

CAPTURA DE CO₂ MEDIANTE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXÍGENO

CO₂ CAPTURE BY CHEMICAL LOOPING COMBUSTION

CAPTAÇÃO DE CO₂ A TRAVÉS DE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXIGÊNIO

Carmen R. Forero^{1,2}, Juan Adánez³, Pilar Gayán³, Luis F. de Diego³,
Francisco García-Labiano³, Alberto Abad³

Recibido: 18/12/09 – Aceptado: 30/08/10

RESUMEN

La evaluación de transportadores de oxígeno (TO), basados en CuO y NiO sobre Al₂O₃ y preparados por impregnación, se llevó a cabo en una planta piloto de dos lechos fluidizados interconectados de 500 W_{te}, donde se utilizaron tanto metano como gas de síntesis como gas combustible. Además, se estudió el efecto de diferentes impurezas presentes en el gas combustible como azufre o hidrocarburos ligeros en la eficacia de combustión del proceso y en el comportamiento de los TO. Los resultados obtenidos mostraron que ambos TO son adecuados para la captura de CO₂ mediante transportadores sólidos de oxígeno en el proceso de combustión de metano, gas de síntesis o metano con impurezas como hidrocarburos ligeros o azufre en el gas.

Palabras clave: captura de CO₂, cobre, níquel, transportadores de oxígeno, combustión.

ABSTRACT

NiO and CuO based oxygen carriers (OCs) supported on Al₂O₃ prepared by impregnation were selected for its evaluation in a continuous pilot plant of 500 W_{th} of two interconnected fluidized beds, where both methane and syngas were used as fuel gas. In addition, the effect of possible impurities in the fuel gas such as sulphur compounds and other hydrocarbons in the combustion efficiency of the process and the behaviour of the OCs were studied. Based on these results, it can be concluded that both OCs are suitable for a chemical looping combustion (CLC) process with methane, syngas and

1 Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente, Universidad del Valle, Calle 100 No. 100-00, 25360, Cali, Colombia.

2 caforero@univalle.edu.co

3 Departamento de Energía y Medioambiente, Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castán, 4, 50018, Zaragoza - España.

methane with impurities such as light hydrocarbons or sulphur.

Key words: CO₂ capture, chemical looping combustion, copper, nickel, oxygen carriers.

RESUMO

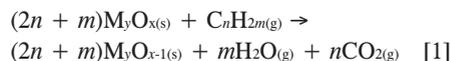
A avaliação das transportadoras de oxigênio (TOs), baseados em CuO e NiO sobre Al₂O₃ e preparados por impregnação, foi testada em uma planta piloto de dois leitos fluidizados de 500 W_{te} interligados, utilizando-se o metano como gás de síntese e como combustível. Além disso, foi estudado o efeito de diferentes impurezas presentes no gás combustível como enxofre e hidrocarbonetos ligeros na eficiência de combustão do processo e no comportamento dos TOs. Os resultados mostraram que ambos TOs são adequados para a captura de CO₂ por transportadores de oxigênio sólido no processo de combustão de metano, gás de síntese ou metano com presença de impurezas como enxofre ou hidrocarbonetos ligeros e gases.

Palavras-chave: captação de CO₂, cobre, níquel, transportadores de oxigênio, combustão.

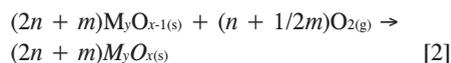
INTRODUCCIÓN

La captura y el almacenamiento de CO₂ (CAC) constituyen un proceso que involucra la separación del CO₂ emitido por la industria y fuentes relacionadas con la energía, su transporte a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo. Este proceso de CAC se está convirtiendo en una de las opciones de mitigación del cambio climático, en lo que se refiere a la estabilización de

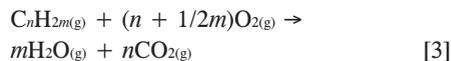
las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero. La combustión indirecta con transportadores sólidos de oxígeno está considerada como una alternativa eficiente energéticamente para la captura CO₂, ya que es una tecnología con separación inherente del CO₂ (1). Los transportadores de oxígeno (TO) transfieren el oxígeno del aire al combustible evitando el contacto directo entre ellos. El proceso se lleva a cabo en dos reactores interconectados, uno de reducción y otro de oxidación, entre los cuales circula el sólido de manera cíclica. En el reactor de reducción se produce la reacción del gas combustible con el óxido metálico [ecuación 1] produciendo CO₂ y H₂O. Tras la condensación del H₂O, se genera una corriente pura de CO₂, no siendo necesaria una energía adicional para la separación del CO₂ de los humos de combustión, como sucede en el proceso convencional.



En el reactor de oxidación se produce la regeneración del óxido metálico con aire mediante la ecuación [2].



La reacción neta es:



La reacción en el reactor de reducción es endo o exotérmica, dependiendo del metal empleado. En el reactor de oxidación siempre es exotérmica. Sin embargo, la cantidad total de calor generada en los dos reactores del proceso de combustión con TO es la misma que en un combustor tradicional, y además consideraciones termodinámicas muestran que la destrucción de exergía en este sistema es mucho más

baja produciendo un aumento en la eficiencia energética neta (2). El combustible puede ser tanto gaseoso (gas natural, gas de síntesis, etc.) como sólido (carbón, coque de petróleo, etc.).

Un factor clave para el éxito del desarrollo de este proceso es el transportador sólido de oxígeno (TO), puesto que tiene que cumplir unos requisitos sin los cuales el sistema no sería operativo. Estas características son principalmente: reactividad elevada y mantenida a través de los ciclos para reducir la cantidad de sólido en cada reactor; resistencia al desgaste; reacción selectiva a CO_2 y H_2O , y resistencia a la deposición de carbono para aumentar la capacidad de captura; no presentar problemas de defluidización o aglomeración, y tener una elevada capacidad de transportar oxígeno para reducir la cantidad de sólido en circulación. Además, se requiere que el TO sea seguro medioambientalmente, fácil de preparar y abundante para reducir su coste.

