* 2012; 94, 197-203
- J.M. Bermúdez, A. Arenillas, J.A. Menéndez. *Int J Hydrogen Energy* 2011; 36, 13361-13368
- J.M. Bermúdez, A. Arenillas, J.A. Menéndez, *Afinidad* 2012; 69, 185-190
- J.M. Bermúdez, N. Ferrera-Lorenzo, S. Luque, A. Arenillas, J.A. Menéndez, *Fuel Process Technol*; article in press.

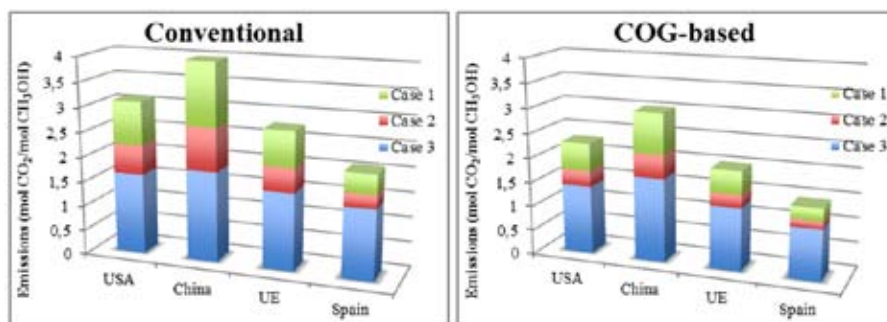


Fig. 2. CO₂ emissions of the conventional and the COG-based processes

RESEÑA. Annual World Conference on Carbon, Rio de Janeiro, 14-19 Julio de 2013

Conchi Ania¹ y Juan Matos²

¹Instituto Nacional del Carbón, CSIC

²Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas

Del 14 al 19 Julio de 2013 la Asociación Brasileña de Carbono organizó en Río de Janeiro (Brasil) la Conferencia Mundial Anual Carbon-2013, siendo Luiz Depine de Castro el anfitrión en esta ocasión. Esta conferencia auspiciada en Brasil puede considerarse histórica por varias razones; la primera de ellas es que tras su rotación habitual en Asia y Europa, el regreso de la conferencia a América supuso que primera vez la misma se realizara en un país diferente a los Estados Unidos. En segundo lugar, porque por primera vez esta Conferencia con 62 encuentros de antigüedad, se realiza en un país del hemisferio sur. El comité consultivo internacional estuvo constituido por investigadores de Alemania (1), Argentina (1), Brasil (2), Chile (1), China (3), Colombia (1), Corea (1) España (2), Francia (2), Hungría (1), Japón (2), México (1), Polonia (2), Portugal (1), UK (4), Uruguay (2), EEUU (5), y Venezuela (1).

En la ceremonia de apertura, Luiz Depine agradeció la numerosa afluencia de conferenciantes a pesar de la situación económica mundial desfavorable: 449 participantes de más de 40 países diferentes, entre ellos 354 investigadores y 95 estudiantes (en su mayoría de postgrado). En la distribución por países, merece mención especial el gran número de participantes procedentes de países Latinoamericanos (más de 120), China (56), EEUU (46) y Japón (39), así como una pequeña representación española (15).

En el simposio se presentaron 497 trabajos, abordando diferentes tópicos relacionados con Materiales porosos y adsorción (116 trabajos), Nanocarbons (113 trabajos), Energía y Medio Ambiente (106 trabajos), Caracterización (51 trabajos), Fibras y composites (46 trabajos), Carbonización,

grafitización y otros procesos de conversión (27 trabajos), Aplicaciones biológicas y biomédicas (12 trabajos), Aplicaciones industriales (11 trabajos), así como plenarias, premios, Memorial Walker (15 contribuciones). Se debe destacar el alto número de trabajos en materiales porosos, adsorción y aplicaciones energéticas y medioambientales, lo que indica el creciente interés del uso de los materiales de carbono en problemas básicos de las sociedades modernas. Las conferencias plenarias corrieron a cargo de los profesores Oscar Chamberlain (Petrobras), Hiu-Ming Cheng (Chinese Academy of Sciences), Marc Monthieux (CNRS), Julien Norley (GrafTech Int.) y Briand Rand (Leeds University).

Igualmente se debe resaltar la histórica participación de investigadores y estudiantes latinoamericanos lo cual motivó la 1^{ra} reunión de investigadores latinoamericanos (ver foto) dentro del marco de Carbon-2013 en donde se estableció una agenda de trabajo para la creación de la Federación Latinoamericana de Carbono (FLC) conformada por las diferentes Asociaciones Latinoamericanas de Carbono. Dentro del programa de trabajo establecido en dicha reunión, se debe resaltar la convocatoria al 1^{er} Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono para Ambiente y Energía en Punta del Este, Uruguay en Noviembre de 2014.

