

Estado actual y retos de los procesos *Chemical Looping*

Current status and challenges of Chemical Looping processes

Francisco García Labiano

Instituto de Carboquímica, (ICB-CSIC), C/ Miguel Luesma Castán, n.4, 50018 Zaragoza

Corresponding author: glabiano@icb.csic.es

Resumen:

La sociedad actual está cada vez más concienciada sobre la realidad del cambio climático y sobre la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera. El reciente Acuerdo de París trata de impedir que la temperatura media de la tierra aumente más de 2 °C a finales de siglo. La captura y almacenamiento de CO₂ es según todas las previsiones una de las tecnologías para alcanzar dicho objetivo. En este sentido, la tecnología de *Chemical Looping* aplicada a la captura de CO₂ se plantea como una de las más ventajosas desde el punto de vista económico. Su gran versatilidad permite la realización de un gran número de combinaciones que abarcan tanto procesos de combustión (*Chemical Looping Combustion*) para la producción de calor o electricidad, como de reformado (*Chemical Looping Reforming*), para la producción de H₂ con captura de CO₂ o de gas de síntesis para diferentes aplicaciones. Asimismo permite la utilización de diferentes tipos de combustibles tanto en forma de gas (gas natural, gas de síntesis, etc.), líquidos (gasóleo, aceites, bioetanol, etc.) o en forma sólida (carbón, biomasa, etc.). En este trabajo se muestra el estado actual y las principales líneas de evolución de la tecnología de *Chemical Looping* en los diferentes ámbitos.

Abstract:

Today's society is increasingly aware of the reality of climate change and the need to reduce greenhouse gas emissions into the atmosphere. The recent Paris Agreement aims to prevent the average temperature of the earth from rising by more than 2 °C by the end of the century. The CO₂ capture and storage (CCS) is according to all forecasts one of the technologies needed to achieve this goal. In this sense, Chemical Looping is considered as one of the most promising CO₂ capture technology from the economic point of view. Its great versatility allows the realization of a large number of combinations that includes both Chemical Looping Combustion (CLC) processes for heat or electricity production, and Chemical Looping Reforming, for H₂ production with CO₂ capture or syngas production to be used in chemical applications. It also allows the use of different types of fuel including gaseous (natural gas, syngas, etc.), liquids (diesel, oils, bioethanol, etc.) or solids (coal, biomass, etc.). This paper shows the current state and main future research lines regarding Chemical Looping technology.

1. Introducción.

Según el 5º Informe del Panel Intergubernamental del Cambio Climático [1], "el calentamiento en el

sistema climático terrestre es inequívoco", y "proviene principalmente del aumento en la concentración de CO₂ en la atmósfera". Asimismo, "la influencia humana en dicho fenómeno es clara", y es obvio que para contener el cambio climático "será necesario reducir de forma sustancial y sostenida las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI)". Han sido varios los intentos realizados por la comunidad internacional para frenar dichas emisiones entre los que se incluyen el protocolo de Kyoto, el acuerdo de Doha o el reciente Acuerdo de París de 2015 [2]. Según dicho Acuerdo se debería evitar que el incremento de la temperatura media global del planeta supere los 2 °C respecto a los niveles preindustriales, así como promover esfuerzos adicionales que hagan posible que el calentamiento global no supere los 1.5 °C. El Acuerdo fue firmado por 194 países y entró en vigor el pasado 4 de Noviembre de 2016 tras ser ratificado por al menos 55 países cuyas emisiones representaban al menos el 55% de las emisiones globales de GEI. A fecha de hoy el Acuerdo ha sido ratificado por 143 países que representan el 82.91% de las emisiones globales de CO₂ [3].

Para alcanzar dichos objetivos, es necesario empezar a reducir lo antes posible y de forma muy significativa las emisiones de GEI, principalmente las emisiones de CO₂, y mantener la tendencia descendente e incluso alcanzar emisiones negativas a final de siglo [4]. Según todas las previsiones, la captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) es una de las tecnologías necesarias para alcanzar dicho objetivo [5]. En este sentido, la tecnología de *Chemical Looping* aplicada a la captura de CO₂ se plantea como una de las más ventajosas desde el punto de vista económico, aunque presenta todavía falta de madurez y debe desarrollarse a nivel industrial [6]. El objetivo de este trabajo consiste por tanto en mostrar el estado actual de la tecnología de *Chemical Looping* y sus principales líneas de evolución en los diferentes ámbitos.

