

Estudio de Adsorbentes para la  
Captura de CO<sub>2</sub> en Postcombustión.  
Contribución del CIEMAT al  
Módulo 4 del Proyecto CENITCO2

E. Ruiz

M. Maroño

J. M<sup>a</sup>. Sánchez-Hervás



Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesauro del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Catálogo general de publicaciones oficiales  
<http://www.060.es>

**Depósito Legal:** M -14226-1995

**ISSN:** 1135 - 9420

**NIPO:** 471-10-051-9

Editorial CIEMAT

## CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S09

CAPTURE; COMBUSTION; ADSORBENTS; DESULFURIZATION; SPAIN; SAMPLING;  
ZEOLITES

## **Estudio de Adsorbentes para la Captura de CO<sub>2</sub> en Postcombustión. Contribución del CIEMAT al Módulo 4 del Proyecto CENITCO2**

Ruiz, E.; Maroño, M.; Sánchez-Hervás J. M<sup>a</sup>.

55 pp. 27 fig. 33 ref. 13 tablas

### **Resumen:**

El principal objetivo del CIEMAT en el proyecto CENIT-CO<sub>2</sub> ha sido el desarrollo del proceso de captura de CO<sub>2</sub> por adsorción física en gases de combustión.

En la primera fase se llevaron a cabo estudios de preselección de adsorbentes, a escala de laboratorio, utilizando composiciones de gas simplificadas. Posteriormente, se realizaron estudios en planta piloto utilizando configuraciones apropiadas de adsorbentes promisorios en condiciones realistas. Se ha estudiado la capacidad cíclica de adsorción de CO<sub>2</sub> de distintos adsorbentes. Finalmente, para el adsorbente seleccionado como más prometedor, se ha evaluado la eficacia y selectividad cíclica de adsorción de CO<sub>2</sub> en presencia de otros componentes gaseosos (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO) del gas de combustión, así como su comportamiento a lo largo de múltiples ciclos de adsorción-desorción en presencia de gas de combustión simulado.

Ninguno de los adsorbentes estudiados, aún siendo prometedores, ya que todos ellos presentan una eficacia de captura superior al 90 %, parece susceptible de aplicación directa a la captura de CO<sub>2</sub> por adsorción física en condiciones representativas de los gases residuales a la salida de la torre de desulfuración de centrales convencionales de combustión de carbón pulverizado. Como alternativa se propone el desarrollo de adsorbentes sólidos regenerables híbridos (adsorción física-química) o la aplicación a la captura de CO<sub>2</sub> de nuevas tecnologías en desarrollo tales como la promoción electroquímica.

## **Study of Adsorbents for the Capture of CO<sub>2</sub> in Post-combustion. Contribution of CIEMAT to Module 4 of the CENITCO2 Project**

Ruiz, E.; Maroño, M.; Sánchez-Hervás J. M<sup>a</sup>.

55 pp. 27 fig. 33 ref. 13 tablas

### **Abstract:**

The main goal of CIEMAT within the CENIT-CO<sub>2</sub> project has been the development of a process for CO<sub>2</sub> capture from combustion flue gases by physical adsorption. In the first stage, screening studies to select promising adsorbents were carried out at laboratory scale, using simplified gas compositions. After that, pilot plant studies were performed using appropriate configurations of promising adsorbents under realistic conditions. CO<sub>2</sub> adsorption cyclic capacity of different adsorbents has been studied. Lastly, for the adsorbent selected as most promising, its cyclic efficiency and selectivity for CO<sub>2</sub> adsorption in the presence of other gaseous components (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO) of the combustion gas has been determined, as well as its performance along multiple sorption-desorption cycles in the presence of simulated combustion gas.

None of the studied adsorbents, though being promising since they all have a capture efficiency of about 90%, seem to be susceptible of direct application to CO<sub>2</sub> capture by physical adsorption under conditions representative of gases exiting the desulphurisation tower of conventional pulverized coal combustion plants. As an alternative, the development of hybrid and regenerable solid sorbents (physical-chemical adsorption) is proposed or the application of new technologies under development such as the electrochemical promotion in capturing CO<sub>2</sub>.



## INDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>INSTALACIONES EXPERIMENTALES</b> .....	<b>8</b>
<b>3.1</b>	<b>Unidad de reacción de laboratorio</b> .....	<b>8</b>
<b>3.2</b>	<b>Planta piloto de tratamiento de gases a alta temperatura y presión atmosférica</b> .....	<b>9</b>
3.2.1	Centrales de suministro de gases .....	10
3.2.2	Unidad de mezcla de gases .....	12
3.2.3	Planta de proceso .....	13
3.2.4	Sistema de control y adquisición de datos .....	16
<b>3.3</b>	<b>Sistema de muestreo y análisis de gases</b> .....	<b>21</b>
3.3.1	Sistema de muestreo .....	21
3.3.2	Sistema de análisis de gases .....	22
<b>4</b>	<b>ESTUDIOS A ESCALA DE LABORATORIO</b> .....	<b>25</b>
<b>4.1</b>	<b>Adsorbentes estudiados</b> .....	<b>25</b>
<b>4.2</b>	<b>Procedimiento experimental</b> .....	<b>25</b>
<b>4.3</b>	<b>Análisis, discusión y conclusiones</b> .....	<b>26</b>
4.3.1	Comparación de la capacidad de adsorción .....	27
4.3.2	Comparación del comportamiento durante la desorción .....	29
4.3.3	Error experimental. Comparación del blanco .....	30
<b>5</b>	<b>ESTUDIOS A ESCALA DE PLANTA PILOTO</b> .....	<b>34</b>
<b>5.1</b>	<b>Adsorbentes estudiados</b> .....	<b>34</b>
<b>5.2</b>	<b>Procedimiento experimental</b> .....	<b>34</b>
<b>5.3</b>	<b>Análisis, discusión y conclusiones</b> .....	<b>36</b>
<b>6</b>	<b>ANÁLISIS GLOBAL. EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS Y FUTUROS DESARROLLOS</b> .....	<b>50</b>
<b>6.1</b>	<b>Evaluación de alternativas</b> .....	<b>50</b>
<b>6.2</b>	<b>Futuros desarrollos</b> .....	<b>51</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>54</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición del gas residual de combustión en lecho fluidizado (simulado).....	11
Tabla 2. Características de los gases sintéticos. ....	11
Tabla 3. Intervalo de caudal de los controladores de flujo másico.....	13
Tabla 4. Configuración del sistema de análisis por cromatografía gaseosa .....	23
Tabla 5. Condiciones experimentales de desgasificación de los adsorbentes .....	25
Tabla 6. Adsorbentes y condiciones de operación en ensayos de captura de CO <sub>2</sub> .....	34
Tabla 7. Resultados experimentales. Alúmina activada.....	37
Tabla 8. Resultados experimentales. Carbón activo.....	37
Tabla 9. Resultados experimentales. Zeolita - Gas seco.....	37
Tabla 10. Resultados experimentales. Zeolita - Gas húmedo.....	38
Tabla 11. Resultados experimentales. Zeolita – En presencia de O <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O .....	38
Tabla 12. Resultados experimentales. Zeolita – Gas completo .....	39
Tabla 13. Resultados experimentales. Zeolita (ensayo multiciclo) – Gas completo.....	39

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del proceso de separación por medio de métodos de Adsorción Física.....	2
Figura 2. Unidad de reacción de laboratorio.....	8
Figura 3. Sistema de control y adquisición de datos. ....	9
Figura 4. Diagrama de proceso de la planta de tratamiento de gases a alta temperatura y presión atmosférica. ....	10
Figura 5. Centrales automáticas de gases.....	12
Figura 6. Central manual de gases.....	12
Figura 7. Unidad de mezcla de gases. ....	13
Figura 8. Instalación de tratamiento de gases a alta temperatura y presión atmosférica. ....	14
Figura 9. Software de adquisición de datos y control (diagrama de proceso).....	18
Figura 10. Diagrama de proceso de la planta de tratamiento de adaptada al proceso de adsorción de CO <sub>2</sub> en gases de combustión.....	19
Figura 11. Armario de control existente. ....	21
Figura 12. Sistema de análisis de gases.....	22
Figura 13. Comparación de la capacidad de adsorción a 25°C de los diferentes adsorbentes estudiados .....	28
Figura 14. Comparación de la capacidad de adsorción a 46°C de los diferentes adsorbentes estudiados .....	28
Figura 15. Capacidad de adsorción de los diferentes adsorbentes estudiados.....	29
Figura 16. Comparación de la desorción de CO <sub>2</sub> a 25°C de los diferentes adsorbentes estudiados.....	30
Figura 17. Comparación de la desorción de CO <sub>2</sub> a 46°C de los diferentes adsorbentes estudiados.....	30
Figura 18. Comparación de los ciclos de desorción de CO <sub>2</sub> a distintas temperaturas del blanco de adsorción frente al adsorbente Maxsorb2000 .....	31
Figura 19. Curvas de ruptura. Alúmina activada.....	40
Figura 20. Curvas de ruptura. Carbón activo.....	40
Figura 21. Curvas de ruptura. Zeolita – Gas seco (15 % CO <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> ). ....	41
Figura 22. Curvas de ruptura. Zeolita – Gas húmedo (15 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O en N <sub>2</sub> ). ....	41
Figura 23. Curvas de ruptura. Zeolita – En presencia de O <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O (12,1 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O, 5,39 % O <sub>2</sub> , 174 ppm SO <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> ). ....	42
Figura 24. Curvas de ruptura. Zeolita – Gas completo (12,1 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O, 5,39 % O <sub>2</sub> , 174 ppm SO <sub>2</sub> , 495 ppm NO en N <sub>2</sub> ). ....	42
Figura 25. Curvas de ruptura. Zeolita – Gas completo (Ensayo multiciclo) (12,1 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O, 5,39 % O <sub>2</sub> , 174 ppm SO <sub>2</sub> , 495 ppm NO en N <sub>2</sub> ). ....	43
Figura 26. Comparativa curvas de ruptura de los distintos adsorbentes (Gas seco). ....	43
Figura 27. Comparativa curvas de ruptura de zeolita fresca (distinta composición de gas).....	44

# 1 INTRODUCCIÓN

Las actuaciones que en estos momentos se están desarrollando para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, procedentes de la generación de energía utilizando carbón, se centran o en los procesos de generación de las mismas (combustión/gasificación) o sobre los gases procedentes de los proceso de generación (captura). Tales actividades se pueden dividir en cuatro grandes grupos:

- 1 Aumento de la eficacia de utilización del carbón.
- 2 Utilización de mezclas de combustibles biomásicos y carbón: Co-combustión.
- 3 Nuevas tecnologías para concentración del CO<sub>2</sub> en gases residuales.
- 4 Captura del CO<sub>2</sub>.

