

Boletín del Grupo Español del Carbón

Número 5

Enero de 2007

ÍNDICE

Presentación	1
Combustión con transportadores sólidos de oxígeno	1 4
Reportaje social/cultural a Aberdeen durante CARBON'06	5
Resumen Tesis GEC	6
Reseña	6
IX GEC	6

Junta Directiva del GEC

Presidente:

Rosa Menéndez López

Vicepresidente:

Diego Cazorla Amorós

Secretario:

José Rodríguez Mirasol

Tesorero:

Rafael Moliner Álvarez

Vocales:

Ignacio Martín Gullón

J. Angel Menéndez Díaz

Francisco Carrasco Marín

M^a Victoria López Ramón

Francisco García Labiano

M^a Jesús Lázaro Elorri

Edición

Ignacio Martín Gullón

J. Angel Menéndez Díaz

Presentación

Tras un intervalo de seis meses, retomamos la labor editorial con este boletín que constituye el número 5 de la serie. Quiero aprovechar para felicitarnos a todos y enviaros mis mejores deseos para este año recién iniciado, que sea un año en paz, sostenible (en el amplio sentido de la palabra) y fructífero científicamente. Tanto para el carbón como para los materiales de carbón (carbón, carbonosos...) se vislumbra un futuro inmediato de extraordinaria actividad e interés, las convocatorias europeas recientemente aparecidas, tanto en Energía como en materiales, dan cabida de forma clara y precisa a ambos. Es más, tenemos, en mi opinión, la oportunidad y obligación de aportar nuestro conocimiento a la resolución de problemas socia-

les tan serios y urgentes como son los relacionados con el medioambiente, a través del desarrollo de nuevas tecnologías y nuevos materiales para la producción de energía limpia. Recordando las actividades del grupo en el 2006, mencionar el curso celebrado en Baeza, entre el 20 y 24 de Noviembre, sobre "Materiales avanzados para la producción y almacenamiento de energía" y la elaboración y aprobación de los nuevos estatutos, y por supuesto, el habernos nombrado en Aberdeen Portavoces (*Spokesman*) de la European Carbon Association (ECA) tras una reñida votación con el British Carbon Group.

Este año celebraremos nuestra reunión bienal en Teruel, cuya organización esta muy avanzada

por parte de nuestros compañeros del Instituto de Carboquímica. Promete ser un año muy activo en tema de reuniones y congresos, la CARBON en Seattle (EE.UU.) del 15 al 20 de Julio, la International Coal Science and Technology Conference en Nottingham, del 28 al 31 de Agosto, la reunión "Carbon for energy storage and environment protection" en Cracovia, del 2 al 6 de Septiembre.

Por último, agradecer, una vez más, a nuestros editores (Angel y Nacho) la excelente labor que vienen realizando y animarles a que continúen en la misma dirección.

Rosa Menéndez

Presidenta del GEC

Combustión con transportadores sólidos de oxígeno

*Francisco García Labiano, Luis F. de Diego
Instituto de Carboquímica (C.S.I.C.)*

Introducción.

Los cambios climáticos que está sufriendo el planeta han provocado la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente CO₂, a la atmósfera. Aunque el potencial del CO₂ de producir efecto invernadero no es el más importante frente a otros gases producidos por la actividad humana, sus emisiones a partir del uso de combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural), se estima que contribuyen a un

60 % de dicho efecto, debido al amplio uso de estos combustibles para el transporte, la generación de electricidad y calor, así como en procesos industriales.

Actualmente se están desarrollando diferentes tecnologías para la captura y posterior confinamiento del CO₂ (ver boletín n° 3 del GEC). En los sistemas de post-combustión, la separación del CO₂ de los humos de combustión mediante diferentes técnicas (membranas, criogénicas, absorción con MEA, Selexol, adsorción por PSA, TSA, etc.),

resulta muy costoso por el gran volumen de humos que debe tratarse, principalmente por ir diluido con N₂, así como por la gran energía consumida en el proceso de separación que puede producir un descenso importante en la eficacia energética del proceso.