Se han propuesto muchos tipos de transportadores de oxígeno como posibles candidatos para la combustión con transportadores sólidos (3), pero en general se componen de una fase activa (óxido metálico) encargada de transportar el oxígeno, y una fase inerte que opera a modo de soporte aportando resistencia física y superficie para distribuir la fase activa. Como fases activas se han propuesto óxi-

dos de níquel, hierro, manganeso, cobalto y cobre, entre otros, y como fases inertes ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , sepiolita, kaolin y diversos aluminatos. Las proporciones entre fase activa e inerte, el método de preparación, las condiciones y el combustible utilizados para estudiar las propiedades del transportador de oxígeno en concreto han dado lugar a un alto número de trabajos en la literatura (3-8).

El grupo de Combustión y gasificación del Instituto de Carboquímica (ICB) ha centrado su investigación en el desarrollo de TO, tanto desde el punto de vista de la preparación de materiales, como de la investigación básica sobre su comportamiento y caracterización físico-química. Además, ha realizado experimentos de combustión en plantas piloto de $500 \text{ W}_{\text{te}}$ y $10 \text{ kW}_{\text{te}}$ en continuo para demostrar la viabilidad técnica de este nuevo proceso.

La Figura 1 muestra de forma esquemática el proceso de desarrollo de un TO, así como la cantidad de material necesario en cada etapa. La primera etapa en el desarrollo de un TO consiste en la elección de un óxido metálico, un soporte y un método de preparación (coprecipitación, mezcla másica y extrusión, impregnación, precipitación-deposición, etc.) adecuados (9, 13). La primera selección de un TO se realiza con base en la reactividad del TO en las reacciones de reducción-oxidación determinadas por termo-

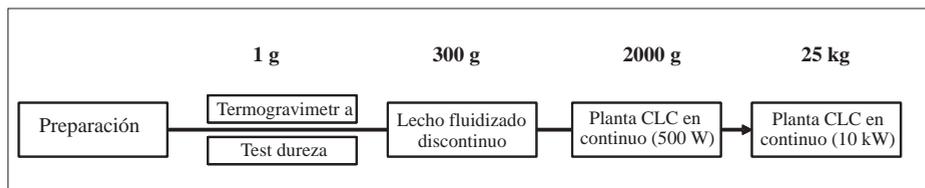


Figura 1. Etapas en el desarrollo de un transportador de oxígeno.

gravimetría y la resistencia mecánica determinada con las pruebas de dureza. En una segunda etapa, se realizan experimentos en lecho fluidizado discontinuo, que permiten conocer el desgaste del TO en condiciones similares a las de operación en continuo, la posible aglomeración del material y la distribución de productos en la combustión. Para conocer el comportamiento del TO durante largos periodos de tiempo, se realizan experimentos en una planta de 500 W_{te} , que consiste en dos lechos fluidizados interconectados que pueden operar a diferentes temperaturas (14-20). En esta planta se puede analizar también el efecto sobre el TO de las impurezas presentes en el gas combustible como H_2S o hidrocarburos ligeros. Además, el ICB dispone de una planta de 10 kW_{te} que realizó 200 h de operación en continuo con un TO de cobre con excelentes resultados (21, 22).

Actualmente se están desarrollando transportadores de oxígeno basados en CuO y en NiO preparados por impregnación sobre alúmina. El objetivo de este trabajo es presentar los principales resultados que se han obtenido en cuanto al comportamiento de estos transportadores en la planta piloto de 500 W_{te} utilizando diferentes gases combustibles, y el efecto que posibles impurezas en el gas combustible –como compuestos de azufre o hidrocarburos ligeros– tienen en la eficacia de combustión del proceso.

MATERIALES Y MÉTODO

Transportadores de oxígeno

En trabajos previos se determinaron el efecto que el método de preparación, el contenido de metal y el tipo de soporte te-

nían sobre la reactividad, la distribución de productos, la velocidad de atrición y la aglomeración en el TO (9-13). Estos estudios permitieron seleccionar dos transportadores basados en cobre (TO-Cu) y níquel (TO-Ni) preparados por impregnación seca sobre alúmina (Al_2O_3) con adecuadas características para el proceso. Las principales condiciones del método de preparación y las características de los dos TO se muestran en la Tabla 1.

Planta experimental para la captura de CO_2 mediante TO (500 W_{te})

Una vez seleccionados y caracterizados los TO, se prepararon en cantidad suficiente para usarlos en una planta piloto de 500 W_{te} trabajando en continuo durante un alto número de horas (~ 120 h). En esta planta se analizó el efecto que las diferentes condiciones de operación tienen sobre la eficacia de combustión del proceso.

La Figura 2 muestra un diagrama esquemático de la planta piloto diseñada y construida en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) para llevar a cabo el proceso de combustión con captura de CO_2 . La planta se compone principalmente de dos reactores de lecho fluidizado, el de reducción (RR) y el de oxidación (RO), interconectados entre sí por un reactor de cierre en U; un reactor de transporte neumático que conduce los sólidos del RO al RR; un ciclón para recoger los sólidos transportados por el reactor de transporte neumático; una válvula de control de sólidos para regular el caudal de TO circulante y un filtro para recoger los sólidos finos no recogidos por el ciclón.

