

Estado actual del proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno

Current status of Chemical Looping Combustion process

Luis F. de Diego

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

Corresponding author: ldediego@icb.csic.es

Resumen:

Actualmente existen tecnologías que permiten la captura de CO₂ en centrales de producción de energía, pero éstas consumen gran cantidad de energía, bien en el proceso de separación del CO₂ o en el de producción de oxígeno. Por ello, se están desarrollando nuevas tecnologías que permitan la captura de CO₂ con bajas penalizaciones energéticas. Entre éstas, la tecnología de combustión con transportadores sólidos de oxígeno (conocida por su nombre en inglés como "Chemical-Looping Combustion", CLC) presenta un gran potencial, ya que la separación del CO₂ es inherente al propio proceso de combustión.

El proceso CLC está basado en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico que circula entre dos reactores interconectados entresí y no poniéndose en contacto en ningún momento el combustible con el aire. Una pieza clave del proceso es el transportador de oxígeno, el cual está formado por un óxido metálico y un inerte que actúa como soporte. Entre los metales existentes, los que pueden ser utilizados como transportadores de oxígeno son Ni, Cu, Fe, Co y Mn, y además el Ca en mediante la reacción CaS/CaSO₄. Cada uno de ellos presenta diferentes características y por lo tanto diferentes ventajas e inconvenientes.

Hasta el momento, los transportadores sólidos de oxígeno se han utilizado principalmente en plantas pequeñas (de hasta 140 kW_t) y con combustibles gaseosos, siendo el reto principal con estos combustibles su escalado a plantas de mayor potencia. Además, en los últimos años ha tomado un gran auge su uso con combustibles sólidos, siendo este el gran reto de esta tecnología.

Abstract:

Today there are technologies that allow CO₂ capture in power plants, but these technologies consume an important amount of energy due to the need of CO₂ or O₂ separation of the other gases. For this reason, new technologies for CO₂ capture with low energy penalty are under developing. Among them, Chemical-Looping Combustion (CLC) process is suggested among the best alternatives to reduce the economic cost of CO₂ capture because CO₂ separation is inherent to the process.

CLC involves the use of an oxygen carrier (OC), which transfers oxygen from air to the fuel avoiding the direct contact between them. CLC system is made of two interconnected reactors, designated as air and fuel reactors. A key issue for the CLC technology development is the selection of an OC which is formed by an active metal oxide and inert that acts as support. Ni-, Cu-, Fe-, Co- and Mn-based OCs

supported on different inert materials, in addition to CaS/CaSO₄ transformation, have been studied to be used in a CLC process. Each material has different characteristics, and so, different advantages and disadvantages.

Until now, most of the OCs have been used in small installations (up to 140 kW_t) and with gaseous fuels, being the main objective with these fuels the scaling up of the technology to a higher power. Moreover, the use of the CLC with solid fuels has recently gained a great interest, being this aspect the main challenge of this technology.

1. Introducción.

Todas las sociedades requieren energía para satisfacer las necesidades humanas básicas (iluminación, cocina, calefacción, movilidad, comunicación, etc...) y para servir a los procesos productivos. Una gran parte de esta energía proviene de la combustión de combustibles fósiles, lo que produce la emisión de grandes cantidades de gases de efecto invernadero (GEI), 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.

Entre las opciones existentes actualmente para reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera se encuentra la captura y almacenamiento del CO₂ (CAC), que consiste en la separación del CO₂ emitido por la industria y fuentes relacionadas con la energía del resto de gases que lo acompañan, el transporte de CO₂ a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo (desde siglos a milenios).

Actualmente existen diferentes tecnologías para la captura de CO₂ en centrales de producción de energía (captura de CO₂ posterior a la combustión, captura de CO₂ previa a la combustión y oxidación o combustión sin N₂), las cuales consumen gran cantidad de energía, bien en el proceso de separación del CO₂ o en el de producción de oxígeno. Por ello, se están desarrollando nuevas tecnologías, como es la combustión con transportadores sólidos de oxígeno, en las que 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. Diferentes estudios económicos realizados por el International Panel on Climate Change (IPCC) [1] indicaron que el coste de producción de electricidad de las plantas que utilizan combustibles fósiles con captura de CO₂ varía entre 43 y 86 US\$ / MWh, con un coste de captura de 13-74 US\$ por tonelada de

CO₂ 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 CO₂, con un valor de 14 US\$ por tonelada de CO₂ evitado.

2. Proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno.

El proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno (conocido por su nombre en inglés como “Chemical-Looping Combustion”, CLC) está basado en la transferencia de oxígeno del aire al combustible por medio de un transportador de oxígeno (TO) en forma de óxido metálico. El proceso se realiza en dos reactores (reactor de reducción y reactor de oxidación) interconectados entre sí entre los que circula el TO, tal como se muestra en la Figura 1. En el reactor de reducción, el óxido metálico reacciona con el combustible produciendo CO₂ y vapor de agua. 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. En el reactor de oxidación, el óxido metálico reducido se regenera oxidándolo con aire para volver a ser utilizado en el reactor de reducción. Energéticamente el proceso CLC es idéntico al proceso de oxidación, pero al no necesitar la separación del oxígeno del aire previa a la combustión, ni la separación del CO₂ de los gases de escape, la penalización energética es menor.

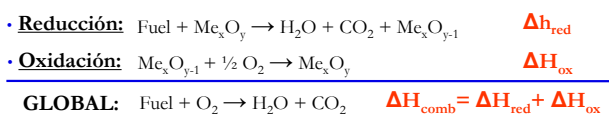
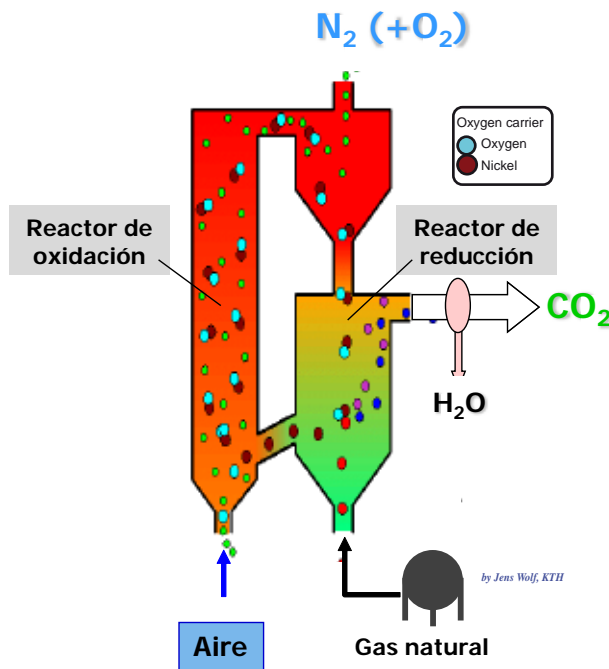


Figura 1. Esquema del proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno.

Figure 1. Diagram of the Chemical Looping Combustion process.

El diseño de caldera óptimo para el proceso CLC son las calderas de lecho fluidizado circulante (LFC) [2], ya 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. Además, las calderas de LFC tienen las ventajas de ser una tecnología ampliamente probada, disponible comercialmente, relativamente simple y con costes moderados.

Hasta ahora, los combustibles más estudiados en el proceso CLC han sido el gas natural, gas de síntesis y gas de refinería, es decir, combustibles gaseosos. Sin embargo, el gran reto de la tecnología es poder utilizar combustibles sólidos, aunque el proceso sea más complejo.

3. Transportadores sólidos de oxígeno.

La pieza fundamental de este proceso de combustión es el TO. Además, hay que tener en cuenta que una parte importante del coste económico del proceso es debido a la producción del TO, por lo que interesa que este dure muchas horas y no haya que reponerlo continuamente. 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, 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.

	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Capacidad de transporte de oxígeno	✗	✓	✗	✓	✓
Pureza del gas	✓	✓	✓	✗	✓
Punto fusión	✓	✓	✓	✓	✗
Reactividad CH ₄	✓	✗	✓	✓	✓
Coste	✓	✓	✗	✗	✓
Toxicidad	✓	✓	✗	✗	✓

Figura 2. Propiedades de los metales utilizados en los transportadores sólidos de oxígeno.

Figure 2. Properties of the metal oxides used for preparation of oxygen carriers.

Entre los metales existentes, los que pueden ser utilizados como TO son Ni, Cu, Fe, Mn y Co, además también se puede utilizar el Ca en su transformación CaS/CaSO₄. Cada uno de ellos presenta diferentes características y aunque en principio son válidas diferentes transformaciones de óxido metálico a óxido metálico reducido, un estudio termodinámico permite definir cuales 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, las cuales presentan la cualidad de reaccionar con los combustibles oxidándolos y produciendo CO₂ prácticamente puro [3]. Las ventajas e inconvenientes de cada metal podemos verlas de forma resumida en la Figura 2.