Por otro lado, los procesos de oxi-combustión que pretenden evitar la presencia de N₂ del aire en el gas de salida del combustor hacen necesaria la instalación de una planta de fraccionamiento de aire, que resulta muy costosa tanto desde el punto de vista energético como económico.

Combustión con transportadores sólidos de oxígeno

Para evitar los problemas anteriormente mencionados, el grupo de Combustión y Gasificación del Instituto de Carboquímica (C.S.I.C.) en colaboración con varias empresas y grupos de investigación de la Unión Europea, está desarrollando una nueva tecnología como es la combustión con transportadores sólidos de oxígeno. En este proceso no hay penalización energética ya que la separación es inherente al propio proceso de combustión, con lo que se evita la posterior separación del CO₂ de los humos de combustión.

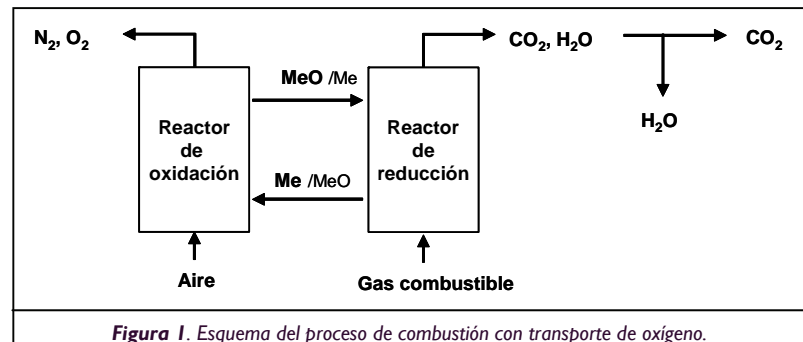


Figura 1. Esquema del proceso de combustión con transporte de oxígeno.

Combustión con transportadores de oxígeno

El concepto de combustión con transporte de oxígeno ("Chemical-Looping Combustion", CLC) está basado en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico. El proceso se realiza en dos reactores interconectados entre sí entre los que circula el transportador de oxígeno, tal como se muestra en la Figura 1.

En el reactor de reducción, el combustible, que tiene que estar en forma gaseosa, reacciona con el óxido metálico, MeO, para generar los productos de la combustión, CO₂ y H₂O. Como combustible puede utilizarse tanto gas natural, CH₄, como gas de síntesis, CO+H₂, procedente de la gasificación de carbón. Las reacciones que se producen en el reactor de reducción son, dependiendo del combustible:



Si la conversión del combustible es completa, el gas de salida del reactor de reducción está formado únicamente por CO₂ y H₂O, obteniéndose una corriente prácticamente pura de CO₂ tras la condensación del agua. Esta corriente de CO₂, una vez comprimida, puede enviarse para su almacenamiento en forma líquida.

El transportador de oxígeno en forma reducida, Me, se transfiere al reactor de oxidación donde se regenera con aire para obtener de nuevo el óxido metálico inicial:



Los gases de salida del reactor de oxidación contienen únicamente N₂ y algo de O₂ sin reaccionar. Para que el sistema funcione, no es necesario la conversión completa del transportador en ninguno de los dos reactores.

Dependiendo del metal utilizado, las reacciones de reducción (1-3) pueden ser exotérmicas o endotérmicas, mientras que la reacción de oxidación (4) es siempre exotérmica. Sin embargo, la cantidad total de calor generado a partir

de las reacciones en los dos reactores es la misma que la que se produce durante la combustión normal por contacto directo entre el oxígeno del aire y el gas combustible.

En definitiva, la ventaja fundamental de la combustión en dos etapas con transportadores de oxígeno frente a la combustión convencional en una etapa radica en que el CO₂ generado no se encuentra diluido con el N₂ presente en el aire, por lo que no es necesario realizar ninguna etapa posterior de separación del CO₂ de los humos de combustión, tal como sucede en otros procesos.

Transportadores de oxígeno.