Las actividades llevadas a cabo en este proyecto se engloban dentro de este último punto, en concreto en el estudio y desarrollo de la tecnología de adsorción para la captura de CO<sub>2</sub>. Los procesos de adsorción de gases son utilizados industrialmente en la purificación de corrientes de gases como por ejemplo en la eliminación de ciertas sustancias y olores del aire, la separación de óxidos de azufre en gases de combustión y la separación de CO<sub>2</sub> del gas natural.

La adsorción de CO<sub>2</sub> es el proceso por el cual la molécula gaseosa de CO<sub>2</sub> es capturada, fijada y acumulada en la superficie de otra sustancia, normalmente sólida.

Por lo tanto, el proceso de adsorción tiene lugar en la superficie de un adsorbente sólido, a diferencia de la absorción, donde el proceso sucede en todo el volumen del absorbente líquido o sólido.

En función del enlace establecido entre la superficie del adsorbente y la molécula de CO<sub>2</sub> se distingue entre adsorción física y adsorción química.

En la adsorción física se establece un enlace débil del tipo de fuerzas de Van der Waals, mientras que en la adsorción química se produce una reestructuración electrónica formándose enlaces iónicos, enlaces covalentes o un enlace intermedio entre ambos tipos.

En general, los procesos de adsorción física se producen a baja temperatura, con baja energía de activación y en múltiples capas superficiales, mientras que la adsorción química requiere temperaturas elevadas, alta energía de activación y se produce en una única capa.

No obstante, a pesar de que las diferencias entre adsorción física y adsorción química

están claras desde un punto de vista teórico, en la práctica su distinción es más compleja.

La característica principal de los sólidos empleados en los procesos de adsorción es el gran desarrollo de la porosidad. En los materiales porosos, debido al solapamiento de los campos de fuerza de las paredes de los poros, existe un incremento del potencial de adsorción (Everett, 1988). Este fenómeno se acentúa a medida que las paredes de los poros se aproximan. Cuando la adsorción tiene lugar en sólidos microporosos (tamaño de poro menor de 2nm), el potencial de adsorción aumenta, dando lugar a una mayor atracción entre la molécula adsorbida y la superficie del sólido por la mayor interacción adsorbato-adsorbente (Sing, 1985). Este potencial de adsorción en los microporos resulta tan efectivo que permite la adsorción incluso de gases supercríticos.

El proceso de captura de dióxido de carbono mediante métodos de adsorción física se podría esquematizar como se muestra en la Figura 1, en la que aparece una primera etapa de separación del CO<sub>2</sub> y, posteriormente, una etapa de regeneración donde el CO<sub>2</sub> se concentra. Los dispositivos disponibles comercialmente basados en procesos de adsorción física, operan en ciclos de adsorción-regeneración. En la etapa de adsorción, el gas a tratar pasaría a través del adsorbente donde el CO<sub>2</sub> quedaría retenido, idealmente de forma selectiva. Una vez que el lecho de adsorbente alcanzase la saturación de CO<sub>2</sub>, el gas a tratar sería cambiado a otro lecho de adsorción mientras que el saturado sería regenerado.

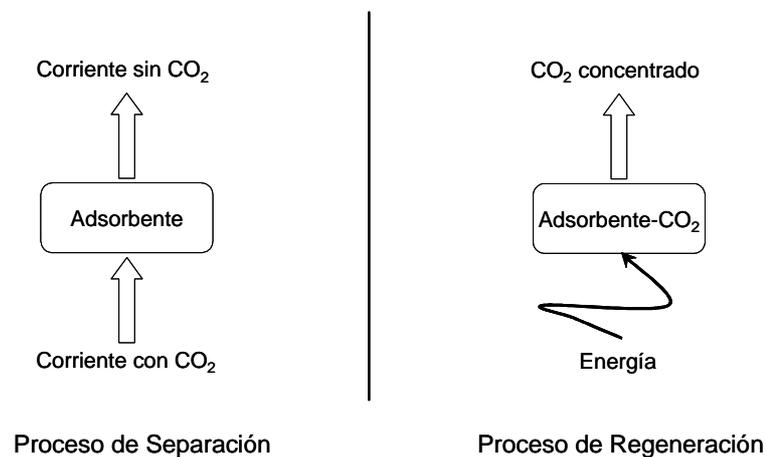


Figura 1. Esquema del proceso de separación por medio de métodos de Adsorción Física.

La separación del gas capturado y el adsorbente constituye una etapa clave del proceso de adsorción. Existen varios métodos para realizar el proceso de adsorción-desorción:

### *Temperature Swing Adsorption (TSA)*

Este proceso se basa en que la adsorción y desorción del gas se produce a temperaturas diferentes.

La corriente de gases a purificar se hace circular por una torre que contiene un lecho de material adsorbente, produciéndose la captura de la especie gaseosa a separar a temperatura constante. Cuando el adsorbente ha agotado su capacidad de captura, la corriente de gases se dirige a una segunda torre, igual que la anterior pero con adsorbente “fresco”. En la primera torre se eleva la temperatura y se realiza una purga con gas inerte para producir la desorción y descarga del gas capturado. Posteriormente el lecho adsorbente regenerado se enfría para devolverlo a las condiciones adecuadas de adsorción.

El calentamiento y enfriamiento del lecho de adsorbente no puede realizarse muy rápidamente por lo que el proceso dura varias horas. Además, para que este tiempo no sea muy dilatado, se necesitan grandes volúmenes de adsorbente, que repercuten en la necesidad de equipamiento de gran tamaño. También debe tenerse en cuenta que, para poder trabajar de forma continua, el tiempo que tarda en saturarse el lecho de la segunda torre (adsorción) debe ser igual o mayor que el tiempo necesario para regenerar y enfriar el lecho de la primera torre (desorción). Otro aspecto a tener en cuenta es que los ciclos térmicos a los que se somete el material adsorbente provocan la degradación del mismo. La presión a la que se realizan los procesos suele ser la presión atmosférica.

### *Pressure Swing Adsorption (PSA)*

Este proceso se basa en que la adsorción y desorción del gas se produce a diferentes presiones.

Una presión elevada favorece la captura del gas por parte del lecho adsorbente. Al igual que en el proceso basado en temperatura, la operación en continuo requiere disponer de al menos dos torres. En una de ellas se produce la captura del gas a alta presión, mientras que en la otra el lecho adsorbente se regenera mediante una descompresión y purga a contracorriente con gas inerte. Cuando se requiere presión de vacío para la regeneración se habla de “Vacuum Swing Adsorption (VSA)”.

La utilización de sólidos adsorbentes regenerables podría ser una alternativa potencialmente válida para la captura de CO<sub>2</sub> en los gases de combustión de centrales térmicas frente a los líquidos absorbentes, aunque para ello es necesario que el proceso de separación resulte económico, hecho que pasa por emplear un material adsorbente de CO<sub>2</sub>

altamente eficiente.

Es necesario que el sólido adsorbente tenga una elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, superior a unos 90 mg/g de adsorbente, alta selectividad hacia dicho componente en la mezcla gaseosa y que la diferencia de temperaturas entre el proceso de adsorción y desorción de CO<sub>2</sub> sea lo más pequeña posible (Chang et al., 2003). Además, puesto que la temperatura de salida de los gases de escape se encuentra en torno a los 120-150°C, sería conveniente que el material adsorbente pudiera operar a temperaturas relativamente altas para evitar las etapas de enfriamiento y la condensación de compuestos corrosivos.

En las dos últimas décadas se han investigado numerosos tipos de materiales adsorbentes tales como carbones activos, arcillas pilareadas, óxidos metálicos, zeolitas, etc. Los materiales del tipo zeolitas o carbones activos son capaces de adsorber físicamente una importante cantidad de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente. Sin embargo, esta capacidad disminuye rápidamente al incrementar la temperatura, encontrándose además que la selectividad frente al CO<sub>2</sub> suele reducirse considerablemente en presencia de agua u otros gases tales como N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc. Teniendo en cuenta que en estos materiales la adsorción se produce de forma física, tanto en el interior como en el exterior de los poros, los factores de separación (relación CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, etc.) encontrados suelen ser bastante bajos (Van der Vaart et al., 2000; Siritwande et al., 2001). Con objeto de poder trabajar a temperaturas superiores, obteniendo mayores valores de selectividad en la separación, se ha estudiado el proceso de adsorción química sobre materiales del tipo MgO, hidrotalcitas, etc. Estos materiales presentan una alta selectividad hacia el CO<sub>2</sub> aunque necesitan operar a elevadas temperaturas. En estas condiciones, las capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> suelen ser relativamente bajas (Anand et al., 1995; Ding y Alpay, 2000).

A pesar de la mejora en el consumo energético, el proceso de adsorción aún no está considerado como una tecnología atractiva para la separación de CO<sub>2</sub> de una corriente gaseosa a gran escala debido principalmente a que la capacidad y la selectividad hacia el CO<sub>2</sub> que presentan los adsorbentes actuales son bajas. Sin embargo, puede ser atractiva en combinación con otra tecnología de captura (Thambimuthu, 2002). Un ejemplo es el estudio realizado sobre la captura de CO<sub>2</sub> presente en las corrientes producidas por una central térmica en el que el sistema PSA se combina con una separación por etapa de enfriamiento (“super cold separator”) (Takamura et al., 1999).

Los procesos de adsorción de CO<sub>2</sub> no son eficaces todavía debido, tanto a la baja

selectividad, como a la baja capacidad de adsorción de los materiales disponibles actualmente, pero pueden tener futuro como proceso complementario a la absorción química.

Gran parte del esfuerzo de investigación en el campo de la adsorción de CO<sub>2</sub> debe orientarse al desarrollo de nuevos materiales con mejores capacidades y cinéticas de adsorción en las condiciones a las que se encuentra el CO<sub>2</sub> en los gases de combustión de centrales térmicas.

El diseño de un proceso industrial basado en el proceso de adsorción física podría ser viable. Aunque para mejorar la competitividad del proceso de adsorción física en la captura del dióxido de carbono, es necesario el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes que presenten un mayor desarrollo de la porosidad para que se puedan lograr mayores capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub>.