2. Procesos de combustión/reformado con transportadores sólidos de oxígeno.

Los procesos de combustión/reformado con transportadores sólidos de oxígeno (denominados en inglés como procesos *Chemical-Looping*) están basados en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico. Dependiendo del oxígeno aportado al combustible se pueden distinguir procesos de combustión (*Chemical Looping Combustion*, CLC) o de reformado (*Chemical Looping Reforming*, CLR). A modo de ejemplo, la Figura 1 muestra las composiciones en equilibrio termodinámico para diferentes relaciones de oxígeno

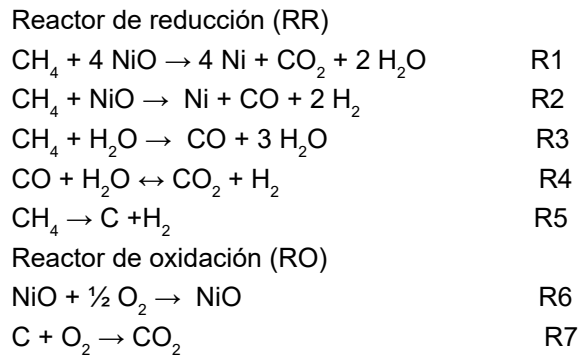
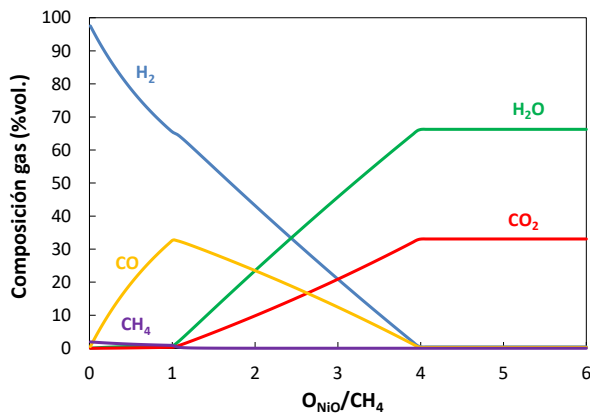


Figura 1. Composición/reacciones de combustión y reformado. Combustible= CH₄.
 Figure 1. Gas composition and reactions in Chemical Looping Combustion and Reforming.

aportado por el transportador/combustible utilizando CH₄ como combustible y NiO como transportador de oxígeno, así como las reacciones que se producen en los reactores de reducción y oxidación.

Como se ve en la reacción R1, la relación estequiométrica para combustión completa a CO₂ y H₂O corresponde a un valor de 4. Por lo tanto, en procesos de combustión (CLC) se utilizarán ratios de oxígeno superiores a 4. Para procesos de reformado (CLR) en los que se quiera obtener gas de síntesis (CO+H₂) se utilizará menor cantidad de oxígeno (ratios entre 1 y 4). En este caso se producen las reacciones de oxidación parcial (R2) y de reformado con H₂O (R3), la cual está catalizada por la presencia de Ni metálico, así como la reacción *Water Gas Shift* en fase gas. Si se alimentan ratios inferiores a 1, no existe oxígeno suficiente para la oxidación parcial y se produce la descomposición del CH₄ (R5) formándose carbono e hidrógeno. Estas condiciones no son deseables ya que dicho carbono se transporta al reactor de oxidación donde se quema con aire y produciendo CO₂, lo cual disminuye la eficacia de captura de CO₂ en el sistema.

Como puede verse, la tecnología *Chemical Looping* es muy versátil existiendo diferentes procesos tanto de combustión, para producción de energía y calor, como de reformado, destinados a producción de gas de síntesis o hidrógeno con captura de CO₂ (ver Tabla 1), pudiendo utilizarse una gran variedad de combustibles (sólidos, líquidos o gases). Asimismo, la Figura 2 muestra un esquema de todos los procesos mencionados.

