

Desarrollo de materiales para el proceso CO₂ Splitting

Alberto O. García-Domínguez*, Luis F. de Diego, Francisco García-Labiano, Arturo Cabello, María T. Izquierdo

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

agarcia@icb.csic.es

Palabras clave: CO₂ Splitting, Fischer-Tropsch, transportador de oxígeno, aglomeración

Introducción

El Pacto Verde de la UE prevé alcanzar la neutralidad climática en 2050. Esto significa una transición de los combustibles fósiles a las fuentes de energía renovables y de una economía basada en el carbono a una basada en el hidrógeno. Esto es muy importante para sectores que dependen de combustibles con alta densidad energética, como la aviación. La mejor solución a corto plazo es el uso de bio-queroseno, porque así la aviación continúa haciendo uso de la infraestructura actualmente existente, reduciéndose los costes de la transición [1]. Sin embargo, hoy en día, la producción de queroseno sintético adolece de una baja eficiencia de proceso y unos costes elevados. Para abordar este problema se propone la implementación de un nuevo proceso de Chemical Looping, CO₂ Splitting (CO2SPLIT), para obtención de CO a partir de CO₂ e H₂ verde como ruta para la producción de biocombustibles a través del proceso de síntesis Fischer-Tropsch (F-T) [2].

El principio del proceso CO2SPLIT es similar al del proceso conocido como Chemical Looping Combustion (CLC) [3], pero el proceso CO2SPLIT utiliza tres reactores en lugar de dos. En el Reactor de Reducción (RR), el transportador de oxígeno (TO) se reduce con H₂ verde. El TO reducido pasa al Reactor de CO₂ (RC) donde es parcialmente oxidado con CO₂, generándose CO que se utilizará en la relación H₂/CO adecuada para el proceso F-T. Finalmente, en el Reactor de Oxidación (RO) el TO se oxida completamente con aire, quedando preparado para un nuevo ciclo.

El reto dentro del proceso de CO2SPLIT es encontrar un transportador de oxígeno, que además de poseer buenas características físicas, como alta dureza mecánica, ha de poseer una elevada reactividad en las diferentes reacciones, dar una alta conversión y evitar la tendencia a la aglomeración. En este trabajo se han estudiado TOs basados en Fe.

Experimental

Se prepararon una serie de TOs que como fase activa poseen Fe₂O₃ (17 %wt) soportada sobre una serie de óxidos metálicos como ZrO₂ (Zr/Fe), una mezcla de MgO y CaO (MgCa/Fe), hidrotalcita comercial dopada con Zr (20 %wt ZrO₂) (HT-Zr/Fe-c) y una mezcla de MgO, MgAl₂O₄ y ZrO₂, denominada hidrotalcita sintética (HT-Zr/Fe-s), en un intento de imitar la composición de la hidrotalcita comercial calcinada a alta temperatura.

El método utilizado para la preparación de los TOs fue la mezcla másica, en la que se mezclaron y molieron las cantidades apropiadas de Fe₂O₃ y el soporte. Las mezclas resultantes se humedecieron con agua destilada para luego ser calcinadas en horno mufla durante 6 h a 1000 °C. Finalmente se tamizaron para obtener un tamaño de partícula de 100-300 µm.

Las muestras fueron caracterizadas midiendo su resistencia mecánica con un dinamómetro y estudiando su reactividad mediante análisis termogravimétrico (ATG). Algunos de los materiales fueron analizados en un reactor discontinuo de lecho fluidizado (LF) para observar su tendencia a la aglomeración. Para el análisis en LF se incluyeron también una hematita y un residuo (Ferrosorp) que habían sido previamente estudiados por el grupo, dado buenos resultados en procesos de CLC.