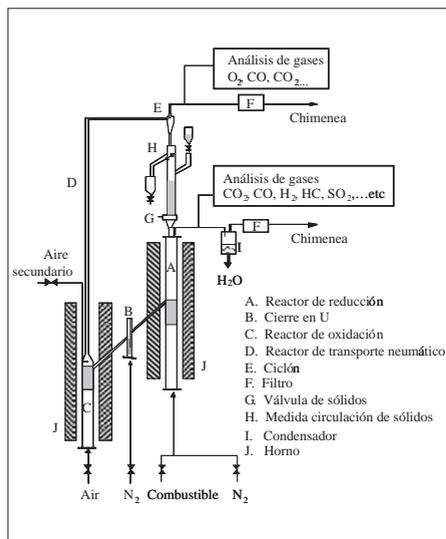
En esta planta se puede modificar el caudal de sólidos en circulación mediante la válvula de sólidos instalada (G) mante-

Tabla 1. Principales condiciones del método de preparación y características de los transportadores de oxígeno.

Transportador de Oxígeno	TO-Cu	TO-Ni
<i>Método de preparación</i>		
Soporte	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{a}}$	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{b}}$
Temperatura de impregnación (K)	298	353
Temperatura de calcinación (K)	1.123	1.223
Tiempo de calcinación (h)	1	1
<i>Propiedades</i>		
Contenido de MeO, mo (%p)	14	18
Tamaño de partícula (mm)	0,3 - 0,5	0,1 - 0,3
Densidad de partícula (g/cm ³)	1,6	2,5
Resistencia mecánica (N)	2,4	4,1
Porosidad (%)	50	40
Área específica, BET (m ² /g)	77	7
Capacidad de transporte, Ro,TO (%)	2,8	3,8
Fases cristalinas, XRD	CuO, CuAl ₂ O ₄ , $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	NiO, NiAl ₂ O ₄ , $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

^a Puralox NWa-155, Sasol Germany GmbH

^b Obtenida por calcinación de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ durante 2 horas a 1.423 K.


Figura 2. Diagrama esquemático del sistema de combustión con TO de 500 W_{te} .

niendo constante el resto de condiciones de operación, como el caudal de combustible o la cantidad de aire suministrado. Además, es posible medir dicho caudal de circulación de sólidos directamente (H) por pesada.

El RR (A) y el RO (C) son lechos fluidizados de 0,05 m de diámetro interno con una zona de precalentamiento para el combustible o el aire y una altura de lecho de 0,1 m. El reactor de transporte neumático (D) es de 0,02 m de diámetro interno y 1 m de altura. En el RR se produce la combustión del combustible empleando el oxígeno suministrado por el TO, dando CO_2 y H_2O . Las partículas reducidas del TO pasan al RO (C) para su regenera-

ción, a través del cierre en U (B) para evitar la mezcla del combustible con el aire. Los finos generados durante el proceso por fragmentación o desgaste son retenidos a la salida de los gases de cada reactor mediante un filtro (F).

La planta dispone de herramientas de medición y control del sistema. El flujo de los gases de alimentación se mide con controladores de flujo másico para cada gas. Las condiciones de operación se miden en continuo mediante una serie de termopares y transductores de presión situados en diferentes puntos de la planta. Las temperaturas del RR y del RO se controlan de forma independiente mediante dos hornos (J). Los gases de salida del RR y del RO se llevan a diferentes analizadores de gas en línea para conocer su composición. A la salida del RR se mide la concentración de CO, CO₂ y CH₄ mediante un detector NDIR, y la concentración de H₂ mediante un detector de conductividad térmica. A la salida del RO se mide la concentración de O₂, CO y CO₂ con un

analizador paramagnético y NDIR respectivamente.

Condiciones de experimentación

El comportamiento de cada uno de los transportadores usados en esta investigación (TO-Cu, TO-Ni) se analizó empleando diferentes gases combustibles. Así, se utilizó CH₄ puro, CO puro, H₂ puro, mezclas CO/H₂, CH₄ con hidrocarburos ligeros (C₂H₆, C₃H₈) o CH₄ con sulfuro de hidrógeno (H₂S) para estudiar el efecto del tipo de gas combustible y de las impurezas del gas sobre la eficacia de combustión y el comportamiento del TO. Las principales condiciones de operación empleadas en cada caso se resumen en la Tabla 2.

El inventario total de sólidos en el sistema se mantuvo entre 1,1-1,3 kg. Las condiciones de operación seleccionadas fueron diferentes para los dos TO debido a las características de los materiales. La velocidad del gas de entrada en el RR fue

Tabla 2. Composición del gas combustible y principales rangos de operación en la planta piloto de 500 W_{te}.

Gas		Composición (%) ^a		Temperatura RR (K)		ϕ	
		TO-Cu	TO-Ni	TO-Cu	TO-Ni	TO-Cu	TO-Ni
CH ₄		20 - 30	30 - 50	1.073-1.153	1.073-1.153	1,2 - 2,0	1,4 - 3,1
Gas de síntesis	CO	58	40	1.073	1.153	1,6 - 2,4	4,0 - 11,0
	H ₂	58	40	1.073	1.153	1,0 - 1,4	3,0 - 11,0
	CO/H ₂ = 1	22/36 - 28/42	15/25	1073	1.073-1.153	1,2 - 1,6	2,5 - 5,5
	CO/H ₂ = 3	30/16 - 50/22	27/13	1.073-1.153	1.073-1.153	1,3 - 2,0	2,5 - 5,5
HCL	C ₂ H ₆	0 - 5,4	0 - 5,7	1.073-1.153	1.073-1.153	1,0 - 1,5	1,9 - 3,8
	C ₃ H ₈	0 - 3,8	0 - 4,0	1.073-1.153	1.073-1.153	1,0 - 1,5	1,9 - 3,8
Azufre	H ₂ S	800-1.300 ^b	100-1.000 ^b	1.073	1.143	1,3 - 1,9	3,8

^a N₂ para balancear.