En lo que respecta a la evolución de la tecnología puede afirmarse que ésta ha sufrido un gran avance durante los últimos 20 años [6, 7]. En la Figura 3 se muestran las diferentes plantas piloto existentes actualmente diferenciando entre combustibles y año de operación. Actualmente existen 13 plantas piloto para utilización de gases, 3 plantas para utilización de combustibles líquidos y 18 plantas para combustibles sólidos con 3 que se espera que entren en funcionamiento a lo largo de 2017, con potencias que varían entre 300 W y 4 MW. A continuación se muestra el estado actual de la tecnología y principales retos que presentan distinguiendo entre los diferentes tipos de combustible.

Tabla 1. Principales procesos que utilizan tecnología de *Chemical Looping*.
 Tabla 1. Main Processes using Chemical Looping technology.

	Combustible	Proceso	Principales fundamentos
Combustión	Gas	CLC	- Combustible se quema con los transportadores de oxígeno
	Líquido		
	Sólido	Syngas-CLC	- Gasificación previa del combustible sólido - Se necesita O ₂ para la gasificación
	Sólido	iG-CLC	- Gasificación del combustible sólido dentro del "reactor de reducción" - Se requieren transportadores de oxígeno baratos.
	Sólido	CLOU	- Uso de transportadores de oxígeno capaces de desprender O ₂ (gas) - Rápida conversión del combustible sólido
Producción Hidrógeno	Gas	SR-CLC	- Reformado CH ₄ con vapor en típicos reactores tubulares - Energía necesaria para el SR se obtiene quemando gas PSA en CLC
	Gas	a-CLR	- Oxidación parcial del combustible con transportadores de oxígeno en vez de usar O ₂ gas
	Líquido		