El último día de congreso tuvo lugar el Walker Memorial, con Ljubisa Radovic como maestro de ceremonias, y la participación de investigadores de varios países haciendo historia acerca de las contribuciones de los materiales de carbono en nuestra sociedad, y algunos de los avances más importantes en el último siglo.

En la ceremonia de clausura, se agradeció de nuevo la participación de todos los asistentes cediendo la palabra al anfitrión de la próxima conferencia que se celebrará en 2014 en la isla de Jeju (Corea).



1^{ra} reunión de investigadores latinoamericanos de carbono celebrada en Rio de Janeiro en el marco de Carbon-2013.

Curso Tecnologías Avanzadas en la Generación Limpia de Energía (TAGLE 2013)

Javier Herguido Huerta

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente.
Universidad de Zaragoza.

Del 12 al 14 de junio de 2013 se celebró en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza el curso *Tecnologías Avanzadas en la Generación Limpia de Energía TAGLE-2013*, organizado por el Grupo Español del Carbón (GEC), el Instituto de Carboquímica (ICB) del CSIC y el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA) de la Universidad de Zaragoza. Los doctores Francisco García Labiano y M^a Jesús Lázaro Elorri, representantes ambos del GEC y del ICB, y el doctor Javier Herguido Huerta, representante del IQTMA, constituyeron su comité organizador.

El curso, de un total de 20 horas, se estructuró en tres jornadas de conferencias y visitas a instalaciones de investigación. En él participaron un total de 48 alumnos procedentes de diversas localidades y entidades (ICB-CSIC, Univ. de Zaragoza, Univ. de Alicante, Univ. de Málaga, Instituto del Carbón INCAR-CSIC e Inabensa, S.A.), siendo en su gran mayoría estudiantes pre y postdoctorales con actividad en el ámbito de la generación de energía.

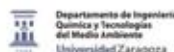
En la apertura del curso se contó con D. Miguel Ángel García Muro (Director General de Investigación en Innovación, DGA), D. Rafael Bilbao Duñabeitia (Director de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza) y D. Victor Orea Clemente (Coordinador Institucional de la Agencia Estatal CSIC Aragón). Tras ella, tuvieron lugar las diversas conferencias con un total de 15 ponentes de diferentes entidades: Univ. Zaragoza (IQTMA y CIRCE), ICB-CSIC, INCAR-CSIC, CIEMAT, CIUDEN, ELCOGAS e ITQ (UPV-CSIC). Éstas se organizaron en tres bloques temáticos: uno dedicado a la generación de energía a partir de biomasa, otro centrado en los procesos de generación con captura

de dióxido de carbono en alguna etapa de los mismos y uno final dedicado a la producción de hidrógeno y limpieza de gases de combustión.

En el bloque referido a biomasa se trataron en detalle los biocombustibles líquidos (bio-oil y bio-diesel) y la co-utilización energética de la biomasa con carbón. También se analizaron los métodos de acondicionamiento del gas producto y la selección de materiales estructurales a usar en los equipos. En el bloque dedicado a la captura de CO₂ se analizó el proceso de calcinación-carbonatación, los procesos de precombustión (caso de la central GICC de Puertollano), los procesos de oxi-combustión (caso de CIUDEN), la aplicación de membranas cerámicas y la combustión con transportadores sólidos de oxígeno (CLC). En el bloque final, se estudió la producción de hidrógeno y materiales de carbono nanoestructurados a partir de descomposición catalítica de metano, la producción no-convencional de hidrógeno y las técnicas de minimización de NOx y hollín en combustión.

Las ponencias combinaron la exposición de una visión global sobre el estado del arte de cada proceso con un resumen de las líneas actuales de investigación propias de los profesionales que las impartían. Las presentaciones científico-técnicas vinieron acompañadas de reflexiones sobre aplicabilidad de la tecnología en cuestión desde una perspectiva tanto medioambiental como económica e incluso de estrategia socio-política.

Tras el cierre oficial de las jornadas se produjo la entrega de diplomas a los alumnos. Estos, por medio de encuestas de valoración, expresaron una muy alta satisfacción con el curso destacando aspectos como las visitas realizadas a las instalaciones de investigación, la temática y calidad de las charlas y sus ponentes o la estructura del curso.



tecnologías avanzadas en la generación limpia de energía

Socios protectores del Grupo Español del carbón