^b ppm.

de 0,14 m/s para TO-Cu ($d_p = 0,3-0,5$ mm, $\rho = 1,6$ g/cm³) y de 0,1 m/s para el TO-Ni ($d_p = 0,1-0,3$ mm, $\rho = 2,5$ g/cm³). La temperatura en el RO se mantuvo constante e igual a 1.223 K en todos los experimentos, excepto en los de CH₄ con H₂S para el TO-Cu, en el cual se trabajó a 1.173 K. La temperatura en el RR se varió entre 1.073 y 1.153 K tanto para el TO-Ni como para el TO-Cu. Para analizar el efecto de la relación molar MeO/combustible, se variaba la cantidad de combustible alimentado, manteniendo constantes el caudal total y la circulación de sólidos (en el caso del CH₄ porcentajes entre el 20 y el 30% para el TO-Cu, y en-

tre el 30 y el 50% para el TO-Ni, siendo el resto N₂). En los experimentos, para analizar el efecto de la composición del gas (gas de síntesis) y del azufre, se variaba la relación molar MeO/combustible modificando la apertura de la válvula de sólidos y, por tanto, del caudal de circulación (valores entre 7 y 10,5 kg para el TO-Cu, y entre 3-14 para el TO-Ni).

El comportamiento de la planta piloto se evaluó respecto a la eficacia de combustión, η_c , calculada a partir de los valores de los gases de salida del RR según la ecuación [4].

$$\eta_c = \frac{(2x_{CO_2} + x_{CO} + x_{H_2O})_s F_s - (2x_{CO_2} + x_{CO} + x_{H_2O})_e F_e}{(4x_{CH_4} + x_{CO} + x_{H_2} + 7x_{C_2H_6} + 10x_{C_3H_8})_e F_e} 100 \quad [4]$$

donde F_e es el flujo molar de la corriente de gases de entrada al RR, F_s es el flujo molar de la corriente de gases de salida del RR y x_i es la fracción molar del gas i .

El valor de esta eficacia muestra si la operación del sistema está cerca o lejos de la combustión completa del combustible (CO₂ + H₂O), es decir $\eta_c = 100\%$.

Además, esta eficacia de combustión se evalúa en función de una relación molar MeO/combustible, ϕ , definida por la ecuación [5] como:

$$\phi = \frac{F_{MeO}}{bF_{comb}} \quad [5]$$

donde F_{MeO} es el flujo molar de óxido metálico que entra al RR, F_{comb} es el flujo molar de entrada de combustible en el RR y b es el coeficiente estequiométrico del combustible empleado calculado como:

$$b = \frac{4x_{CH_4} + x_{CO} + x_{H_2} + 7x_{C_2H_6} + 10x_{C_3H_8}}{x_{CH_4} + x_{CO} + x_{H_2} + x_{C_2H_6} + x_{C_3H_8}} \quad [6]$$

Un valor de $\phi = 1$ corresponde al caudal molar estequiométrico de óxido metálico necesario para oxidar completamente el combustible a CO₂ y H₂O.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para analizar la influencia de las condiciones de operación (T_{RR} y ϕ), la planta piloto estuvo operando durante más de 100 h en caliente con cada uno de los TO. En cada condición experimental estudiada, el sistema se mantuvo estable durante al menos 1/2-1 h. Las temperaturas de los reactores se mantuvieron estables, así como la circulación de sólidos. Los resultados experimentales se obtuvieron primero analizando las características de los dos TO preparados, y segundo estudiando el efecto que la relación molar MeO/combustible tiene sobre la eficacia de combustión cuando se utilizan los dos transportadores de oxígeno en la planta

piloto de 500 W_{te} en la combustión con diferentes gases combustibles e impurezas: combustión de metano, combustión de gas de síntesis (mezcla de CO/H₂), combustión de metano con presencia de etano o propano y combustión de metano con presencia de H₂S para ambos TO.

Características de los TOs basados en CuO y NiO

En la Tabla 1 se pueden observar las principales propiedades de los dos TO empleados en este estudio. El TO-Ni posee una mayor capacidad de transportar oxígeno debido al mayor contenido de MeO; tanto el área específica como la porosidad son menores debido a que el soporte empleado se prepara por sinterización de γ -Al₂O₃ a alta temperatura y la calcinación del impregnado también se lleva a mayor temperatura. Las diferencias en densidad se deben tanto a la cantidad y diferencia de MeO como al soporte. En cuanto a las fases cristalinas, se puede establecer que en ambos transportadores el metal está presente como óxido y como aluminato. La resistencia mecánica es mayor en el TO-Ni debido a las etapas de sinteriza-

ción tanto del soporte como del impregnado; sin embargo, ambos valores son suficientemente altos para la fluidización.

Combustión de CH₄

Para determinar el comportamiento de los TO de Cu y Ni en la combustión con metano se realizaron varios experimentos a diferentes T_{RR}, concentraciones de metano y caudales de circulación de sólidos (Tabla 2). La Figura 3 presenta las eficacias de combustión obtenidas en función de ϕ a diferentes temperaturas del RR con el TO-Cu (Figura 3a) y el de TO-Ni (Figura 3b). Como se puede ver, es posible convertir todo el metano alimentado cuando se utiliza un TO-Cu. Cuando se utiliza un TO-Ni existen limitaciones termodinámicas que impiden la combustión completa del metano a CO₂ y H₂O, debido a la existencia de pequeñas cantidades de CO e H₂ en las condiciones de equilibrio. Eficacias de combustión cercanas al equilibrio (99,5 %) se alcanzaron con relaciones de ϕ mayores a 3 cuando se utilizó el TO-Ni. Con el TO-Cu se obtuvo combustión completa de metano con relaciones mayores de 1,5 a 1.153 K. Con ambos