En conclusión, existen en la actualidad muy escasas referencias a la aplicación de tecnologías de adsorción química a la captura del CO<sub>2</sub> de los gases de combustión procedentes de centrales térmicas convencionales, además las experiencias desarrolladas se han realizado a una escala muy inferior a la que podría resultar necesaria.

## 2 OBJETIVOS

La participación del CIEMAT en el proyecto CENIT-CO<sub>2</sub> ha tenido por objetivo el estudio a escala de planta piloto de tecnologías de adsorción del CO<sub>2</sub> contenido en los gases de combustión mediante aquellos adsorbentes que se considerasen como los más prometedores de entre aquellos desarrollados por otros miembros del módulo 4, Universidad de Alicante, Universidad Complutense, Universidad Rey Juan Carlos, e Instituto Jaime Almera. Para lograr dicho objetivo se propuso la realización de estudios comparativos con gases sintéticos de los adsorbentes desarrollados para captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión con los objetivos específicos de:

- Desarrollar y validar alternativas tecnológicas al lavado por vía húmeda de los gases de combustión.
- Optimizar la eficiencia de captura, por aplicación de tecnologías innovadoras, con una reducción simultánea de los costes.
- Evaluar dichas tecnologías a una escala que permita extrapolar resultados.
- Evaluar dichas tecnologías en condiciones realistas, similares a las esperadas en una instalación de tamaño industrial.
- Definir equipos compactos para captura de CO<sub>2</sub>.
- Definir los requisitos necesarios de limpieza previa de los gases de combustión que permitan cumplir con la tolerancia de los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> estudiados.
- Transferir el conocimiento adquirido en tecnología, herramientas y procesos a las compañías de generación energética, especialmente a partir del carbón.

Para acometer estos objetivos la participación del CIEMAT en el proyecto ha constado de las siguientes tareas:

- A. Seguimiento del desarrollo de adsorbentes.
- B. Modificación y acondicionamiento de instalaciones experimentales. El objetivo de esta tarea fue preparar y adaptar las instalaciones de Limpieza y Tratamiento de Gases existentes en la Unidad de Valorización Energética de Combustibles y Residuos para la realización de experiencias de durabilidad de los adsorbentes de captura de CO<sub>2</sub> desarrollados.

- C. Estudios en planta piloto de adsorbentes y/o catalizadores. Los objetivos de esta tarea han sido: la verificación del correcto escalado del proceso de fabricación del adsorbente, contrastar los resultados de planta piloto con los previamente obtenidos a escala de laboratorio y la obtención de datos de capacidad de captura a escala piloto en condiciones realistas, que permitan determinar la tolerancia de los adsorbentes a los componentes gaseosos típicamente presentes en un gas de combustión (en especial H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>) que pueden afectar a la eficacia de captura y a la durabilidad del adsorbente. A resultas de estos estudios se seleccionó un material de entre los disponibles para llevar a cabo el posterior estudio de durabilidad.
- D. Análisis global. Evaluación de alternativas y futuros desarrollos. El objetivo de esta tarea es la evaluación de la viabilidad técnica de los adsorbentes estudiados, como base para futuros desarrollos de la tecnología de adsorción física aplicada a la captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión.

En el Proyecto CENIT CO<sub>2</sub> se ha estado trabajando en el estudio de nuevos materiales adsorbentes. En concreto se han estudiado:

- Materiales a alta temperatura: hidrotalcitas y alúminas.
- Zeolitas sintetizadas a partir de cenizas volantes.
- Materiales mesoporosos funcionalizados.
- Carbones activos.

### 3 INSTALACIONES EXPERIMENTALES

#### 3.1 Unidad de reacción de laboratorio

Los ensayos de captura de CO<sub>2</sub> se han realizado en una unidad de reacción de laboratorio automática y computerizada, de nombre comercial *Microactivity Unit*. En la figura se muestra una fotografía de la instalación. El caudal máximo de gas de operación es de 4500 mlN/min. La temperatura máxima de operación del reactor es de 650 °C y la presión máxima es de 20-30 bar. Se pueden añadir agua u otros componentes gaseosos previa vaporización de agua o disoluciones acuosas, suministradas al sistema por una bomba dosificadora.



Figura 2. Unidad de reacción de laboratorio.

Tal como se aprecia en la Figura 2, está construida en una estructura única que contiene la unidad electrónica, el sistema de control y los controladores de flujo másico. El reactor y el conjunto de válvulas, tubing, etc. se alojan en el interior de una caja termostatazada. En el sistema experimental se distinguen los elementos siguientes:

- Sistema de alimentación de gas, formado por tres controladores de flujo másico (MFC), que permiten producir la mezcla de gas con la composición y el caudal deseados.
- Sistema de alimentación de líquidos, el cual consiste en una bomba de pistón marca Gilson, modelo 307, que permite simular la concentración de vapor del gas.
- Sistema de precalentamiento de reactivos, conformado por dos circuitos independientes de gas arrollados en espiral, para vaporización de agua y precalentamiento de vapor, y precalentamiento del gas respectivamente. La mezcla de gas seca y el vapor se calientan hasta una temperatura máxima de 190°C, mezclándose a continuación ambas corrientes para producir el gas húmedo, antes de entrar al reactor.

- Reactor de lecho fijo: Se trata de un reactor tubular de acero inoxidable 316 fabricado por Autoclave Engineers. Tiene un diámetro interno de 9,2 mm, y una longitud de 300mm. El adsorbente se soporta en una placa porosa de 20 micras. El reactor se aloja en un horno fabricado en inox. 304, que permite calentar el gas hasta 750°C, aunque en estas investigaciones la máxima temperatura a estudiar es 80°C. La temperatura de gas en el interior del reactor se mide con un termopar tipo K de 1.5 mm de diámetro.
- Sistema de acondicionamiento del gas de salida: Para eliminar los condensados, el gas de salida del reactor pasa por un condensador tipo Peltier. Incorpora una válvula micrométrica y un sensor de nivel de tipo capacitivo. La presión del sistema se mide mediante un transductor controla por medio de una válvula de micro actuación.
- Unidad de control y adquisición de datos: La unidad de ensayos dispone de control local y remoto en línea, basado en comunicaciones digitales RS485 y utilizando el programa informático de control de procesos denominado ADKIR. En la Figura 3 se puede observar la pantalla de dicho sistema

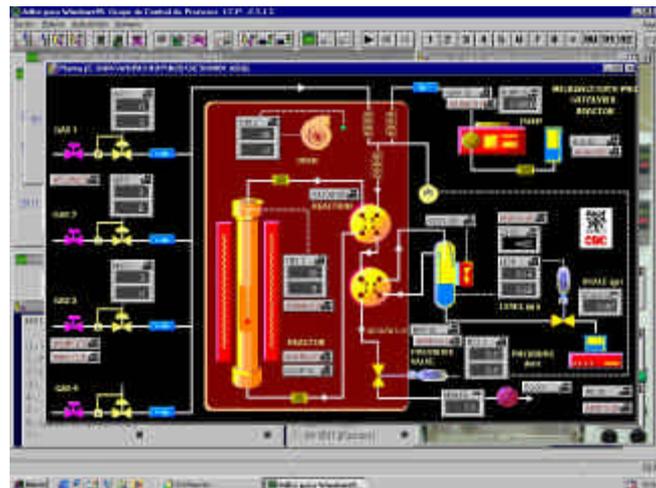


Figura 3. Sistema de control y adquisición de datos.

### 3.2 Planta piloto de tratamiento de gases a alta temperatura y presión atmosférica

La planta piloto de tratamiento de gases a alta temperatura y presión atmosférica del CIEMAT permite utilizar gases residuales de combustión tanto sintéticos como reales. En esta instalación se han llevado a cabo, entre otros, estudios de descomposición catalítica de  $N_2O$ , y de reducción catalítica selectiva de  $N_2O$  y  $NO$  mediante hidrocarburos, operando en continuo durante más de 2000 horas.

El caudal máximo de gases a tratar es de 20 Nm<sup>3</sup>/h y la temperatura máxima de operación es de 550 ° C, a presión atmosférica o ligeramente superior. El diagrama de proceso de dicha instalación se representa en la Figura 2.