La pieza fundamental de este proceso de combustión es el transportador de oxígeno. Las partículas de óxidos metálicos que se utilizan para transportar el oxígeno en este tipo de sistemas tienen que presentar como requisitos: elevadas velocidades de reducción y oxidación, alta resistencia mecánica para limitar su rotura y atrición, ya que deben estar circulando de forma continua entre dos lechos interconectados, no presentar signos de aglomeración, baja tendencia a la deposición de carbono durante su reducción y una elevada capacidad de regeneración, ya que deben soportar un gran número de ciclos de operación. Asimismo interesa que el óxido metálico no sea caro y que no genere problemas medioambientales.

Los principales materiales que pueden ser utilizados en este proceso son los óxidos metálicos basados en Mn, Fe, Co, Ni y Cu. Cada uno de ellos presenta diferentes características. Aunque en principio son válidas diferentes transformaciones de óxido metálico a óxido metálico reducido, un estudio termodinámico permite definir cuáles de ellos son factibles de utilizarse como transportadores de oxígeno en un proceso de combustión. Teniendo en cuenta tanto la afinidad del óxido metálico por el gas como la pureza del gas obtenido, se obtiene que las transformaciones posibles son: Mn₃O₄/MnO, Fe₂O₃/Fe₃O₄, Co₃O₄/CoO, NiO/Ni, Cu₂O/Cu, y CuO/Cu.

En la Tabla 1 se muestra la capacidad de transporte de oxígeno de las diferentes transformaciones. El Fe y el Mn presentan una baja capacidad de transporte, mientras que el Ni y el Cu presentan la mayor capacidad.

Combustión con transportadores sólidos de oxígeno

Tabla 1. Capacidad de transporte de los diferentes óxidos metálicos.

Mn ₃ O ₄ /MnO	0.07
Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	0.03
Co ₃ O ₄ /CoO	0.10
NiO/Ni	0.21
Cu ₂ O/Cu	0.11
CuO/Cu	0.20

Estos óxidos metálicos se utilizan combinados con sólidos inertes, los cuales actúan como soporte del óxido metálico, proporcionando al transportador una elevada porosidad y superficie específica que mejoran la reacción con el gas combustible, y como aglomerante, dando una mayor resistencia mecánica al sólido transportador y reduciendo la atrición. Sin embargo, la presencia del inerte reduce la capacidad de transpor-

te de oxígeno del material. Como soportes se han utilizado principalmente Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, MgAl₂O₄, etc. Los métodos de preparación de transportadores de oxígeno son similares a los existentes en la preparación de catalizadores para otras aplicaciones: coprecipitación, mezcla másica y extrusión, secado por atomización (spray drying), impregnación, etc.

La elección del tipo de transportador de oxígeno a utilizar en el proceso va a depender de diferentes factores. En la Tabla 2 se muestran de forma general las principales características de los diferentes transportadores utilizados.

Tabla 2. Características de los diferentes transportadores de oxígeno

	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Capacidad de transporte	-	-	-	+	+
Pureza del gas	+	+	+	-	+
Punto de fusión	+	+	+	+	-
Reactividad con CH ₄	+	-	+	+	+
Coste	+	+	-	-	+
Toxicidad	+	+	-	-	+

Diseño del proceso de combustión con transportadores de oxígeno.

Puesto que en el proceso se necesita un buen contacto entre el sólido y el gas así como un abundante flujo de sólidos y calor entre el reactor de reducción y el de oxidación, el uso de dos reactores de lecho fluidizado interconectados es el diseño normalmente utilizado en este nuevo proceso de combustión. El reactor de reducción es un reactor de lecho fluidizado burbujeante. El reactor de oxidación suele ser un "riser" debido a que el caudal volumétrico necesario en este reactor es 2.5-10 veces superior al utilizado en el reactor de reducción debido al nitrógeno presente en el aire utilizado. En definitiva, la configuración de un sistema de combustión con transportadores de oxígeno es similar al de un lecho fluidizado circulante, tal como se muestra en la Figura 2. El riesgo técnico de este sistema durante su operación a presión atmosférica es relativamente bajo ya que todos los procesos se realizan en equipos estándar y utilizando elementos cuya efectividad ya ha sido demostrada a nivel comercial.

Aunque idealmente el proceso debería funcionar durante un número infinito de ciclos reducción-oxidación, la pérdida de material por elutriación debido a la formación de finos hace necesario un aporte continuo de material para mantener un inventario de sólidos constante en el sistema.