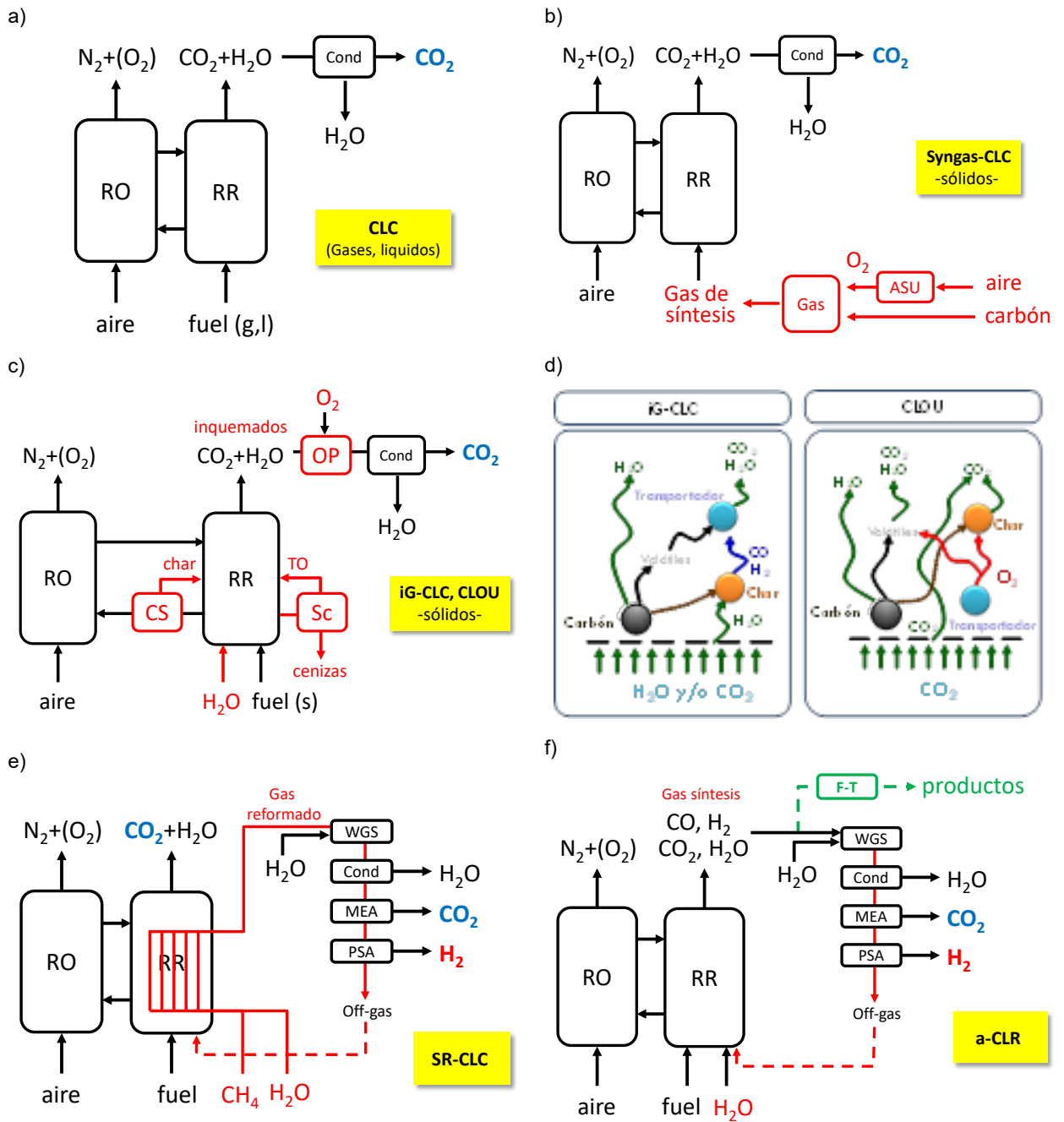


Figura 2. Principales procesos de Chemical Looping para combustión y reformado.

Figure 2. Main Chemical Looping Combustion and Reforming processes.

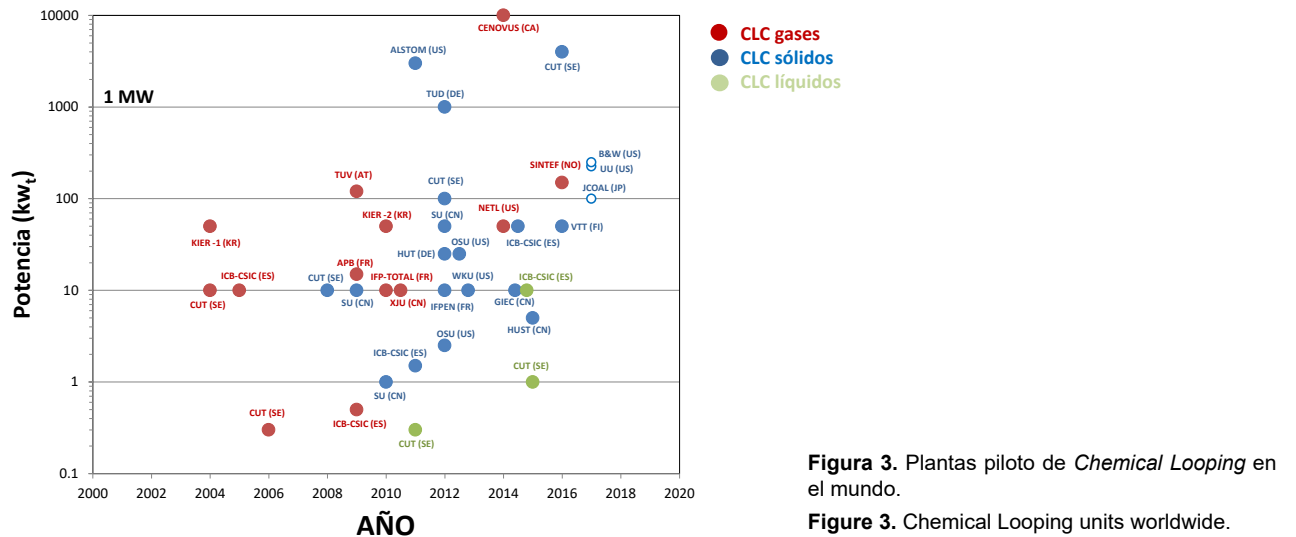


Figura 3. Plantas piloto de Chemical Looping en el mundo.