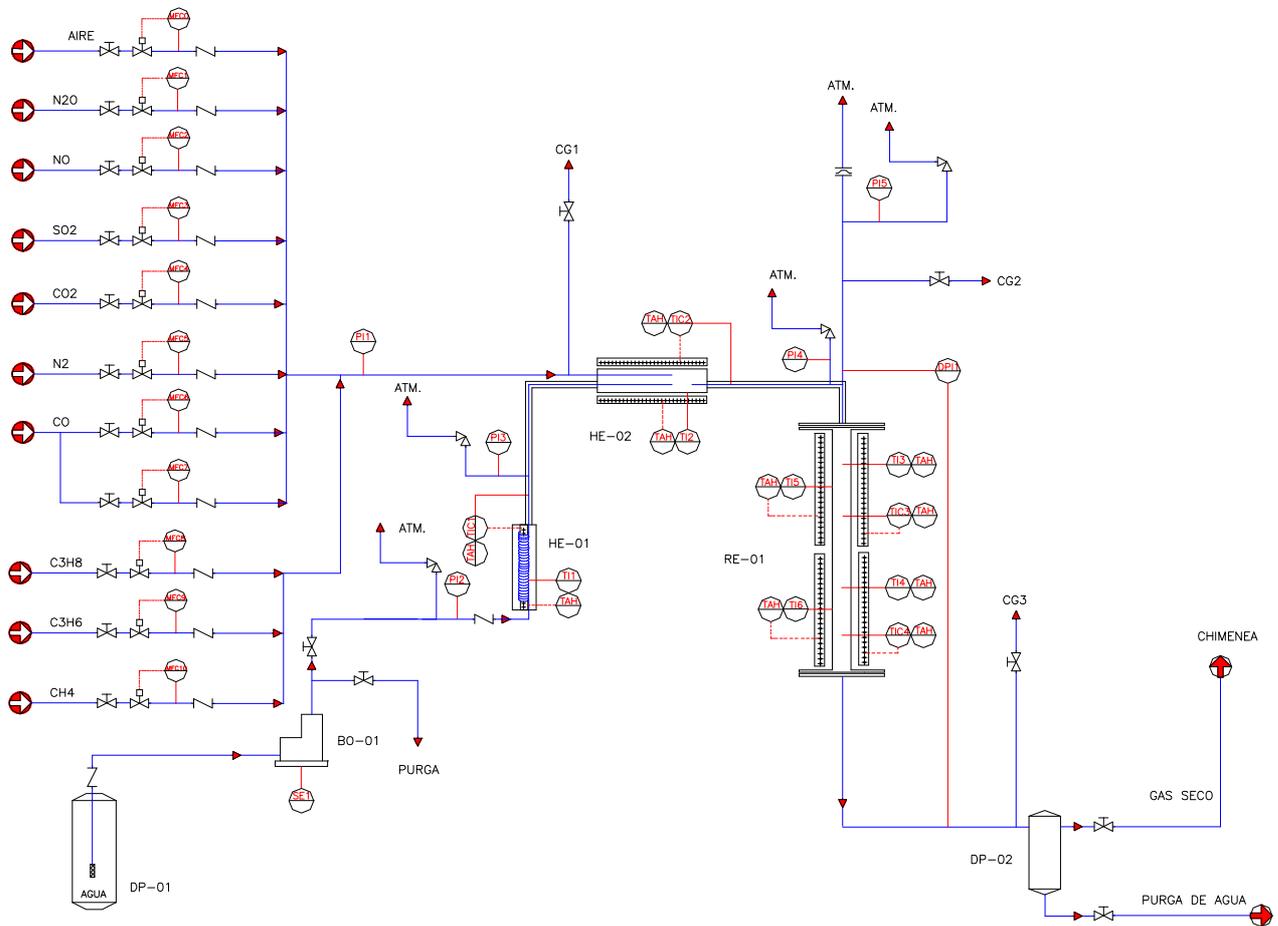


Figura 4. Diagrama de proceso de la planta de tratamiento de gases a alta temperatura y presión atmosférica.

Esta instalación se compone de las siguientes unidades: (1) centrales de suministro de gases, (2) unidad de mezcla de gases, (3) planta de proceso y (4) sistema de control y adquisición de datos. A continuación se procederá a una descripción más detallada de cada una de ellas.

### 3.2.1 Centrales de suministro de gases

El estudio de los diferentes sistemas de tratamiento de gases, se lleva a cabo utilizando una mezcla de gases sintéticos, cuya composición es similar a la de los gases residuales de los procesos de combustión. Como composición estándar para dimensionar la instalación se consideró la que se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición del gas residual de combustión en lecho fluidizado (simulado).

Componente	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	CO	Hidrocarburo (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /CH <sub>4</sub> )
% Volumen	78.88	6	0.05	0.05	6	10	0.016	0.001–0.1	0.05– 0.15

Atendiendo a esta composición, al intervalo de caudales de operación de la planta de proceso y a la duración estimada para los ensayos de larga duración (500 horas de operación en continuo), y teniendo en cuenta consideraciones de economía en el consumo, se configuraron las diferentes centrales de suministro de gases.

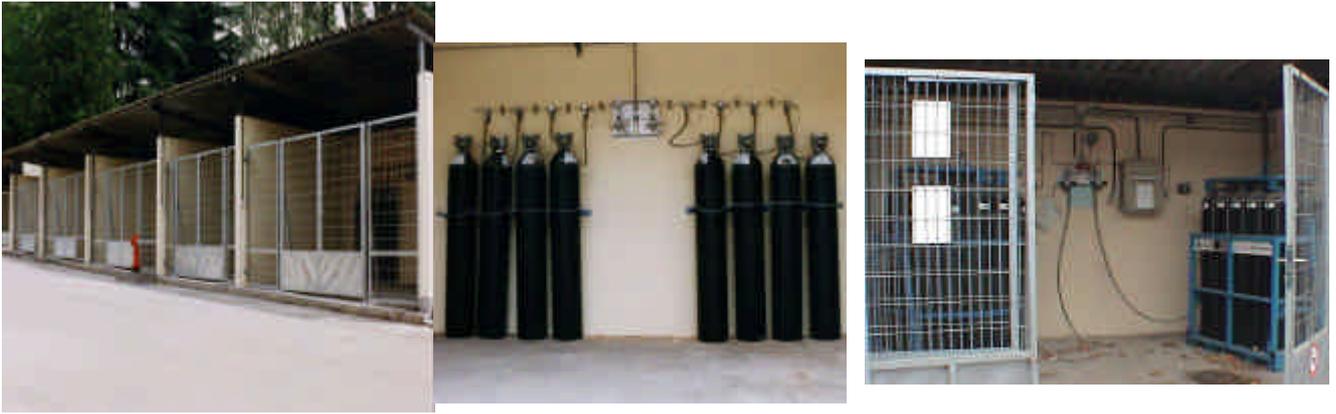
Tabla 2. Características de los gases sintéticos.

Gas sintético	Composición (% v/v)	Presión de suministro (bar)
N <sub>2</sub>	Calidad industrial, 99.5 % N <sub>2</sub> (pureza N25)	200
SO <sub>2</sub>	99.9 % SO <sub>2</sub> (pureza N30)	1.7
N <sub>2</sub> O	99.5 % N <sub>2</sub> O (pureza N25)	44
NO	99 % NO (pureza N20)	40
CO <sub>2</sub>	Calidad industrial 99 % CO <sub>2</sub> (pureza N20)	49.5
Aire	Calidad industrial, 99 % Aire (pureza N20)	200
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Calidad industrial, 99,5 % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (pureza N25)	6,5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Calidad industrial, 99,4 % C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (pureza N24)	8
CH <sub>4</sub>	Calidad industrial, 99,5 % CH <sub>4</sub> (pureza N25)	175

Cada componente de la mezcla gaseosa simulada se suministra puro a excepción del oxígeno que se alimentará en forma de aire. Las características de los gases sintéticos seleccionados son las recogidas en la Tabla 2.

Los gases de mayor consumo en el proceso, nitrógeno, aire y dióxido de carbono, se suministran por centrales automáticas (Figura 5) dotadas de dos ramas de botellas B50 conectadas en serie. Cada central trabaja automáticamente generando una alarma y cambiando alternativamente entre las dos líneas de suministro cuando la presión residual es de 10 bares, permitiendo de este modo la operación en continuo.

Así mismo, se dispone de siete centrales manuales (Figura 6) para el suministro de dióxido de azufre, óxido nitroso, óxido nítrico, propano, propeno, metano y monóxido de carbono. Cada una de estas centrales opera de forma manual, existiendo una sola línea de suministro con una única botella B50, ya que en este caso el consumo por ensayo es menor.



*Figura 5. Centrales automáticas de gases.*



*Figura 6. Central manual de gases.*

### 3.2.2 Unidad de mezcla de gases

La unidad de mezcla de gases se compone de once controladores de flujo másico que permiten variar el caudal de cada gas al necesario para ajustar la composición y el caudal de la mezcla gaseosa a los valores deseados para cada ensayo, así como, la introducción del hidrocarburo/agente reductor apropiado en caso de ser necesario. En la tabla 3 se muestra el intervalo de caudal que permite alimentar cada controlador de flujo másico.

La unidad de mezcla de gases incluye filtro de partículas, válvulas de corte y antirretorno en cada línea de gas, además de un mezclador-distribuidor de gases. En la Figura 7, se muestra una fotografía de la unidad de mezcla de gases.

Tabla 3. Intervalo de caudal de los controladores de flujo másico

Componente	Intervalo de caudal MFC (lN/min)
N <sub>2</sub>	4 – 200
SO <sub>2</sub>	1 - 50 (*)
N <sub>2</sub> O	4 – 200 (*)
NO	4 – 200 (*)
Aire	2 – 100
CO <sub>2</sub>	0,7 – 36
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4 – 200 (*)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	10 – 500 (*)
CH <sub>4</sub>	10 – 500 (*)
CO	0,6 – 30 (*)
CO	30 – 1500 (*)

(\*) cc/min



Figura 7. Unidad de mezcla de gases.

### 3.2.3 Planta de proceso

Como se observa en el diagrama de proceso de la Figura 8, una bomba de desplazamiento positivo (BO-01) se usa para alimentar el agua correspondiente a la humedad final de la mezcla gaseosa simulada desde el depósito de almacenamiento (DP-01). La mezcla gaseosa seca se precalienta desde el ambiente a la temperatura de proceso (300 - 550 ° C) en el horno eléctrico (HE-02). El agua alimentada al proceso, se vaporiza en el horno (HE-01) y el vapor de agua producido, se añade a la mezcla gaseosa en el precalentador. La mezcla gaseosa húmeda resultante a la temperatura de proceso, se envía directamente al reactor catalítico (RE-01). El gas limpio que sale del reactor, se enfría con agua al pasar por una tubería encamisada, separándose la fracción líquida resultante en un depósito separador de

condensados (DP-02) y enviándose el gas seco a chimenea, previo paso por un lecho de carbón activo.

La planta de proceso, cuya fotografía se muestra en la Figura 8, está instalada en su totalidad en un rack portátil y próxima a un combustor en lecho fluidizado circulante de 5kW lo que permitiría, llegado el caso la realización de ensayos con gases reales de combustión.



*Figura 8. Instalación de tratamiento de gases a alta temperatura y presión atmosférica.*

A continuación se procederá a una descripción detallada de los principales equipos de proceso.

#### **a) Reactor**

El reactor ha sido diseñado para operar a velocidades lineales y espaciales de gas similares a las esperadas en plantas industriales, con unos valores apropiados de consumo de gases y de altura de lecho. El reactor es suficientemente versátil y permite el estudio de distintos catalizadores/adsorbentes, ya sea en forma de polvo, pellets, monolitos, etc., con diferentes fases activas y soportes. Las especificaciones de este equipo son:

Caudal máximo: 20 Nm<sup>3</sup>/h

Caudal de operación: 2 – 10 Nm<sup>3</sup>/h

Temperatura de operación: 300 – 550 ° C

Capacidad máxima: 1000 g de catalizador/adsorbente

Presión de operación: Atmosférica

Un horno eléctrico de dos zonas se utiliza para mantener el régimen térmico de la reacción. Este horno consiste en cinco collares calefactores eléctricos conectados en paralelo por cada zona calefactora dando lugar a una potencia total por cada zona del horno de aproximadamente 2,5 Kw.

El perfil de temperaturas en el interior del reactor se determina por medio de cuatro termopares tipo K situados a diferentes alturas de lecho.

Un transmisor electrónico de presión diferencial se usa para determinar la pérdida de carga a través del lecho catalítico.

A la entrada del reactor se han instalado un disco de ruptura y una válvula de alivio como dispositivos de seguridad en caso de producirse un atasco en el lecho.