Los principales parámetros que es necesario conocer de cara al diseño de una planta de combustión con transportadores de oxígeno son el inventario de transportador de oxígeno en el sistema, es decir, la cantidad de sólidos existente en los reactores de reducción y oxidación, y la velocidad de circulación de sólidos entre los dos reactores.

Circulación de sólidos. La velocidad de circulación de sólidos debe ser lo suficientemente alta para transferir el oxígeno necesario para la combustión desde el aire hasta el reactor de reducción así como el calor necesario para mantener constante la temperatura en el reactor de reducción.

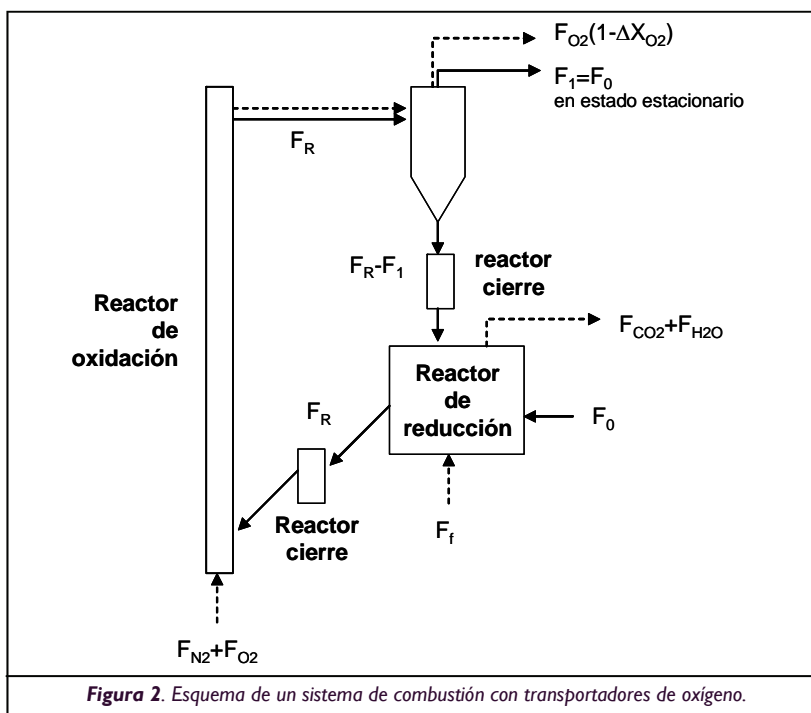


Figura 2. Esquema de un sistema de combustión con transportadores de oxígeno.

Combustión con transportadores sólidos de oxígeno

La velocidad de circulación depende del tipo de transportador utilizado y de su contenido en óxido metálico. Aquellos materiales con baja capacidad de transporte de oxígeno como por ejemplo los basados en Fe, Co y Mn, necesitan mayores velocidades de circulación que los basados en Ni y Cu. De esta manera, cuestiones hidrodinámicas derivadas de la capacidad de circulación de sólidos en el "riser" pueden restringir las condiciones de operación cuando se utilicen materiales con baja capacidad de transporte de oxígeno.

Otra variable importante de cara a determinar las condiciones de operación en el sistema es el balance de calor. Hay que tener en cuenta que cuando la reacción de reducción es endotérmica (por ejemplo, la reacción con CH_4 del NiO o del Fe_2O_3), el sólido recirculado del reactor de oxidación se utiliza para calentar el reactor de reducción. En estos casos, la velocidad de circulación de sólidos no viene definida por el balance de materia, es decir, por el oxígeno necesario para la combustión, sino por el balance de calor. Cuando la reacción de reducción es exotérmica, como por ejemplo todas las reacciones de gas combustible que utilizan Cu, no se tienen esas restricciones. Los valores de circulación de sólidos utilizados en este tipo de reactores pueden variar desde 20 a 80 kg /m² s MW según el tipo de material y combustible utilizado.

Inventario de sólidos. En cualquier proceso es deseable minimizar la cantidad de sólidos utilizados, ya que esto reducirá el tamaño de los reactores y, por tanto, los costes de inversión, así como las pérdidas de carga por lo que menos potencia se utilizará por los compresores que suministran los gases a los reactores, especialmente al reactor de oxidación.