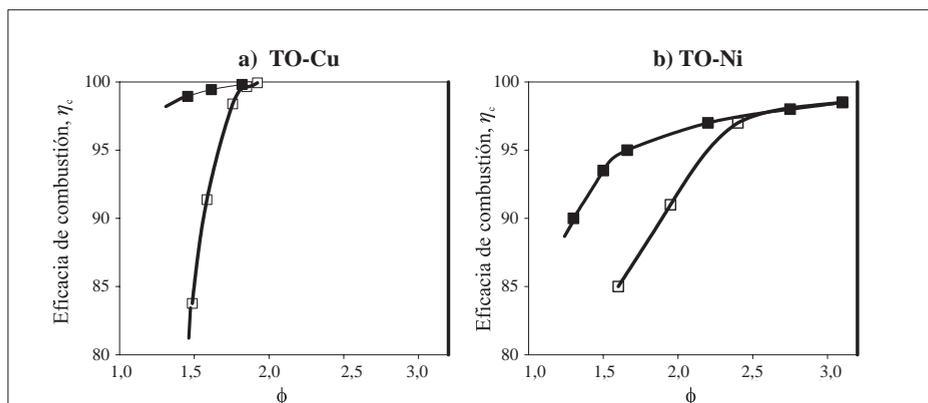


Figura 3. Efecto de la relación molar MeO/combustible en la eficacia de combustión de CH₄ a diferentes temperaturas del RR. T_{AR} = 1223 K. (□) T_{FR} = 1073 K (■) T_{FR} = 1153 K.

TO se halló un importante efecto de la temperatura del RR. Cuanto mayor era la temperatura de operación, eran necesarios menores ϕ para alcanzar altas eficiencias de combustión debido a la mayor reactividad del TO. Cabe señalar que las conversiones máximas de metano se obtienen con menores relaciones Me/combustible cuando se emplea el TO-Cu. Esto se debe a su mayor reactividad, ya que por análisis termogravimétrico se encontró que todo el cobre de la partícula es igual de activo para la reacción con metano. Sin embargo, en el TO-Ni parte del Ni impregnado forma aluminatos (ver fases XRD, Tabla 1) cuya reactividad con metano es mucho menor que la del óxido (14).

Combustión de gas de síntesis

Para analizar el efecto de diferentes variables de operación (composición, relación molar MeO/combustible y temperatura) en la combustión de gas de síntesis sobre la eficacia de combustión, se realizaron diferentes pruebas en la planta piloto utilizando el TO-Cu y el TO-Ni según se muestra en la Tabla 2. Se usaron relacio-

nes molares de CO/H₂ entre 1 y 3, puesto que son las típicas obtenidas en los gasificadores comerciales. Además, se utilizaron H₂ y CO puros para comparar. Las composiciones del gas de síntesis alimentadas al reactor cumplían el equilibrio WGS (reacción de intercambio) en las diferentes relaciones utilizadas.

La Figura 4a presenta el efecto de ϕ sobre la eficacia de combustión para una relación CO/H₂ igual a 3, y utilizando H₂ y CO puros a una temperatura del RR de 1.073 K cuando se usó el TO-Cu. Se observa que el gas de síntesis puede convertirse totalmente con $\phi > 1,5$. Para el H₂ se necesitan menores relaciones para obtener combustión completa. Sin embargo, las eficiencias de combustión son mucho menores cuando se utiliza CO como gas combustible. Estos resultados concuerdan con los encontrados en TGA, donde la reactividad del TO era mayor cuando se utilizaba H₂ en vez de CO.

La Figura 4b muestra la eficacia de combustión en función de ϕ cuando se utilizaron H₂ puro, CO/H₂ = 3 y CO puro a T_{RR} = 1.153 K con un TO-Ni. Cuando se

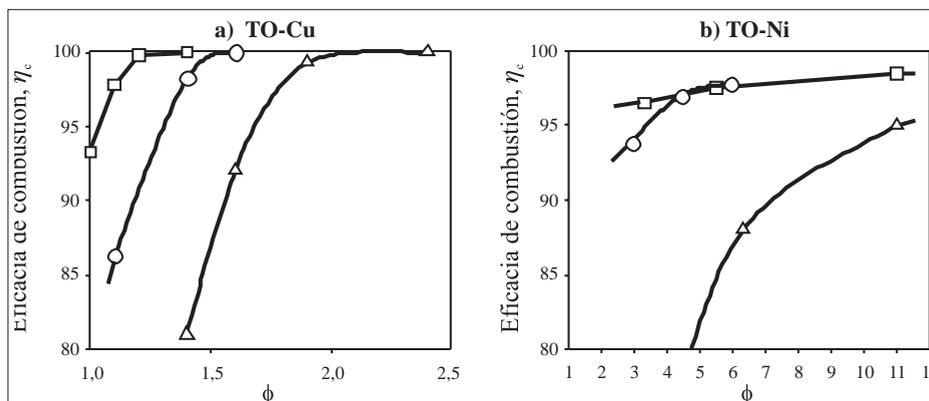


Figura 4. Efecto de la relación molar MeO/combustible en la eficacia de combustión de CO, H₂ y mezclas CO/H₂. T_{AR} = 1223 K. a) TO-Cu a T_{FR} = 1073 K; b) TO-Ni a T_{FR} = 1153 K. (□) H₂. (Δ) CO. (○) CO/H₂ = 3.

usó un TO-Ni, se obtuvieron resultados similares a los encontrados con el TO-Cu, las mayores eficacias se obtuvieron con H_2 y las menores con CO, siendo necesarias relaciones de MeO/combustible mayores de 12 para obtener eficacias adecuadas cuando se utilizaba CO puro. Con el TO-Ni eran necesarios valores de ϕ mayores que con el TO-Cu para conseguir conversiones elevadas próximas a las del equilibrio. Estos TO-Ni tienen unas limitaciones termodinámicas que hacen que sólo se puedan alcanzar eficacias máximas del 99,2% con CO y 99,4% con H_2 .