Los óxidos metálicos no pueden utilizarse en estado puro ya que en pocos ciclos se desactivan. Por ello, estos óxidos metálicos se utilizan combinados

con sólidos inertes. El óxido metálico confiere al transportador la capacidad de transportar oxígeno y de convertir el combustible en CO_2 y agua, por el contrario, el soporte confiere la resistencia mecánica para poder ser utilizado durante muchos ciclos y una elevada porosidad y superficie específica que mejoran la reacción con el gas combustible. Los soportes más utilizados hasta este momento son alúmina o aluminatos, sepiolita, silicatos, titanatos, etc. Los métodos de preparación de TO 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.

4. CLC con combustibles gaseosos.

Aunque el proceso de combustión con TO se propuso por primera vez en la década de los años 80, el mayor desarrollo se ha producido en la última década y se ha estudiado principalmente con combustibles gaseosos [4-7]. Con estos combustibles el metal más utilizado, y con el que se han obtenido excelentes resultados, ha sido el Ni, por ser el que mayor reactividad y capacidad de transporte tiene, ahora bien, es muy caro y tóxico. Por ello, el reto actual que se presenta es reducir el contenido de Ni de los TO o bien eliminarlo por completo. El segundo elemento que mejor comportamiento presenta es el Cu, y el único problema que presenta es el punto de fusión que limita la temperatura del combustor a 900 °C. En la actualidad se están analizando con interés los TO basados en Fe, ya que éste es barato y no produce problemas medio ambientales. También se está analizando el uso combinado de varios metales, bien por mezcla física de varios TO o mediante la preparación del TO con varios óxidos metálicos en su composición.

Hasta el momento, como se muestra en la Tabla 1, los TO han sido utilizados en pequeñas instalaciones, hasta 120-140 kW_p, en las que se ha adquirido amplia experiencia en la operación. Además, se ha adquirido un amplio conocimiento en el desarrollo de los TO y experiencia en el modelado y diseño de los reactores. Los principales retos actuales con combustibles gaseosos son el escalado a instalaciones de mayor potencia (estando prevista la construcción en Canadá de un planta de 10 MW_p), el desarrollo de transportadores que soporten los compuestos sulfurados (SO_2 , H_2S) y el desarrollo del proceso a presión. 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 .

5. CLC con combustibles sólidos.

El gran reto de la tecnología CLC es su uso con combustibles sólidos. Para ello, la manera más sencilla de utilizarla es mediante una gasificación previa del combustible. En el proceso de gasificación convencional, el combustible sólido se transforma en gas de síntesis ($\text{CO}+\text{H}_2$) el cual se alimenta al reactor de reducción del sistema de CLC. En este caso, realmente al sistema CLC se está alimentando

un combustible gaseoso y las pruebas realizadas con gas de síntesis demuestran que el proceso funciona incluso mejor que con gas natural, ya que las velocidades de reacción son mayores. Ahora bien, el gran reto de esta tecnología es no tener que gasificar el carbón previamente, si no meterlo directamente al reactor de reducción. Para ello se están estudiando dos procesos: CLC con gasificación in-situ y el proceso CLOU [4].

5.1. CLC con gasificación in-situ (iG-CLC).

En el proceso de CLC con gasificación in-situ (iG-CLC) el combustible sólido se introduce directamente en el reactor de reducción donde se gasifica con vapor de agua y CO_2 obtenidos en el propio proceso. Como puede verse en la Figura 3, al introducir al reactor el combustible, éste se seca y se desvolatiliza generando compuestos volátiles y un residuo carbonoso o char. El char producido se gasifica con el vapor de agua y CO_2 produciendo gas de síntesis ($\text{CO}+\text{H}_2$). La materia volátil y el gas de síntesis generados reaccionan con el TO generándose CO_2 y vapor de agua, y a la salida del reactor tras la condensación del agua se obtiene el CO_2 puro.

El principal inconveniente del proceso iG-CLC reside en que el proceso de gasificación del char es relativamente lento comparado con el proceso de combustión, sobre todo en calderas de lecho fluidizado donde no se trabaja a muy altas temperaturas y además se utilizan tamaños de partículas de combustible sólido relativamente grandes. Esto hace que la concentración de char en el reactor de reducción sea relativamente alta y al pasar el TO al reactor de oxidación para su regeneración, parte del char pueda también pasar junto al TO, reaccionando con el oxígeno del aire y formando CO_2 que saldrá mezclado con el nitrógeno y reducirá el rendimiento de captura de CO_2 de la planta.