Resultado y discusión

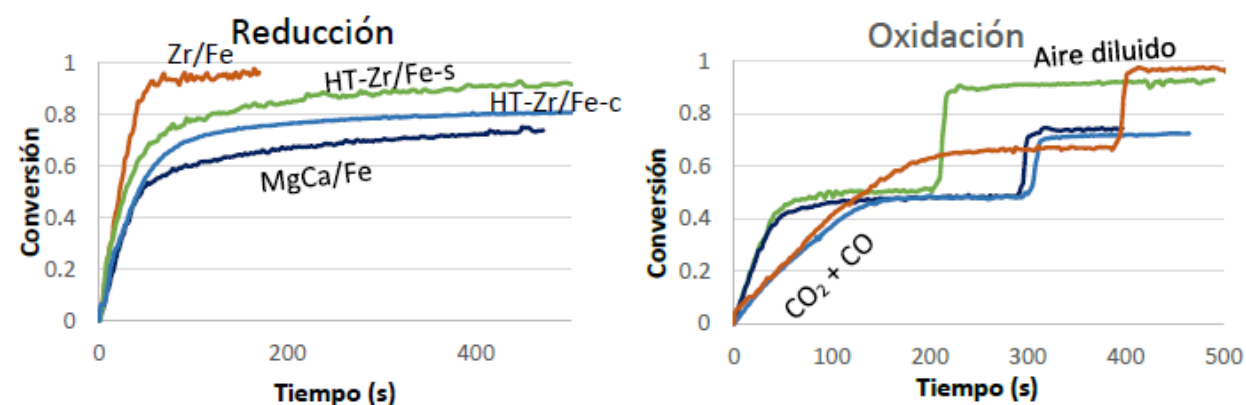


Figura 1. Etapa de reducción con H₂ en ATG. T = 900 °C.

Figura 2. Etapa de oxidación con CO₂ + CO y con aire diluido (10% O₂) en ATG. T = 900 °C.

Puede observarse en la Figura 1 que las velocidades de reducción fueron altas y muy similares para todos los materiales preparados. El grado de conversión de reducción dependió del grado de oxidación, el cual se muestra en la Figura 2. Puede verse en esta Figura 2 que el material que mayor conversión alcanzó en el proceso de oxidación fue Zr/Fe, alcanzando una conversión cercana al 70% durante la oxidación con CO₂ + CO y del 100% después de la oxidación con aire. Le siguió HT-Zr20/Fe-s, HT-Zr/Fe-c y MgCa/Fe. Sin embargo, aunque Zr/Fe se convirtió hasta casi un 70% durante la oxidación con CO₂, la reacción fue algo más lenta que en el caso de MgCa/Fe y HT-Zr/Fe-s. Por último, se observó que la velocidad de reacción de HT-Zr20/Fe-c fue similar a la de Zr/Fe, pero alcanzándose una conversión del 50%, similar a las alcanzadas por MgCa/Fe y HT-Zr/Fe-s.

Zr/Fe y HT-Zr/Fe-c fueron estudiados en un reactor discontinuo de lecho fluidizado. MgCa/Fe fue descartado del estudio ya que se observó que se degradaba rápidamente con el tiempo. Se observó que HT-Zr/Fe-c, comenzaba a aglomerar tras 23 ciclos de operación. Por el contrario, Zr/Fe no presentó importantes signos de aglomeración tras 25 ciclos de operación.

Por último, tanto la hematita como el residuo aglomeraron a los pocos ciclos de operación, incluso habiendo sido diluidos mediante mezcla con diferentes materiales inertes como arena, Al₂O₃ o SiC.

Conclusiones

El transportador de oxígeno Zr/Fe es un material prometedor para el proceso de CO2SPLIT, ya que presenta alta conversión, elevada reactividad y baja tendencia a la aglomeración.

Agradecimientos

Esta publicación es parte del proyecto de I+D+i "CO2SPLIT", PID2020-113131RB-I00, financiado por MICIN/AEI/10.13039/501100011033. A. García-Domínguez agradece al MICIN y al FSE+ la concesión de la ayuda predoctoral PRE2021-098211.

Referencias

- [1] de Juniac, A. Passenger Numbers to Hit 8.2bn by 2037; 2018. <https://airlines.iata.org/2018/11/26/passenger-numbers-hit-82bn-2037-iata-report#:~:text=The%20amount%20of%20air%20travelers,behind%20the%20continued%20strong%20growth.>
- [2] Chiramonti, D.; Prussi, M.; Buffi, M.; Tacconi, D. Sustainable Bio Kerosene: Process Routes and Industrial Demonstration Activities in Aviation Biofuels. *Appl Energy* (2014), 136, 767–774.
- [3] Adánez, J.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L.F. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming Technologies. *Prog Energy Combust Sci* (2012), 38(2), 215–282.