Hay que señalar que las eficacias de combustión encontradas fueron muy similares para las dos relaciones de gas de síntesis utilizadas tanto para el TO-Ni como para el TO-Cu, teniendo en cuenta la alta concentración de CO existente en la relación $CO/H_2 = 3$. Estos resultados se explican por el papel que la reacción WGS presenta en el mecanismo global de la reacción de combustión del gas de síntesis en un proceso con transportadores sólidos de oxígeno (15, 16). Debido a que los TO-Cu y TO-Ni son más reactivos con el H_2 que con el CO, la velocidad de desaparición del H_2 es mayor y, por tanto, desplaza el equilibrio WGS a la formación de más H_2 y CO_2 , incrementando así la desaparición del CO.

Efecto de la presencia de hidrocarburos (C_2H_6 , C_3H_8) en la combustión de CH_4

La tecnología de captura de CO_2 mediante transportadores sólidos de oxígeno fue desarrollada para la combustión de gas natural o de gas de síntesis obtenido de la gasificación de carbón. Sin embargo, los gases industriales y de refinerías contie-

nen cantidades variables de hidrocarburos ligeros ($C_2 - C_5$) que pueden llegar a oscilar entre el 10 y el 30%. La posible presencia de estos hidrocarburos en el gas combustible puede afectar la reactividad del TO y el transporte y almacenamiento de CO_2 si estuvieran presentes en los gases de combustión. Por ello se estudió el efecto que tenía la presencia de cantidades variables de etano y propano en el gas combustible (CH_4) sobre la eficacia de combustión, distribución de productos, deposición de carbono y aglomeración, utilizando un TO-Cu y otro de Ni. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 2. La composición de la mezcla de gas se eligió para mantener el mismo consumo de O_2 que cuando se utilizaba solo metano (17, 18).

La Figura 5 presenta el efecto de la temperatura en el RR y la relación molar ϕ en la eficacia de combustión para diferentes mezclas de hidrocarburos. Como se puede observar, la presencia de C_2H_6 o C_3H_8 no afecta significativamente el comportamiento de los TO, obteniéndose resultados similares al CH_4 sin hidrocarburos ligeros. Por tanto, con el TO-Cu (Figura 5a) se pueden obtener conversiones completas del gas combustible para ϕ mayores de 1,2 trabajando a 1.153 K. Con el TO-Ni (Figura 5b), conversiones cercanas al límite termodinámico se obtienen a valores de ϕ mayores de 3,5. Además, en la Figura 5 se puede ver el importante efecto de la temperatura del RR para las diferentes mezclas y TO. Para obtener combustiones máximas del gas se necesitan mayores valores de ϕ cuanto menor es la temperatura de operación en el RR. Sin embargo, hay que recalcar que en ningún caso se detectaron hidrocarburos inquemados a la salida del

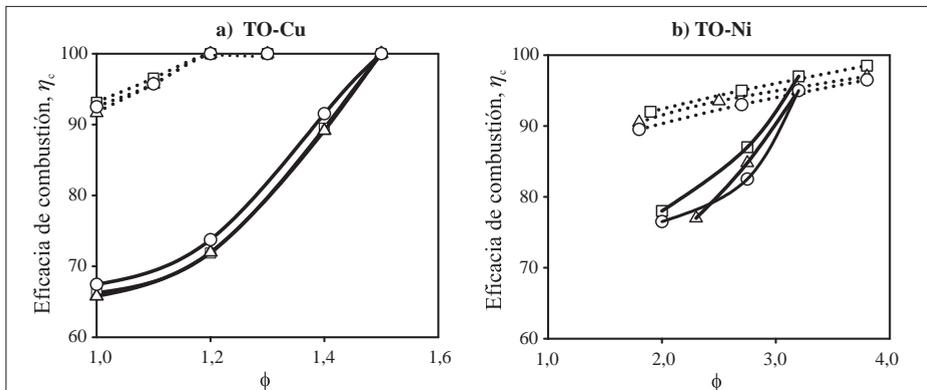


Figura 5. Efecto de los hidrocarburos y la temperatura en la eficacia de combustión de CH_4 . $T_{\text{AR}} = 1223 \text{ K}$. (\square) CH_4 , (\triangle) $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$, (\circ) $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$. (—) $T_{\text{FR}} = 1073 \text{ K}$, (···) $T_{\text{FR}} = 1153 \text{ K}$.

RR. Las pérdidas de eficacia de combustión se deben a aumentos de las concentraciones de CO , H_2 o CH_4 (sólo en el caso de TO-Cu) a la salida del RR, pero no a la presencia de etano o propano sin quemar. Además, se halló que era posible evitar la deposición de carbono sobre el TO operando a $T_{\text{RR}} = 1.153 \text{ K}$ o $\phi > 1,5$ con el TO-Cu, y en ninguna situación se detectaron problemas de aglomeración o desactivación del TO con ninguno de los TO.

Efecto del azufre en la combustión de CH_4

Además de la presencia de hidrocarburos ligeros en el gas combustible, otras impurezas como el azufre en forma de H_2S pueden estar presentes en los combustibles gaseosos. El gas natural puede contener pequeñas cantidades de H_2S ($\sim 20 \text{ ppm}$) pero el gas de refinería puede contener hasta 800 ppm o incluso hasta 8.000 en el caso del gas de síntesis sin tratar. El diseño y la operación de las plantas industriales de combustión con transportadores sólidos de oxígeno podrían verse afectados por la presencia de compuestos de azufre por varias razones: desde el punto

de vista operativo, el comportamiento del TO podría ser afectado por la formación de compuestos que pueden causar su desactivación y, por tanto, la disminución de la eficacia de combustión del proceso. La formación de algunos sulfuros de bajo punto de fusión podría causar aglomeración de los TO, y esto afectaría la circulación de sólidos entre los reactores. En estos casos sería necesaria la desulfurización del combustible antes de su uso en el proceso. Por tanto, se estudió el efecto que tiene la presencia de H_2S en el gas combustible (CH_4) sobre la eficacia de combustión y el comportamiento del TO en la planta piloto utilizando las diferentes condiciones experimentales que se muestran en la Tabla 2, tanto para el TO-Ni como para el TO-Cu (19, 20).