Para minimizar este inconveniente, como se muestra en la Figura 3, se pueden utilizar los "carbon strippers", que son sistemas que se colocan en el paso del reactor de reducción al reactor de oxidación y permiten separar el char del TO, de tal forma que el char se vuelve a recircular al reactor de reducción. De esta manera se minimiza la cantidad de carbono que pasa al reactor de oxidación y se maximiza la captura de CO_2 [8].

Otro problema que puede darse en este sistema es que la corriente de gas de salida del reactor de reducción no sea únicamente CO_2 y vapor de agua, sino que contenga pequeñas cantidades de H_2 , CO u otros gases inquemados, lo haría necesario un proceso de "polising", que consiste en inyectar una pequeña cantidad de oxígeno a la salida del reactor para quemar completamente los gases y obtener puro el CO_2 .

Finalmente, en la combustión con combustibles sólidos hay que tener en cuenta la presencia de cenizas en el combustible y por lo tanto en el reactor. Ello hace necesario una extracción continua de cenizas, lo que ocasiona una pérdida de TO que saldrá junto a las cenizas, y que hay que minimizar. Para separar las cenizas del TO y minimizar la cantidad de TO que se elimina junto con las cenizas

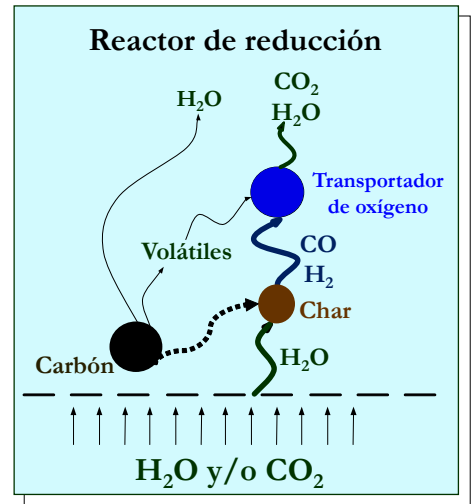
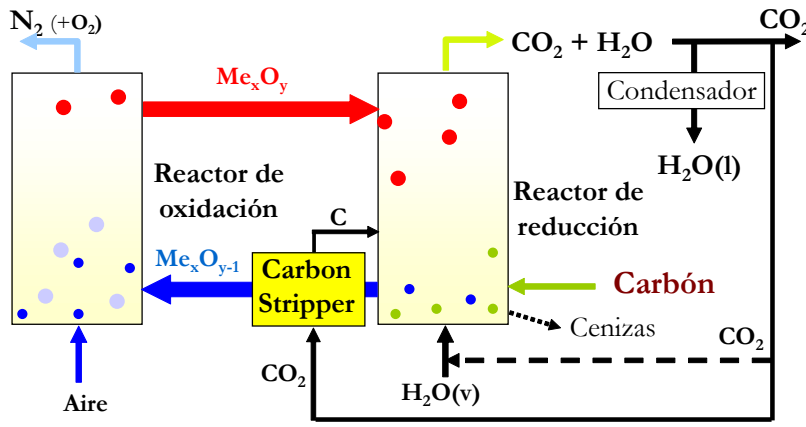


Figura 3. Esquema del proceso iG-CLC
Figure 3. Diagram of the iG-CLC process.

Tabla 1. Principales instalaciones existentes con la tecnología CLC
Tabla 1. Main installations in the world with CLC technology.