#### **b) Precalentador**

Este equipo consiste en una mufla cilíndrica, en la cual la mezcla gaseosa seca y el vapor de agua son inyectados a través de dos conductos. La mezcla entre ambos tiene lugar en el interior de la mufla, obteniéndose una mezcla gaseosa húmeda a la temperatura de proceso (300 - 550°C). Este equipo generalmente opera a presión atmosférica, pero su presión máxima es de 10 bar. Un horno eléctrico de 3 kW permite el calentamiento de la mufla. A la salida del precalentador existe una válvula de alivio como dispositivo de seguridad. Las especificaciones principales de este equipo son:

Temperatura de entrada de gas: Ambiente

Temperatura de salida de gas: 300 – 550 ° C

Temperatura de entrada del vapor de agua: 200 ° C

Caudal de operación: 2 – 10 Nm<sup>3</sup>/h

Caudal máximo: 20 Nm<sup>3</sup>/h

Presión de operación: Atmosférica

Presión máxima: 10 bar

### **c) Bomba dosificadora de desplazamiento positivo**

Este equipo permite la alimentación del agua correspondiente a la contenida en la mezcla gaseosa simulada. Se trata de una bomba dosificadora tipo pistón - membrana, electromagnética y programable. El intervalo de caudal de agua vapor acorde a los correspondientes de operación de gas esta comprendido entre 1,66 y 8,33 lN/min. Esto supone un intervalo de caudal de agua líquida entre 0.08 y 0.4 l/h (0.8 l/h para el caudal máximo de gas de 20Nm<sup>3</sup>/h). Está provista de válvulas purga, antirretorno, alivio y pie, y de filtro aspiración. En la lista siguiente se recogen las principales especificaciones de este equipo:

Fluido: Agua.

Capacidad máxima: 1.58 l/h.

Presión máxima: 9.7 bar.

Intervalo de caudal: 0.07 cm<sup>3</sup>/h - 1.57 l/h.

### **d) Vaporizador**

Este equipo consiste en un cartucho calefactor eléctrico de 1 kW, alrededor del cual se encuentra arrollado a modo de serpentín un tubo de acero inoxidable de 1/8", en cuyo interior se calienta y vaporiza agua líquida. Este equipo opera a presión atmosférica. A la salida del vaporizador existe una válvula de alivio como dispositivo de seguridad. Las especificaciones técnicas de este equipo son:

Presión de operación: Atmosférica

Caudal de operación (agua líquida): 0,08 – 0.8 l/h

Temperatura de entrada (agua líquida): Ambiente

Temperatura de salida (vapor de agua): hasta 200 ° C

#### **3.2.4 Sistema de control y adquisición de datos**

El control de temperatura en cada uno de los elementos calefactores -precalentador, vaporizador y reactor- se realiza mediante controladores electrónicos de temperatura tipo PID. Éstos actúan modificando la potencia del horno en función de la temperatura del gas, mediante un relé proporcional de ángulo de fase de 4 - 20 mA. Cada controlador incluye también una alarma de alta de temperatura que corta el lazo de control y, por tanto, la calefacción cuando se sobrepasa el punto de consigna en un cierto valor. Cada elemento calefactor incluye un limitador/indicador (controlador electrónico) de la temperatura

superficial de pared del horno con el fin de interrumpir el calentamiento antes de que este valor exceda el máximo permitido según los materiales de construcción del equipo.

La pérdida de carga a través del lecho catalítico se mide mediante un transmisor electrónico de presión diferencial.

Un ordenador permite operar cada controlador de flujo másico, así como la bomba de desplazamiento positivo.

Los valores de caudal, temperatura y pérdida de carga son registrados durante el proceso. El protocolo de interconexión entre los elementos de control y medida y el ordenador se lleva a cabo mediante una interfase de comunicación digital RS-485. Este tipo de comunicación necesita un único cable para transmitir tanto las señales de control como las de adquisición de datos. En una línea RS-485 es posible conectar 32 transmisores y 32 receptores y cada elemento puede operar como transmisor o receptor en un momento dado. El sistema permite la operación de la planta desde un ordenador situado a 1200 m de distancia sin ruidos ni interferencias.

Se dispone de un software de control y adquisición de datos (ADKIR) basado en comunicación digital RS-485. Este software es muy versátil, permite al operador crear sus propios diagramas de proceso, con controladores gráficos en la pantalla del ordenador. Además, se pueden escoger los parámetros de control, así como puntos de consigna y valores de alarma, etc., desde el teclado del ordenador. Con este sistema es posible programar diferentes sesiones de trabajo como puesta en marcha y parada de la planta, ensayos en diferentes condiciones de operación, operaciones de pretratamiento para el acondicionamiento del catalizador, etc. También permite el encadenamiento de estas sesiones de forma que se pueden programar campañas de ensayos completas.

Los datos adquiridos, así como los parámetros de control, diagrama de proceso, etc., pueden ser mostrados gráficamente en la pantalla, grabados a un disco o enviados a impresora en cualquier momento durante el ensayo. Además, es posible crear gráficos personalizados con las variables de proceso y escala para representación deseados. Otra opción posible es la simulación por ordenador a posteriori del comportamiento de la planta durante los ensayos. El diagrama de proceso tal y como aparece en la pantalla del ordenador se muestra en la Figura 9. El programa permite la visualización gráfica y la evolución temporal de las variables de proceso, salidas de control, puntos de consigna, etc.

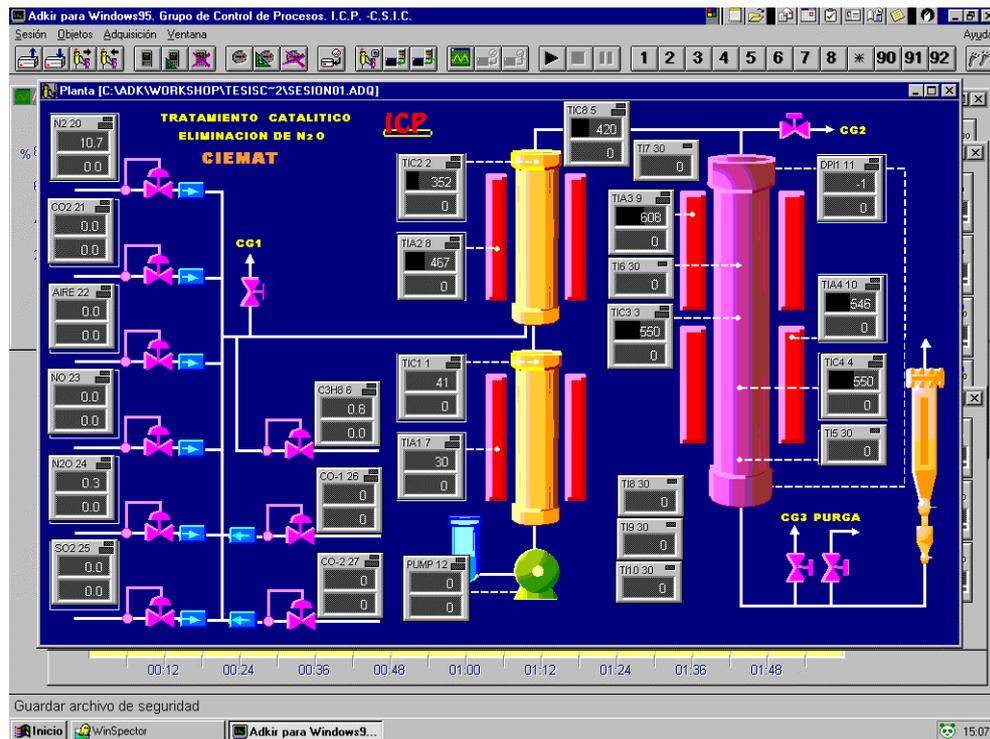


Figura 9. Software de adquisición de datos y control (diagrama de proceso).

Antes de iniciar los ensayos, se realizó la adaptación de planta piloto de tratamiento de gases al proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  en gases de combustión.

Para la adaptación de la planta piloto de tratamiento de gases existente al proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  en gases de combustión es necesario llevar a cabo una serie de modificaciones en la misma. En la Figura 10 se muestra un esquema del diagrama de proceso modificado para su adaptación al proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  en gases de combustión.

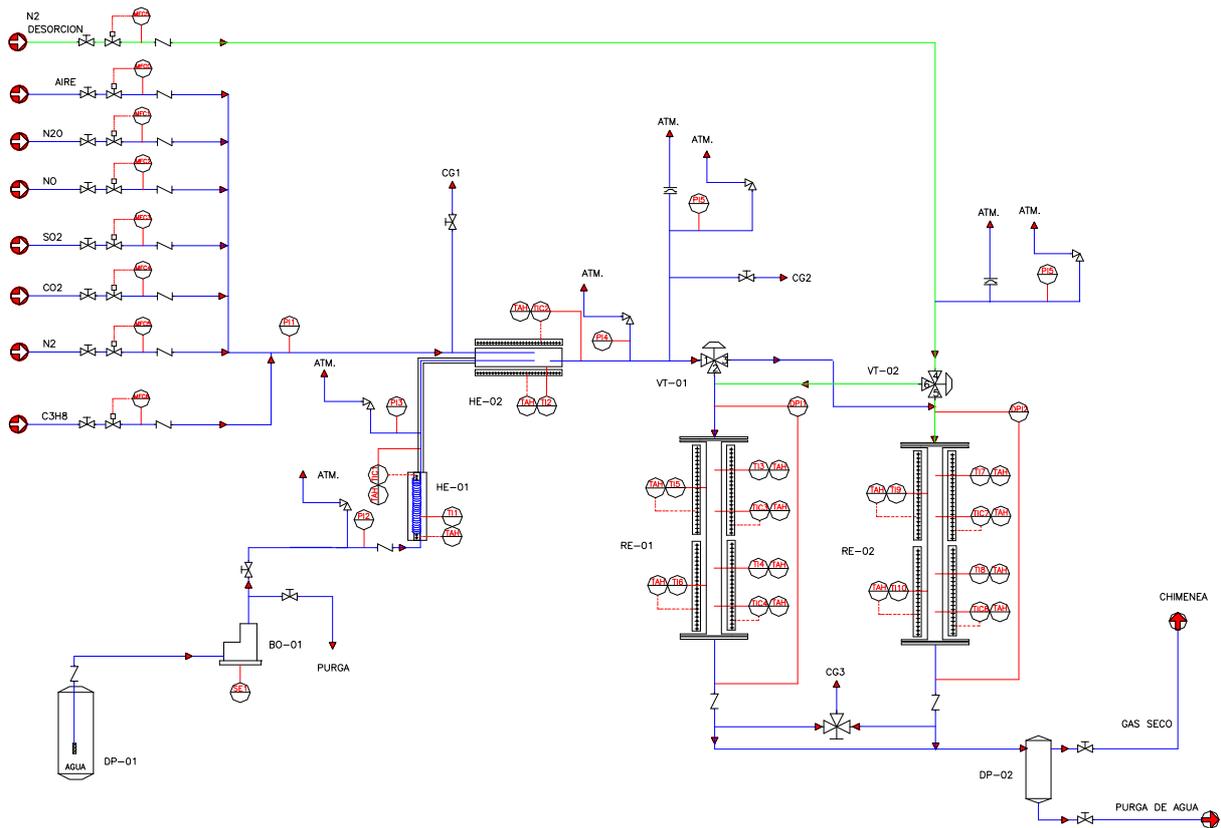


Figura 10. Diagrama de proceso de la planta de tratamiento de adaptada al proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  en gases de combustión.