La cantidad de sólidos presente en los reactores va a depender principalmente de la capacidad de transporte y reactividad de los sólidos utilizados. Con el fin de disminuir el inventario de sólidos y conseguir conversiones completas de combustión de gas es necesario utilizar sólidos de elevada reactividad, tanto de reducción como

de oxidación. Para sólidos muy reactivos los inventarios necesarios no son muy elevados, con valores normales que varían entre 50 y 200 kg/MW.

Eficacia del proceso y estudios económicos.

Diversos estudios realizados sobre este proceso de combustión lo consideran como un proceso muy eficiente y de bajo coste. Operando a presión (~10 atm) y a 1200 °C se pueden llegar a conseguir eficacias térmicas de hasta el 51 % en una planta con ciclo combinado, lo que representaría hasta 5 puntos más que un sistema de ciclo combinado que operase con gas natural junto con un sistema convencional de captura de CO_2 .

A su vez, diferentes estudios económicos realizados por el International Panel on Climate Change (IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, 2005) indicaron que el coste de producción de electricidad de las plantas que utilizan combustibles fósiles con captura de CO_2 varía entre 43 y 86 US\$ / MWh con un coste de captura de 13-74 US\$ por tonelada de CO_2 evitada. Dentro de este contexto, el proceso de combustión con transportadores de oxígeno, aunque presenta todavía falta de madurez y debe probarse a nivel comercial, se encuentra entre las opciones más baratas de captura de CO_2 , con un valor de 14 US\$ por tonelada de CO_2 evitado.

Estado actual de desarrollo.

Aunque este nuevo proceso de combustión con transportadores de oxígeno se propuso por primera vez en la década de los años 80, el mayor desarrollo se ha producido en la última década. En este contexto, el grupo de "Combustión y Gasificación" del Instituto de Carboquímica (C.S.I.C.) de Zaragoza dirigido por el Dr. Juan Adánez ha estado presente en los principales proyectos europeos relacionados con el desarrollo de esta nueva tecnología. El proceso de combustión operando en continuo se demostró por primera vez en 2003 dentro del proyecto europeo GRACE (V Programa Marco de la Unión Europea) en la planta de 10

kWt situada en la Universidad de Chalmers (Suecia), utilizando como transportador un material basado en Ni. Este proyecto se desarrolló en colaboración con diferentes empresas (CO_2 Capture Project -CCP-, Alstom) y centros de investigación europeos (Chalmers University, Technical University of Vienna, ICB-CSIC). La planta piloto operó en continuo durante 100 horas con unos excelentes resultados. En 2004, el grupo de investigación del ICB-CSIC (España) realizó, dentro de un proyecto del Plan Nacional (PPQ-2001-2111), 200 horas de operación en continuo en una planta de 10 kWt utilizando transportadores de oxígeno basados en Cu, y con dos diferentes tamaños de partícula, estudiándose el efecto de diferentes condiciones de operación sobre el proceso. El Korean Institute of Energy Research (Korea) posee una planta de 50 kWt que ha estado funcionando de forma continua durante 25 horas con un transportador basado en Ni.

Dentro del VI Programa Marco de la UE existen actualmente en desarrollo dos proyectos relacionados con la mencionada tecnología. Como continuación del proyecto GRACE, el proyecto "CLC Gas Power" tiene como principal objetivo el diseño, construcción y operación de una planta de 100 kWt para el año 2008 utilizando como combustible gas natural. Por otro lado, dentro del proyecto "ENCAP" se está desarrollando la tecnología de combustión con transportadores de oxígeno utilizando como materia prima un combustible sólido, carbón. De esta manera se evitaría la etapa previa de gasificación de carbón necesaria para la obtención de gas de síntesis.

En definitiva, la tecnología de combustión con transportadores de oxígeno se encuentra actualmente en una primera fase de desarrollo y escalado, aunque las perspectivas, tanto desde el punto de vista económico como de eficiencia energética, la presentan como una de las tecnologías más prometedoras dentro del amplio abanico de posibilidades actualmente en estudio para la captura de CO_2 .