Las especies termodinámicamente posibles en un proceso de combustión con TO dependen del metal utilizado, el gas combustible y las condiciones de operación (temperatura, concentraciones de H_2S , etc). En un TO-Cu, la formación de sulfuros es termodinámicamente posible cuando se trabaja en condiciones de relación molar $\text{MeO}/\text{combustible}$ subeste-

quiométricas, independientemente de la temperatura y la concentración de H_2S . En condiciones de operación por encima de la relación estequiométrica, el azufre se liberará como SO_2 en el RR. Por el contrario, el TO-Ni puede formar sulfuros en el RR cuando se utilizan gases con altas concentraciones de H_2S ($> 600\text{ppm}$) o temperaturas del RR por debajo de 1.153 K . Los experimentos realizados en la planta piloto para analizar el efecto del H_2S en la eficacia de combustión, se seleccionaron basándose en estudios termodinámicos previos (19, 20).

En la Figura 6a y 6b se muestran las eficacias de combustión en función del tiempo cuando se variaba la concentración de H_2S para unas condiciones de operación determinadas. Se encontró que el TO-Cu puede trabajar con elevadas concentraciones de H_2S sin que la eficacia se vea afectada utilizando relaciones $\phi > 1,3$. Balances de materia de S en el sistema mostraron que el azufre alimentado era liberado en forma de SO_2 en el RR en más de un 95%. Cuando las condiciones de operación eran cercanas a la relación

estequiométrica ($\phi < 1,3$), la presencia de H_2S afectaba la eficacia de combustión debido a la formación de Cu_2S en el TO. En estas condiciones, la reactividad del TO-Cu disminuía y el azufre se acumulaba en el sólido.

Con el TO-Ni se halló que la eficacia de combustión se veía afectada fuertemente cuanto mayor era la concentración de H_2S utilizada, aunque este efecto era despreciable cuando la concentración de H_2S era $< 100\text{ ppm}$. Parte del azufre alimentado era liberado en el RO como SO_2 , y el resto del S se acumulaba en el sólido en forma de sulfuros y sulfatos causando una desactivación del TO-Ni. No obstante, se encontró que el TO-Ni podía recuperar su actividad inicial después de algún tiempo sin alimentación de H_2S .

Desde el punto de vista ambiental, el azufre liberado en el RO debe cumplir la normativa existente en cuanto a emisiones para combustibles gaseosos (35 mg/Nm^3 para plantas $> 50\text{ MW}_{\text{te}}$). Si el azufre es liberado como SO_2 en el RR, las impurezas como SO_x , NO_x , etc., tienen un gran potencial de interacción en la

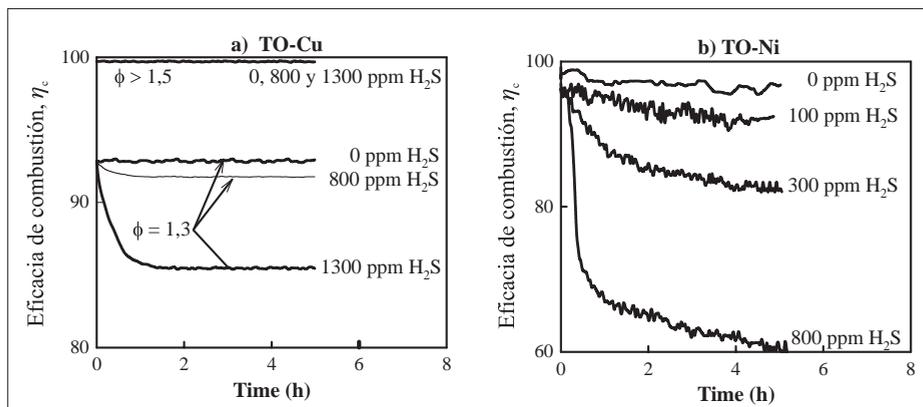


Figura 6. Efecto del azufre en la eficacia de combustión de CH_4 . a) TO-Cu, $T_{\text{FR}} = 1073\text{ K}$, $T_{\text{AR}} = 1173\text{ K}$; b) TO-Ni, $T_{\text{FR}} = 1143\text{ K}$, $T_{\text{AR}} = 1223\text{ K}$, $\phi 3,8$.

compresión, en el transporte y en el almacenamiento de CO_2 y debería eliminarse del mismo.

Hay que señalar que no se observaron problemas de aglomeración durante toda la experimentación con ninguno de los TO.

CONCLUSIONES

Se encontró que con ambos TO se podían alcanzar las conversiones máximas posibles de metano con valores de $\phi > 1,5$ para el TO-Cu y de $\phi > 2,5$ para el TO-Ni. Además, tanto la temperatura del RR como la relación molar MeO/combustible tenían un efecto muy importante sobre la eficacia de combustión para ambos TO. Con el TO-Cu son necesarias menores relaciones MeO/combustible que con el TO-Ni para obtener combustiones completas del gas.

Ambos TO presentaban las mayores eficacias de combustión con el H_2 y las menores con el CO. Además, se encontró que la composición del gas de síntesis tenía poco efecto sobre la eficacia de combustión, siendo estos valores altos y similares para las relaciones $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ y 3. Esto era debido al importante papel que desempeña la reacción de WGS en la reacción de combustión del CO presente en el gas de síntesis.

La presencia de hidrocarburos ligeros (C_2H_6 y C_3H_8) en el gas combustible (CH_4) no presentó problemas de operación con ninguno de los TO, siendo posible la combustión completa de los mismos en condiciones similares a las encontradas para el CH_4 .