Para la adaptación de la planta piloto de tratamiento de gases al proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  es necesario incluir un reactor adicional similar al existente y un sistema de válvulas de inversión que permita la alternancia de ciclos de adsorción y desorción utilizando ambos reactores. Además es necesario incluir un sistema de suministro de gas de desorción ( $\text{N}_2$ ).

En dicho reactor, tanto la calefacción como la medida y control de la temperatura de reacción se harán en dos zonas. Cada zona de calefacción va a consistir en 5 collares calefactores conectados entre si, con una potencia global de 2500 watos y una tensión de 240 voltios. Cada zona de calefacción llevará:

- Un controlador de temperatura (TICA7/TICA8) que regulará la potencia de calefacción en función de la temperatura de gas en el interior del reactor (mediante un relé proporcional de ángulo de fase de 4-20 mA). El controlador incluirá una alarma de temperatura (relé de alarma) que corte el lazo de control y por tanto la calefacción.
- Un indicador de temperatura de gas (TI7/TI8) en el interior del reactor (a otra altura diferente).

- Un indicador/limitador de temperatura de pared del reactor (TI9/TI10), provisto de alarma de alta de temperatura (relé de alarma) que corte la calefacción antes de llegar a una temperatura que pudiera ocasionar daños en el material del reactor (AISI-316).

Así mismo, es necesario medir la pérdida de carga a través del reactor (RE-02), para lo cual esta previsto incluir un medidor de presión diferencial (PDI-02), con presión diferencial máxima: 1600 milibar, presión máxima de trabajo: 10 bar.

El sistema de válvulas de inversión a implementar estará formado por:

- Dos válvulas de tres vías de ½” en SS316 con actuador neumático.
- PLC (autómata programable) y software para programación de los ciclos de adsorción/desorción.
- Dos válvulas de control para posicionamiento de válvulas de tres vías.

La secuencia de operación del sistema de válvulas de inversión es la siguiente:

Cuando el proceso de adsorción se esté llevando a cabo en el reactor RE-01, la mezcla gaseosa de adsorción entrará por la posición 1 de la válvula VT-01 y saldrá por la posición 2 de dicha válvula, estando la posición 3 cerrada. Simultáneamente, en el reactor RE-02 se estará llevando a cabo la desorción, para lo cual el nitrógeno de desorción entrará por la posición 4 de la válvula VT-02 y saldrá por la posición 5 de dicha válvula, estando la posición 6 cerrada. Cuando el adsorbente en el reactor RE-01 se sature, éste pasará a operación de desorción, para lo cual el nitrógeno entrará por la posición 4 de la válvula VT-02 y saldrá por la posición 6 de dicha válvula, estando la posición 5 cerrada. Al tiempo, el reactor RE-02 pasará a ser de adsorción, para lo cual, la mezcla gaseosa entrará por la posición 1 de la válvula VT-01 y saldrá por la posición 3 de dicha válvula, estando la posición 2 cerrada.

A la unidad de mezcla de gases (Figura 7) se incorporó un controlador de flujo másico de nitrógeno de desorción con un caudal máximo de 333 NI/min (20 Nm<sup>3</sup>/h), a una presión máxima de suministro de 10 bar y presión de operación normal atmosférica. Las conexiones de entrada/salida serán de ½” y estará provisto de filtro, válvula de corte y antirretorno.

Así mismo, se adquirió un nuevo armario de control con capacidad para los distintos controladores, fuentes de alimentación y resto de electrónica necesaria. Además, se incluyeron las señales de indicación de temperatura de gas (TI7/TI8) en el módulo de adquisición de datos de temperatura del armario de control existente (Figura 11).

Las señales de flujo de nitrógeno, temperatura y pérdida de presión se llevaron al

software de adquisición de datos existente (Adkir para Windows 95), que es necesario actualizar de forma que sea compatible con los elementos de control existentes y de nueva incorporación.



Figura 11. Armario de control existente.

### 3.3 Sistema de muestreo y análisis de gases

#### 3.3.1 Sistema de muestreo

En la planta piloto se dispone de tres puntos de toma de muestra de gas, uno a la entrada para conocer la composición de la corriente de alimentación a temperatura ambiente y otros dos antes y después del reactor para medida de la extensión de la reacción. Previo al sistema de análisis se dispone de un lecho de cloruro cálcico y de un filtro de partículas, para evitar que agua y partículas respectivamente lleguen al cromatógrafo.

Es bien conocido que  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en presencia de  $\text{NO}_x$ , reaccionan lentamente para producir más  $\text{N}_2\text{O}$ , para evitar este efecto, el tiempo de residencia en las líneas de muestreo al cromatógrafo debe ser tan corto como sea posible. El aislamiento o calentamiento de las líneas de muestreo no es recomendable, por que el proceso de descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$  podría proseguir, especialmente en los filtros de partículas a la entrada del sistema de análisis por cromatografía.

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_2$  pueden dañar las columnas cromatográficas de tamiz molecular debido a adsorción irreversible en las mismas. Para evitar estos efectos, el agua se absorbe en un lecho de  $\text{CaCl}_2$ . La adsorción irreversible de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_2$  puede evitarse manteniendo la columna a  $250^\circ\text{C}$  durante 10 minutos.

La línea de muestreo al analizador de quimiluminescencia de NOx si estará calefactada para evitar la condensación de la humedad y la absorción de parte de los óxidos de nitrógeno contenidos en la muestra gaseosa.

### 3.3.2 Sistema de análisis de gases

En la Figura 12 se muestra una fotografía y configuración del sistema de análisis de gases existente previamente.

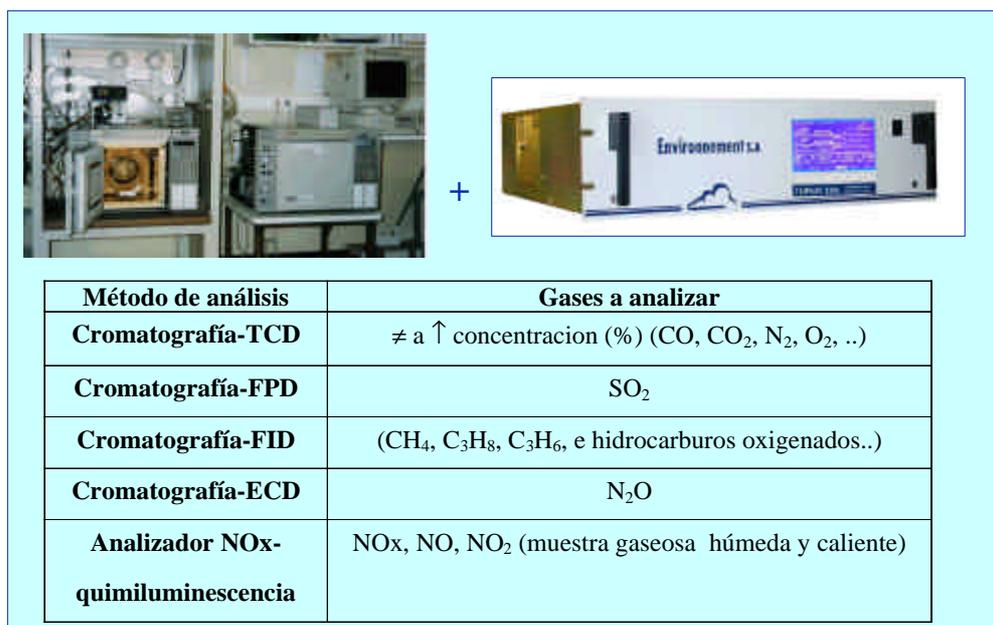


Figura 12. Sistema de análisis de gases.

#### a) Sistema de análisis de gases por cromatografía

En cuanto al sistema de análisis de gases, se dispone de dos cromatógrafos Hewlett Packard modelo 5890 serie II equipados con cuatro detectores: (1) detector de conductividad térmica, (2) detector de captura de electrones, (3) detector fotométrico de llama y (4) detector de ionización de llama.

El control de los cromatógrafos se lleva a cabo mediante un software de control y adquisición de datos Chemstation 3365 de Hewlett Packard. El protocolo de comunicación está basado en una interfase de comunicación digital tipo RS-232. El programa “Chemstation” permite el control y adquisición de datos simultáneo en los cromatógrafos, así como la creación de métodos cromatográficos, integración de los gráficos obtenidos, preparación de curvas de calibración, establecimiento de secuencias automáticas de análisis, presentación de resultados, etc.

Se ha realizado la calibración y puesta a punto de métodos de análisis cromatográfico para caracterización, por determinación de la concentración de los distintos componentes del gas residual (SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, etc...), así como, para medida del contenido de hidrocarburos (CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) en las corrientes de entrada y salida al reactor. La configuración de los distintos detectores en el sistema de análisis por cromatografía gaseosa se muestra en la tabla 4.