Figure 3. Chemical Looping units worldwide.

4. CLC con combustibles gaseosos.

Como puede verse en la Figura 2, de entre las diferentes opciones posibles, la utilización de combustibles gaseosos en procesos de combustión con transportadores sólidos de oxígeno fue la primera en investigarse y la que presenta actualmente un mayor grado de desarrollo. El concepto CLC con combustibles gaseosos, mostrado en la Figura 1.a, es el típico de dos reactores interconectados entre los que circula el transportador de oxígeno. El combustible se quema con el transportador de oxígeno para dar CO_2 y H_2O , lo que tras una condensación permite obtener una corriente concentrada de CO_2 . Existen gran cantidad de combustibles gaseosos que pueden utilizarse en dichos procesos como por ej. gas natural, gas de refinería, etc. En el caso de utilizar combustibles sólidos es necesaria una gasificación previa para obtener un gas de síntesis que es el que se alimenta al sistema (syngas-CLC) (ver Figura 1.b). Sin embargo, este proceso requiere el uso de oxígeno lo que encarece el proceso.

Los resultados obtenidos con estos combustibles han sido muy buenos, llegándose a alcanzar valores de captura de CO_2 y de combustión del gas del 100%. Para ello se suelen utilizar transportadores de oxígeno sintéticos, principalmente basados en Ni, Cu y Fe. Actualmente ya existen materiales que han demostrado una elevada vida media aunque éste es uno de los factores donde todavía es posible introducir mejoras. Asimismo también se han desarrollado materiales resistentes al azufre que puede existir en algunos de los combustibles gaseosos. En este sentido los transportadores de oxígeno basados en hierro son los que han mostrado un mejor comportamiento.

Actualmente, el proceso se encuentra demostrado a escala de 120 kW en la planta piloto situada en la Universidad Técnica de Viena (ver Figura 2). Entre los principales retos que plantea la tecnología CLC aplicada a combustibles gaseosos se encuentra el de escalado de la preparación de los transportadores de oxígeno mediante métodos industriales que permitan la producción a escala de toneladas, y que sigan manteniendo una elevada vida media. Asimismo se plantea la operación a presión (≈ 10 bares), que podría aumentar las eficiencias energéticas del proceso global al integrar el proceso CLC en un ciclo combinado para producción de electricidad. Sin embargo, las últimas tendencias parece que apuestan por el uso de CLC en centrales de menor tamaño para la producción de vapor. En efecto, el proyecto CENOVUS planteó la construcción de una planta de 10 MW en Alberta (Canadá) para la producción de vapor mediante combustión de gas natural que se utilizaría en la extracción mejorada de pizarra bituminosa, aunque el proyecto fue finalmente descartado.

4. CLC con combustibles líquidos.

La utilización de combustibles líquidos en procesos de Chemical Looping es el que presenta un menor desarrollo, ya que las primeras pruebas datan de

2010 (Ver Figura 2). La utilización de este tipo de combustibles líquidos presenta el inconveniente de la gran expansión de gas que se produce dentro del reactor de reducción durante su combustión, lo que hace necesaria la realización de diseños específicos de los reactores. Asimismo, es necesario la utilización de sistemas de alimentación que eviten la descomposición del combustible antes de alcanzar el reactor, lo cual provocaría el taponamiento del inyector. Los combustibles líquidos que pueden utilizarse se dividen entre los de carácter fósil (residuos pesados, aceites residuales, etc.) y los de carácter renovable (etanol, glicerina, etc.). Estos últimos resultan de gran interés ya que la integración de procesos de captura, en este caso CLC, y almacenamiento junto con el uso de materias primas renovables permiten alcanzar emisiones negativas de CO_2 en la atmósfera. Las primeras pruebas destacables se realizaron en el año 2012 en la Universidad Tecnológica de Chalmers (Suecia), habiéndose actualmente utilizado fueloil y residuo de vacío como combustible en la planta CLC de 10 kWt y diferentes materiales como transportadores de oxígeno. En el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) de Zaragoza se ha utilizado una planta de 500 Wt para la realización de experimentos tanto en modo de combustión como en procesos de reformado para la producción de gas de síntesis/ H_2 . Para ello se han utilizado diferentes combustibles líquidos (etanol, diesel y aceites lubricantes, etc.).