	País	Potencia kW _t	Configuración	Combustible	Transportador de oxígeno	Fecha inicio
Combustibles gaseosos						
Chalmers University of Technology	Suecia	10	CFB-BFB	CH ₄	NiO, Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₄ , CaMnO _{3-d}	2003
Instituto Carboquímica, ICB-CSIC	España	10	BFB-BFB	CH ₄	CuO	2004
IFP-TOTAL	Francia	10	BFB-BFB-BFB	CH ₄	NiO	2009
Xi'an Jiaotong University	China	10	CFB-BFB a presión	Gas coquería	Fe ₂ O ₃ /CuO	2009
Western Kentucky University	USA	10	CFB-CFB	CH ₄ , singas	CuO	2012
ALSTOM Power Boilers	Francia	15	CFB-BFB	---	NiO	2008
Korean Institute of Energy Research	Korea	50	CFB-BFB (KIER-1)	CH ₄	NiO, CoO	2008
			BFB-BFB (KIER-2)	CH ₄ , CO, H ₂	NiO, CoO	
Technical University of Viena	Austria	120 (CLC) 140 (CLR)	Doble CFB	CH ₄ , CO, H ₂	NiO, CuO, Fe ₂ O ₃ , ilmenita	2008
Korean Institute of Energy Research	Korea	200	CFB-CFB	CH ₄	NiO	2011
Cenovus Energy Inc.	Canadá	10 MW	CFB-CFB	Gas natural	NiO, CuO	Prevista 2020
Combustibles sólidos						
Chalmers University of Technology	Suecia	10	CFB-BFB	carbón, coque de petróleo	ilmenita	2007
Southeast University	China	10	CFB-SB	Carbón, biomasa	NiO, Fe ₂ O ₃	2008
IFP	Francia	10	BFB-BFB	Carbón	BMP	2012
Ohio State University (OSU)	USA	25	MB-EB	Carbón	Fe ₂ O ₃	2008
Hamburg University of Technology	Alemania	25	CFB-doble BFB	Carbón	Ilmenita, CuO	2012
Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC	España	50	CFB-CFB	Carbón	Ilmenita, material CLOU	2013
ALSTOM Windsor, Connecticut	USA	65	CFB-CFB	Carbón	CaSO ₄	2008
Chalmers University of Technology	Suecia	100	CFB-CFB	Carbón	Ilmenita	2012
Darmstadt University of Technology	Alemania	1 MW	CFB-CFB	Carbón	ilmenita	2012
ALSTOM Windsor, Connecticut	USA	3 MW	CFB-CFB	Carbón	CaSO ₄	2011

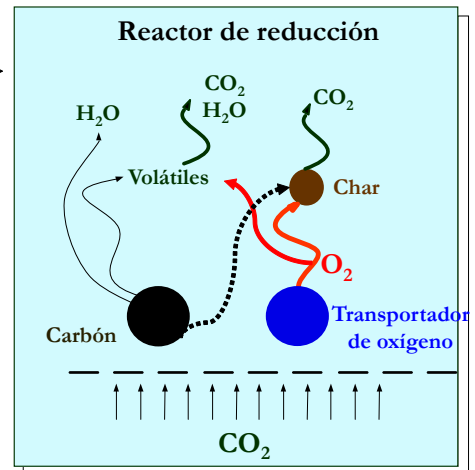
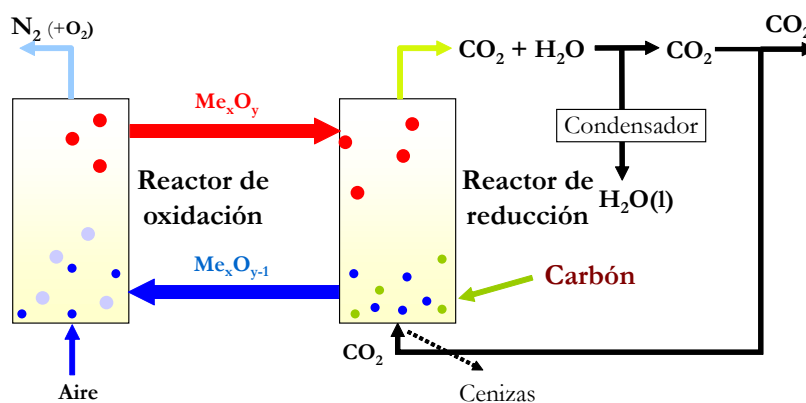


Figura 4. Esquema del proceso CLOU.
Figure 4. Diagram of the CLOU process.

se pueden utilizar también “strippers”. Sin embargo, el problema de la eliminación de una pequeña parte de TO junto con las cenizas es un tema muy importante con combustibles sólidos desde el punto de vista de generación de residuos. Como se ha comentado anteriormente, con combustibles gaseosos unos de los mejores TO son los basados en Ni, pero este presenta una gran toxicidad, por lo que con combustibles sólidos está totalmente prohibido su uso, ya que si se utilizara como transportador quedaría parte en las cenizas y serían residuos tóxicos. Por ello, con combustibles sólidos se están utilizando TO de Hierro, principalmente minerales naturales como la Ilmenita o residuos como el Red Mud. Estos materiales tienen dos ventajas: (i) Son más económicos que los TO sintéticos, reduciéndose la penalización por pérdida de TO junto con las cenizas; (ii) no son tóxicos, con lo que las cenizas no están contaminadas. Ahora bien, hay que estudiar con más profundidad su impacto en el medioambiente.