*Tabla 4. Configuración del sistema de análisis por cromatografía gaseosa*

<b>Detector de Conductividad Térmica (TCD)</b>	
Inyector de Empaquetadas	Porapack Q Molecular Sieve 5A
Gases analizados	CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
<b>Detector de Captura de Electrones (ECD)</b>	
Inyector de Capilares	HP-PLOT Molecular Sieve 5A
Gases analizados	N <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , NO
<b>Detector Fotométrico de Llama (FPD)</b>	
Inyector de Capilares	Poraplot Q
Gases analizados	SO <sub>2</sub>
<b>Detector Ionización de Llama (FID)</b>	
Inyector de Capilares	DB-Petro
Gases analizados	hidrocarburos

**b) Analizador de NO<sub>x</sub> por quimiluminiscencia**

Se trata de un analizador específico para el análisis de los NO<sub>x</sub>, con un intervalo de medida de concentraciones de NO<sub>x</sub> más en consonancia con las de proceso que el alcanzable con el cromatógrafo de gases existente y que ofrece un mayor grado de fiabilidad y simplicidad en el análisis de NO<sub>x</sub>, que el sistema de análisis por cromatografía gaseosa existente, ya que permite analizar muestras gaseosas húmedas y calientes.

**c) Analizador de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)**

Dadas las características del proceso de adsorción de CO<sub>2</sub> es necesario un seguimiento rápido y en línea del proceso, que permita detectar el momento justo en que se produce la saturación/regeneración del adsorbente, sin el tiempo de retraso inherente a los métodos de análisis por cromatografía disponibles. Para ello se implementó un analizador de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) portátil GASMET, modelo DX-4000 de la marca TEMET, que permite la monitorización en continuo de la concentración de CO<sub>2</sub> y demás componentes gaseosos típicos de los gases de combustión. En este caso los tiempos de análisis pueden ser definidos por el usuario en el intervalo de 1 segundo a 1 minuto.

El funcionamiento del espectrofotómetro FTIR se basa en pasar la radiación infrarroja

a través de una muestra de moléculas gaseosas. El gas absorbe algunas longitudes de onda específicas de la radiación infrarroja. Es decir, la radiación infrarroja interacciona con las moléculas de gas de tal forma que éstas comienzan a vibrar o rotar con un incremento de amplitud. Un espectro de absorción muestra gráficamente a que longitudes de onda de la radiación infrarroja son absorbidas por el gas. El espectro de absorción de radiación infrarroja es único para cada molécula de gas. El grado de absorción de la radiación infrarroja a cada longitud de onda está cuantitativamente relacionado con el número de moléculas absorbidas en la muestra de gas.

La muestra extraída es impulsada al espectrofotómetro de infrarrojos por medio de una bomba de vacío pasando por el modulo de control que mantiene la línea calorifugada a la temperatura de 180°C. La celda de gas se mantiene también a 180°C. El paquete de software CALCMET™ para Windows permite la evaluación y control del espectrofotómetro siendo capaz de analizar varios componentes simultáneamente. En este caso, los compuestos a medir serán: SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, siendo posible medir además si fuese necesario/relevante el efecto de los óxidos de nitrógeno NO, N<sub>2</sub>O, y NO<sub>2</sub>.

## 4 ESTUDIOS A ESCALA DE LABORATORIO

### 4.1 Adsorbentes estudiados

Los adsorbentes estudiados a escala de laboratorio han sido los siguientes:

- Alúmina impregnada con 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> suministrada por la Universidad Complutense de Madrid (UCM)
- Zeolita A comercial suministrada por el Instituto Ciencias de la Tierra Jaume Almera (ICTJA)
- Material mesoporoso SBA-15 funcionalizado suministrado por la Universidad Rey Juan Carlos (URJC).
- Dos carbones activos comerciales (Maxsorb 2000 y Maxsorb 3000) suministrados por la Universidad de Alicante (UA)
- Para la realización del blanco de adsorción CIEMAT adquirió un material sin capacidad de captura de CO<sub>2</sub>. En concreto, se trata de carburo de silicio comercial en polvo, de tamaño de partícula 200-450 mesh, suministrado por Sigma Aldrich

### 4.2 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental que se ha empleado en los ensayos de adsorción-desorción es el siguiente:

- 1) Desgasificación del adsorbente en corriente de He, a la temperatura adecuada y en función de las características del adsorbente y según las indicaciones de la Universidad u OPI correspondiente (Tabla 5)

*Tabla 5. Condiciones experimentales de desgasificación de los adsorbentes*

Adsorbente	Universidad/OPI	Temperatura de desgasificación (°C)	Tiempo (h)
Alúmina 10% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	UCM	500	4
Zeolita A	IJA	140	4
SBA15-DT (NNN)	URJC	140	4
Maxsorb2000	UA	140	4
Maxsorb3000	UA	140	4
SiC	CIEMAT	140	4

- 2) Se inicia la alimentación de la mezcla CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, con el valor de concentración de CO<sub>2</sub> deseado y en la condiciones de presión, temperatura y caudal prefijados para el ensayo
- 3) Con el reactor aislado, se mide la concentración de CO<sub>2</sub> de referencia, mediante el analizador FTIR, hasta alcanzar el valor estacionario (denominado *CO<sub>2</sub>in* en las tablas

de resultados).

- 4) Una vez alcanzado el valor estacionario se conmuta la posición de la válvula de seis vías y se inicia la alimentación de la mezcla a través del reactor dando comienzo la etapa de adsorción. Se registra la curva de adsorción, analizando el gas de salida del reactor cada 5 segundos mediante el analizador FTIR, hasta alcanzar de nuevo la concentración de referencia. El valor mínimo de CO<sub>2</sub> que se alcance durante la etapa de adsorción servirá para comparar los distintos adsorbentes. En las tablas se ha referido dicho valor como *CO<sub>2</sub>min*.
- 5) Finalizada la etapa de adsorción, se aísla de nuevo el reactor y se pasa una corriente de He para limpiar la línea. La línea se purga hasta que el registro de CO<sub>2</sub> en el analizador FTIR es próximo a cero
- 6) Etapa de desorción: se pasa He por el reactor para arrastrar el CO<sub>2</sub> adsorbido, y se analiza el gas de salida para registrar la curva de desorción. La concentración máxima de CO<sub>2</sub> medida se denomina en las tablas de análisis de resultados *CO<sub>2</sub>max* y servirá para comparar los diferentes adsorbentes.

Esta secuencia experimental se repite para cada ensayo. La desgasificación sólo se realiza la primera vez, cuando se carga el adsorbente fresco en el reactor.

### **4.3 Análisis, discusión y conclusiones**

Para los ensayos se ha utilizado de forma general 2 gramos de adsorbente. El gas de alimentación para la etapa de adsorción consiste en una mezcla binaria de CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> con una concentración del 15% v/v de CO<sub>2</sub>. Todos los ensayos se han realizado a presión atmosférica. Para cada uno de los adsorbentes se ha estudiado:

- i) el efecto de la temperatura de adsorción a tres temperaturas distintas, 25, 46 y 80°C. Estos valores de temperatura fueron fijados teniendo en cuenta la posible ubicación de la etapa de adsorción física en una central térmica convencional y de acuerdo con el diagrama de proceso suministrado por ENDESA
- ii) la relación gas/sólido, es decir el caudal para tres valores distintos (60, 120 y 240 cc gas/min/g adsorbente) es decir para unas relaciones WGHSV de 0.0036, 0.0072, y 0.0144 m<sup>3</sup>/h/g, respectivamente
- iii) la evolución del comportamiento con el número de ciclos a 25°C y para una relación gas/sólido 60 cc gas/g adsorbente

La etapa de desorción se hace por barrido en corriente de helio, en las mismas condiciones de presión, temperatura y caudal que la etapa de adsorción correspondiente.

Para cada uno de los materiales seleccionados se han completado los siguientes ensayos:

- 3 ciclos de adsorción/desorción
- 3 caudales (120, 240 y 480 ml/min)
- 3 temperaturas (25 °C, 46 °C y 80 °C)

Los resultados se presentan como la evolución de la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas de salida de la etapa de adsorción o desorción respectivamente en función del tiempo.

#### 4.3.1 Comparación de la capacidad de adsorción

Todos los adsorbentes ensayados presentan un peor comportamiento respecto a la captura de CO<sub>2</sub> al aumentar la temperatura por lo que aquí sólo se analizan los ensayos realizados a temperatura ambiente y a 46°C. Se compara en primer lugar la capacidad de adsorción de cada uno de los materiales durante el primer ciclo realizado en todos los casos con 2 gramos de adsorbente, 120 cc/min de gas, es decir a una relación de velocidad espacial (WGHSV) de 0.0036, m<sup>3</sup>/h/g adsorbente, a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Tal como se observa en la Figura 13, los mejores resultados se obtienen para los carbones activos, (UAmaxsorb2 y UAmaxsorb3), materiales con un alta superficie específica, superior a 2500 m<sup>2</sup>/g. El material mesoporoso funcionalizado SBA15-DT (NNN) suministrado por la Universidad Rey Juan Carlos, denominado URJC, presenta una capacidad de adsorción intermedia a los otros materiales, En este caso la adsorción tendría lugar por vía química, al formarse compuestos del tipo de los carbamatos entre los grupos amino del adsorbente y el CO<sub>2</sub>. Por último la capacidad de adsorción estaría más limitada en la zeolita tipo A enviada por el Instituto Jaime Almera, muestra designada en la gráfica como IJA, debido a la escasa porosidad de la muestra (5 m<sup>2</sup>/g) y en la muestra de alúmina impregnada con 10% en peso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, suministrada por la Universidad Complutense y que en la Figura 13 está identificada como UCM. Hay que señalar que esta última muestra es la única que fue suministrada peletizada, por lo que a priori debe mostrar peor capacidad de adsorción que el resto de las muestras, que fueron suministradas en polvo. Por otra parte, en las alúminas activadas, las temperaturas aquí estudiadas pueden no ser las más adecuadas para que se produzca la captura de CO<sub>2</sub> por adsorción química.

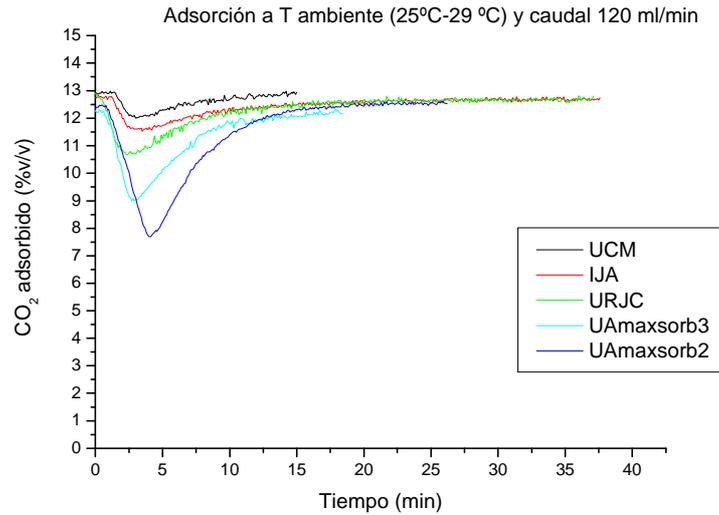


Figura 13. Comparación de la capacidad de adsorción a 25°C de los diferentes adsorbentes estudiados

El comportamiento de los distintos materiales a 46°C, temperatura habitual en los gases de cola de centrales térmicas convencionales justo antes de la chimenea, es similar al que se obtuvo a temperatura ambiente, tal como se observa en la Figura 14.