Las posibles líneas de evolución de esta tecnología se dirigen hacia la utilización de diferentes combustibles de origen renovable, o la posible integración de procesos CLC/CLR en una refinería para obtención de calor e H_2 a partir de residuos líquidos.

5. CLC con combustibles sólidos

Actualmente, el mayor potencial de desarrollo de la tecnología CLC radica en el uso de combustibles sólidos, principalmente carbón, aunque más recientemente el uso de materias primas de origen renovable (biomasa principalmente) está teniendo un gran auge. La utilización de combustibles sólidos directamente en procesos CLC presenta importantes retos de diseño en planta con el fin de aumentar su aprovechamiento (ver Figura 2.c):

- La existencia de *char* sin reaccionar a la salida del reactor de reducción hace necesaria la instalación de un sistema de separación del *char* (en inglés denominado como "*carbón stripper*", CS) para ser reintegrado al RR y mejorar su combustión, ya que en caso contrario su combustión en el reactor de oxidación disminuiría enormemente la eficacia de captura de CO_2 .
- La existencia de inquemados a la salida del reactor de reducción, especialmente cuando se utilizan combustibles con elevados contenidos en materia volátil, requieren de un sistema adicional de combustión (denominado en inglés "*oxygen polishing*", OP) con O_2 con la finalidad de alcanzar la calidad requerida en la corriente de CO_2 . Sin embargo, esto encarece el proceso por lo que

se requieren nuevos diseños que disminuyan aumenten al máximo la eficacia de combustión.

- La pérdida del transportador de oxígeno por el drenaje de las cenizas hace necesaria la instalación de un sistema de separación de ambos, con el fin de recuperar el transportador y reintegrarlo al sistema, especialmente cuando se opera con transportadores sintéticos. En este caso se están desarrollando nuevos transportadores con propiedades magnéticas o sistemas basados en procesos fluidodinámicos.

Existen dos procesos mediante los cuales se procesan los combustibles sólidos en sistemas CLC (ver Figura 2.d):

- **CLC con gasificación in-situ (iG-CLC)**, en el que el combustible sólido presente en el reactor de reducción se gasifica con vapor de agua y/o CO_2 obtenidos en el propio proceso, siendo éstos gases (CO , H_2 , etc.) los que reaccionan con el transportador de oxígeno para su combustión final. El principal inconveniente del proceso iG-CLC reside en que el proceso de gasificación del char es relativamente lento, lo que plantea la necesidad de superar los retos planteados anteriormente. Asimismo, teniendo en cuenta que parte del transportador de oxígeno se pierde junto con las cenizas en el proceso de drenaje, se han utilizado materiales de bajo coste, basados principalmente en Fe y Mn, entre los que se encuentran minerales (ilmenita, etc.) o ciertos residuos industriales (red mud, etc.).

Esta tecnología se encuentra demostrada a escala de 1 MW en la planta de Darmstadt que ha operado utilizando ilmenita como transportador de oxígeno, y de 3 MW en la planta de Alstom en USA, que utiliza el sistema redox CaSO_4/CaS como transportador (ver Figura 1).