Hasta el momento, como se muestra en la Tabla 1, existen pocas instalaciones de combustión de combustibles sólidos con TO. La mayor de estas instalaciones ha sido diseñada por Alstom (USA) y tiene una potencia de 3 MW.

5.2. Proceso CLOU (Chemical Looping with Oxygen Uncoupling)

Algunos óxidos metálicos tienen la capacidad de descomponerse a alta temperatura liberando oxígeno, el cual puede usarse para quemar combustibles de forma similar a un proceso de oxidación. El proceso CLOU se basa en el uso de estos óxidos metálicos. El sistema, al igual que en los casos anteriores, consta de dos reactores, el reactor de reducción y el reactor de oxidación. En el reactor de reducción se alimenta directamente el combustible sólido (por ejemplo carbón) que reacciona con el oxígeno liberado por el óxido metálico generando CO_2 y vapor de H_2O . En el reactor de oxidación el TO se regenera con aire dejándolo de nuevo preparado para iniciar un nuevo ciclo.

En la Figura 4 podemos ver un esquema del proceso CLOU. Una diferencia importante de este proceso respecto al iG-CLC es que en el proceso CLOU la reacción entre el combustible y el oxígeno del TO es directa y muy rápida al no estar limitada por la gasificación del char. Esto hace que la cantidad de char existente en el reactor de reducción sea muy pequeña y por lo tanto la cantidad de material carbonoso que puede pasar al reactor de oxidación es escasa, no siendo necesario instalar un “carbon stripper” entre el reactor de reducción y el de oxidación. Por el contrario, en este proceso es muy importante colocar un “stripper” en el sistema de extracción de cenizas para separar el TO de las cenizas, ya que en estos casos los TO que se han utilizado hasta ahora son TO sintéticos que tienen un coste bastante mayor que los TO basados en minerales naturales y su recuperación es muy importante. Actualmente se está estudiando también la posibilidad de usar minerales para evitar este problema.

Los óxidos metálicos capaces de descomponerse y liberar oxígeno son los de Cu, Co y Mn. De estos, solo se pueden utilizar en el proceso CLOU los óxidos de Mn y Cu, ya que la reacción del óxido de

Co en el reactor de reducción es endotérmica, por lo que es muy difícil de integrar energéticamente el sistema, y además es tóxico. Entre Cu y Mn se ha estudiado principalmente el Cu por ser su capacidad de transporte de oxígeno tres veces mayor a la del Mn.

La tecnología CLOU fue propuesta por un grupo de investigación de la universidad de Chalmers [9] y fue demostrada por primera vez trabajando en una planta de combustión en continuo por el Grupo de Combustión y Gasificación del ICB-CSIC [10]. Es una tecnología muy prometedora, ya que se consiguen eficacias de combustión y de captura de CO_2 muy altas, pero ahora está en fase desarrollo. Se está estudiando a nivel laboratorio, en pequeñas escalas, en torno a 1-10 kW_t. El reto de esta tecnología es minimizar la cantidad de TO necesaria en el sistema por MW generado.

6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN Project: ENE2011-26354) y por fondos FEDER.

7. Bibliografía

- [1] IPCC, International Panel on Climate Change, “Special Report: Carbon Dioxide Capture and Storage”, 2005.
- [2] Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO_2 separation, application of chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2004; 56:3101-3113.
- [3] Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. Thermal analysis of chemical-looping combustion. *Chem Eng Res Des* 2006; 84:795-806.
- [4] Adánez J, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. *Prog Energy Combust* 2012; 38:215-282.
- [5] Lyngfelt A. Oxygen carriers for chemical-looping combustion-4000 h of operational experience. *Oil Gas Sci Technol* 2011, 66:161-172.
- [6] Hossain MM, de Lasa HI. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO_2 separation – a review. *Chem Eng Sci* 2008; 63:4433-4451.
- [7] Fan L-S, Zeng L, Wang W, Luo S. Chemical looping processes for CO_2 capture and carbonaceous fuel conversion – prospect and opportunity. *Energy Environ Sci* 2012; 5:7254-7280.
- [8] Gayán P, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Assessment of technological solutions for improving chemical looping combustion of solid fuels with CO_2 capture. *Chem Eng J* 2013; 233:56-69.
- [9] Mattisson T, Lyngfelt A, Leion H. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. *Int J Greenhouse Gas Control* 2009; 3:11-19.
- [10] Abad A, Adánez-Rubio I, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J. Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5 kW_t continuously operating unit using a Cu-based oxygen carrier. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2012; 6:189-200.