Con el TO-Cu se advirtió que la presencia de H_2S no afectaba la eficacia de

combustión del proceso si se trabajaba con $\phi > 1,5$. El azufre alimentado al sistema era liberado en el RR en forma de SO_2 . Sin embargo, cuando se analizó el efecto de dicha impureza con el TO-Ni, se encontró que afectaba la reactividad del TO debido a la formación de sulfuros, y por tanto disminuía la eficacia de combustión. La pérdida de reactividad dependía de la concentración de H_2S alimentada, aunque para concentraciones de $\text{H}_2\text{S} < 100$ ppm la pérdida de eficacia era despreciable. El azufre alimentado al sistema se distribuía entre el SO_2 liberado en el RO y el acumulado en forma de sulfuros y sulfatos en el sólido. Por consiguiente, combustibles con contenidos de azufre bajos (< 100 ppm) podrían usarse en un proceso de combustión con captura de CO_2 con estos TO-Ni.

Después de más de 100 h de operación en caliente con cada uno de los TO, no se observaron problemas de aglomeración o de atrición con ninguno de los dos TO. Por tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos, ambos TO son adecuados para un proceso de captura de CO_2 con transportadores sólidos en la combustión de metano o gas de síntesis y ante la presencia de impurezas como hidrocarburos ligeros o azufre en el gas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kerr, H. R. Capture and separation technologies gaps and priority research needs. En: Thomas, D., Benson, S. (Eds.). Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations-Results from the CO_2 Capture Project, Vol. 1. Oxford, UK, Elsevier Ltd. 2005. (Chapter 38).

2. Anheden, M.; Svedberg, G. Exergy analysis of chemical-looping combustion systems. *Energy Convers. Mgmt.* 1998. **39**(16-18): 1967-1980.
3. Mattisson, T.; Zafar, Q.; Johansson, M.; Lyngfelt, A. Chemical-looping combustion as a new CO₂ management technology. *First Regional Symposium on Carbon Management*, Dhahran, Saudi-Arabia, May 22-24, 2006. 19 p.
4. Ishida, M.; Jin, H. A novel chemical-looping combustor without NO_x formation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. **35**: 2469-2472.
5. Ishida, M.; Jin, H.; Okamoto, T. A fundamental study of a new kind of medium material for chemical-looping combustion. *Energy & Fuels.* 1996. **10**: 958-963.
6. Mattisson, T.; Järnäs, A.; Lyngfelt, A. Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen-Application for chemical-looping combustion. *Energy & Fuels.* 2003. **17**: 643-651.
7. Lyngfelt, A.; Thunman, H. Construction and 100 h operational experience of a 10-kW chemical-looping combustor. En: Thomas, D., Benson, S. (Eds.). *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations-Results from the CO₂ Capture Project*, Vol. 1. Oxford, UK, Elsevier Ltd. 2005. (Chapter 36).
8. Adánez, J.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Abad, A.; Celaya, J. Development of oxygen carriers for chemical-looping combustion. En: Thomas, D., Benson, S. (Eds.). *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations-Results from the CO₂ Capture Project*, Vol. 1. Oxford, UK, Elsevier Ltd. 2005. (Chapter 34).
9. Gayán, P.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Adánez, J.; Abad, A.; Dueso, C. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel.* 2008. **87**: 2641-2650.
10. Gayán, P.; Dueso, C.; Abad, A.; Adánez, J.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F. NiO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods. *Fuel.* 2009. **88**: 1016-1023.
11. Adánez, J.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Abad, A. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy & Fuels.* 2004. **18**(2): 371-377.
12. de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Adánez, J.; Gayán, P.; Abad, A.; Corbella, B. M.; Palacios, J. M. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel.* 2004. **83**: 1749-1757.
13. de Diego, L. F.; Gayán, P.; García-Labiano, F.; Celaya, J.; Abad, A.; Adánez, J. Impregnated CuO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion: avoiding fluidized bed agglomeration. *Energy & Fuels.* 2005. **19**: 1850-1856.

14. Adánez, J.; Dueso, C.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Abad, A. Methane combustion in a 500 W_{th} chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier. *Energy & Fuels*. 2009. **23**: 130-142.
15. Forero, C. R.; Gayán, P.; de Diego, L. F.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Adánez, J. Syngas combustion in a 500 W_{th} chemical-looping combustion system using an impregnated Cu-based oxygen carrier. *Fuel Processing Technology*. 2009. **90**: 1471-1479.
16. Dueso, C.; García-Labiano, F.; Adánez, J.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Abad, A. Syngas combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier. *Fuel*. 2009. **88**: 2357-2364.
17. Adánez, J.; Dueso, C.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Abad, A. Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 2. Fate of light hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. **48** (5): 2509-2518.
18. Gayán, P.; Forero, C. R.; de Diego, L. F.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Adánez, J. Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper based oxygen carriers: Fate of light hydrocarbons. *Int. J. Greenhouse Gas Control*. 2010. **4**: 13-22.
19. García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Adánez, J.; Abad, A.; Dueso, C. Effect of fuel gas composition in chemical-looping combustion with Ni-based oxygen carriers. 1. Fate of sulfur. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. **48** (5): 2499-2508.
20. Forero, C. R.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P.; Adánez, J.; Abad, A. Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper based oxygen carriers: Fate of sulfur. *Int. J. Greenhouse Gas Control*. 2010. **4**: 762-770.
21. Adánez, J.; Gayán, P.; Celaya, J.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Abad, A. Chemical-looping combustion in a 10 kW prototype using a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier: effect of operating conditions on methane combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. **45**: 6075-6080.
22. de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Celaya, J.; Palacios, J. M.; Adánez, J. Operation of a 10 kW_{th} chemical-looping combustor during 200 h with a CuO-Al₂O₃ oxygen carrier. *Fuel*. 2007. **86**: 1036-1045.