- **Proceso CLOU (Chemical Looping with oxygen uncoupling)**, basado en la propiedad que presentan algunos óxidos metálicos en descomponerse liberando oxígeno en forma de gas, siendo éste el que reacciona con el *char* y los volátiles generados en el proceso de pirólisis del combustible sólido. Este proceso tiene importantes ventajas ya que la velocidad de combustión con oxígeno gas es muy superior a la de gasificación necesaria en el proceso iG-CLC. La menor presencia de *char* en el lecho hace que no sea tan decisiva la instalación del separador de carbón en la planta, a la vez que se elimina la necesidad de instalar la etapa de "oxygen polishing". Hasta el momento se han desarrollado transportadores sintéticos basados principalmente en los sistemas $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$. Sin embargo, el grado de desarrollo alcanzado por este proceso es muy inferior al del iG-CLC. Actualmente, se encuentra demostrado a escala de 1.5 kW_t tanto con carbón como con biomasa en la planta existente en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Sin embargo, es necesario aumentar la vida media de los transportadores de oxígeno con el fin de

reducir su coste.

Las principales líneas de evolución planteadas en los procesos que utilizan combustibles sólidos son las siguientes:

- Aumento de la eficacia combustión en procesos iG-CLC, con el fin de reducir el coste del oxígeno en el proceso de *oxygen polishing*, a la vez que se aumenta la eficacia de captura de CO_2 .
- Desarrollo de transportadores de oxígeno sintéticos mejorados para el proceso CLOU, basados principalmente en el aumento de su vida media y en características mejoradas para su separación de las cenizas del combustible sólido utilizado.
- Uso de biomasa como combustible, que debido a su carácter renovable permite alcanzar emisiones negativas de CO_2 al combinarse con un proceso de captura y almacenamiento de CO_2 .
- Escalado del proceso a un tamaño representativo del proceso.
- Demostración a escala industrial durante un periodo suficiente para poder considerarse una tecnología madura.

6. CLC con combustibles sólidos especiales

La versatilidad que ofrecen los procesos redox con transportadores sólidos de oxígeno permiten también ser utilizados en procesos de combustión no convencionales. Un ejemplo podría ser su utilización en la industria de producción de ácido sulfúrico para la combustión de azufre elemental [8], tal como se muestra en la Figura 3. Este proceso presenta importantes ventajas respecto al proceso convencional ya que permite obtener corrientes de SO_2 más concentradas a la vez que el calor se extrae en el reactor de oxidación donde la atmósfera no es corrosiva. La demostración de este proceso se realizó en la planta de 500 W situada en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Para ello se utilizó un transportador de oxígeno sintético basado en hierro, ya que son los únicos resistentes a compuestos de azufre.

7. Producción de gas de síntesis/ H_2 con captura de CO_2 .

El hidrógeno es un vector energético que es necesario obtener a partir de fuentes energéticas primarias. Actualmente el principal proceso de producción de H_2 es el reformado de metano con vapor. En este proceso el metano reacciona con vapor de agua a elevadas presiones (20-30 bares), y temperaturas, (800-880 °C), en reactores tubulares rellenos con catalizadores de Ni en su interior. Debido a la necesidad de aportar energía al proceso endotérmico de reformado, los reactores tubulares se encuentran situados en el interior de un horno al que se alimenta como combustible metano junto con una corriente recirculada de gases residuales donde se queman con aire, lo cual produce elevadas emisiones de CO_2 .

En este sentido, la utilización de procesos basados en Chemical Looping ayudan a disminuir dichas

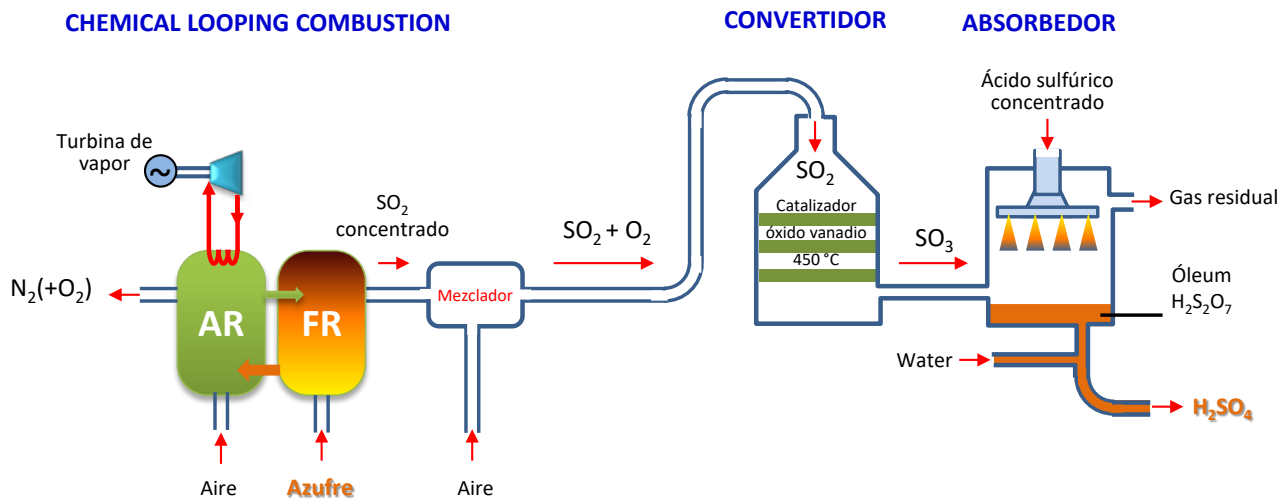


Figura 4. Producción de ácido sulfúrico mediante procesos de *Chemical Looping*.

Figure 4. Sulphuric acid production via Chemical Looping Combustion of elemental sulphur.

emisiones [6]. En el proceso conocido como Steam reforming-Chemical Looping Combustion (SR-CLC), los reactores tubulares de reformado se integran en el interior de uno de los reactores de lecho fluidizado del proceso CLC, pudiendo colocarse tanto en el reactor de reducción como en el de oxidación (ver Figura 2.e). De esta manera se pueden alcanzar capturas de CO_2 cercanas al 100%, sin formación de NO_x . Un aspecto clave en este proceso es la integración energética realizada en la instalación.

Por otro lado, el proceso Chemical Looping Reforming (a-CLR) permite la producción de gas de síntesis o hidrógeno mediante la oxidación parcial y la reacción de reformado del combustible en condiciones autotérmicas (ver Figura 2f). Este proceso tiene la ventaja de aportar oxígeno al combustible sin la necesidad de utilizar O_2 procedente de una unidad de separación de aire, lo cual abarata enormemente el coste de producción de hidrógeno, a la vez que permite producir N_2 puro y la relación CO/H_2 deseada dependiendo del agente de reformado utilizado. Actualmente, esta tecnología se encuentra desarrollada a escala de 140 kW en la Universidad Tecnológica de Viena.

Las principales líneas de evolución del proceso CLR se basan en el desarrollo de transportadores de oxígeno más resistentes, nuevos materiales que no estén basados en Ni, el desarrollo del proceso a-CLR a presión y la utilización de diferentes tipos de combustibles entre los que se incluyen líquidos de carácter renovable.

8. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (proyecto ENE2014-56857-R), por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional, por el CSIC (proyecto 201780E035) y por el Gobierno de Aragón (Ref. T06).

9. Bibliografía

[1] IPCC. Climate Change 2013: The physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth

Assesment Report of the IPCC,» Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.

[2] United Nations. Framework Convention on Climate Change. Paris Agreement. 12 Diciembre 2015.

[3] Potsdam Institute for Climate Impact Research (PIK). <https://www.pik-potsdam.de/paris-reality-check/entry-into-force/>

[4] IPCC's Fifth Assessment Report (AR5). 2014.

[5] Metz B, Davidson O, de Coninck H, Loos M, Meyer L. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge University Press, New York, 2005.

[6] Adánez J, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Prog. Energy and Combust Sci.* 2012;38 :215-282.

[7] Adánez J, Abad A, Mendiara T, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F. Chemical Looping Combustion units burning solid fuels. *Prog. Energy and Combust. Sci.* 2017. En prensa.

[8] García-Labiano F, de Diego LF, Cabello A, Gayán P, Abad A, Adánez J, Sprachmann G. Sulphuric acid production via Chemical Looping Combustion of elemental sulphur. *Appl Energy* 2016;178 :736-745.