Hay que resaltar que los carbones activos, pese a que siguen siendo los que mejor capacidad de adsorción presentaron a 46°C, sufren una disminución en la capacidad de adsorción frente a la que presentaban a temperatura ambiente. Este comportamiento es el habitual en los procesos de adsorción física.

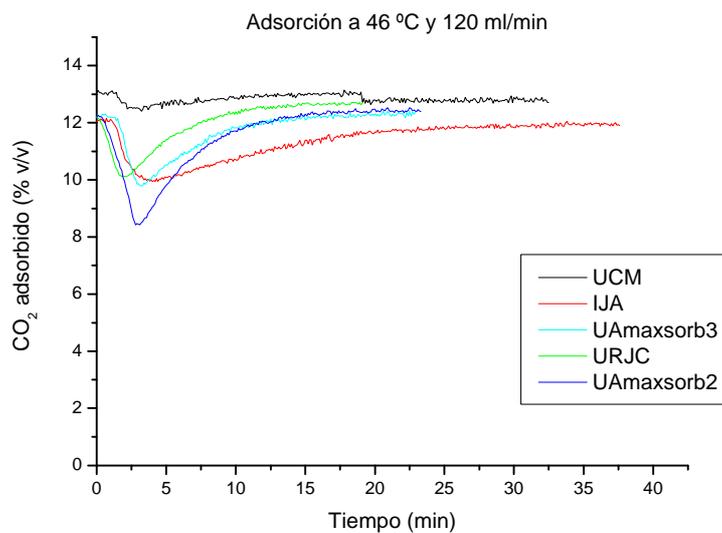


Figura 14. Comparación de la capacidad de adsorción a 46°C de los diferentes adsorbentes estudiados

El análisis global de los resultados sugiere que en los distintos materiales estudiados la capacidad de adsorción es pequeña, inferior en todos los casos a los 100 mg CO<sub>2</sub>/g adsorbente, tal como se observa en la Figura 15, y con tiempos de saturación cortos, del orden de minutos. No obstante, estas capacidades de adsorción son acordes con los datos que se encuentran publicados en la bibliografía.

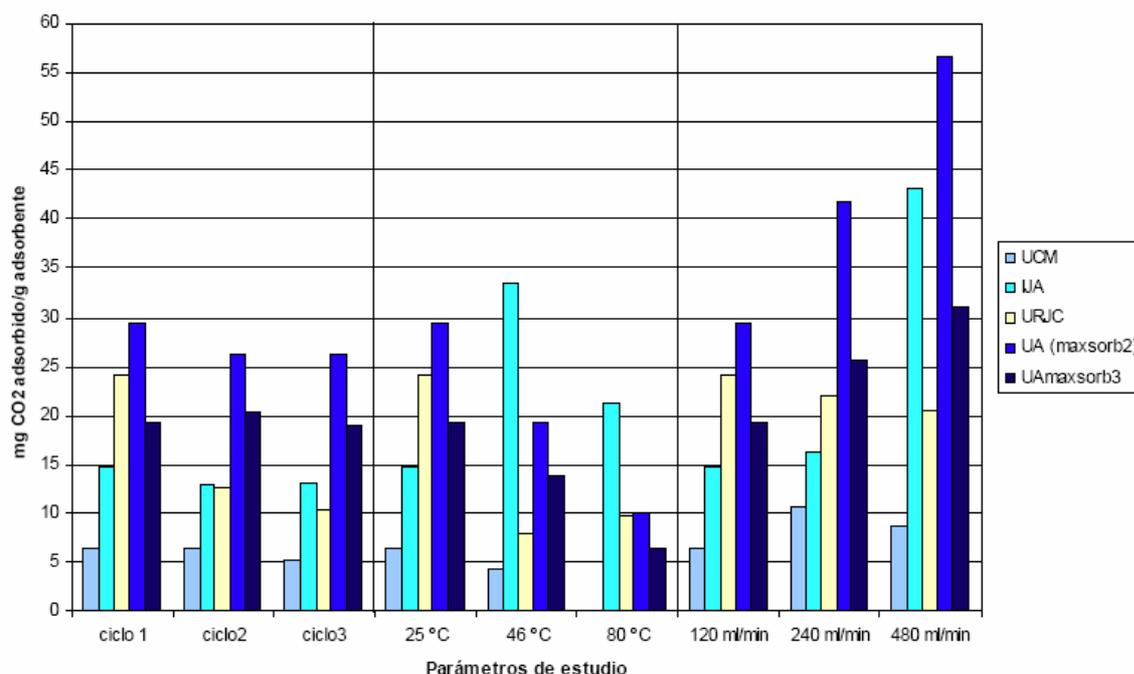


Figura 15. Capacidad de adsorción de los diferentes adsorbentes estudiados

#### 4.3.2 Comparación del comportamiento durante la desorción

Se ha comparado asimismo el comportamiento de los diferentes adsorbentes durante la etapa de desorción del CO<sub>2</sub> capturado. En primer lugar hay que resaltar que todos los adsorbentes han demostrado ser completamente regenerables, si bien en determinados casos como para la zeolita tipo A y el adsorbente mesoporoso SBA15-DT(NNN) es necesario aumentar la temperatura durante la etapa de desorción. Así, para la zeolita tipo A, la desorción completa se produce cuando se eleva la temperatura a 140°C. Para el material mesoporoso esta temperatura es de 120°C, estando limitada para evitar la pérdida de grupos orgánicos de tipo amino por evaporación.

En las Figuras 16 y 17 se compara el proceso de desorción de los diferentes adsorbentes, a temperatura ambiente (25°C – 29°C) y a 46°C, respectivamente. El caudal de gas de helio se fijó en 120 ml/min. Lógicamente, la concentración más elevada de CO<sub>2</sub> se obtiene para los carbones activos ya que fueron los materiales que más CO<sub>2</sub> capturaron

durante al adsorción. No se aprecian diferencias significativas entre las dos temperaturas.

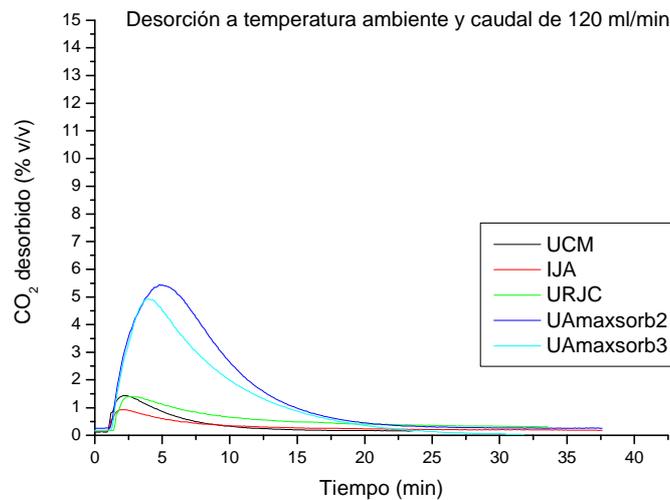


Figura 16. Comparación de la desorción de CO<sub>2</sub> a 25°C de los diferentes adsorbentes estudiados

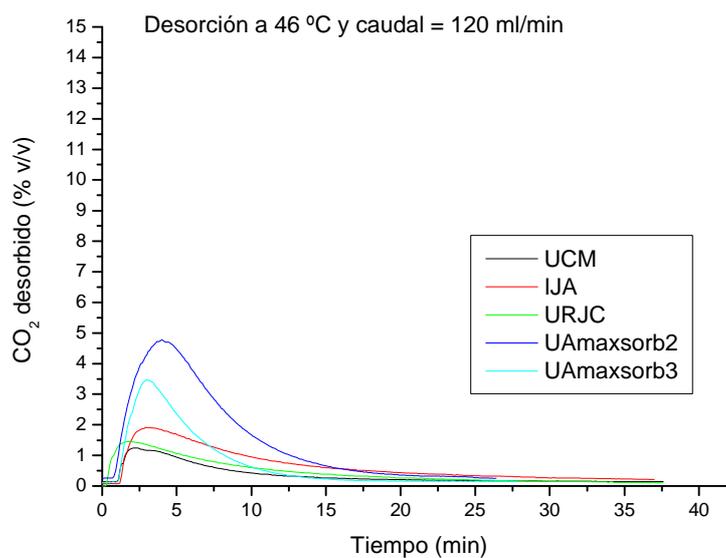


Figura 17. Comparación de la desorción de CO<sub>2</sub> a 46°C de los diferentes adsorbentes estudiados

#### 4.3.3 Error experimental. Comparación del blanco

Para determinar el error cometido al no tener en cuenta la retención de CO<sub>2</sub> inherente a la metodología experimental utilizada, en la que como se ha comentado el gas tiene que barrer el reactor, recorrer la línea traceada, cuya longitud es de 6 metros, y finalmente renovar la cámara de medida del analizador FTIR, se han representado los ensayos de desorción con la muestra de blanco de adsorción-desorción, frente al material que ha mostrado mejor

capacidad de captura de  $\text{CO}_2$ , es decir el carbón activo Maxsorb2000.

Se representa la desorción, ya que tal como se ha discutido anteriormente, se considera que el error en las medidas ha sido menor y permite determinar con un mayor grado de fiabilidad la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$ , en base al  $\text{CO}_2$  que ha quedado retenido en el adsorbente y el cual es liberado durante la desorción.

Tal como se puede observar en la Figura 18, en la que se representan los ciclos de desorción de  $\text{CO}_2$  del blanco de adsorción, carburo de silicio, frente al adsorbente Maxsorb2000, a  $25^\circ\text{C}$  y a distintas temperaturas y para un caudal de helio de  $120\text{ ml/min}$  es despreciable frente a la desorción de  $\text{CO}_2$  en el carbón activo a las mismas temperaturas. Las curvas de desorción del blanco presentan un máximo de  $\text{CO}_2$  mucho menor que el carbón activo.

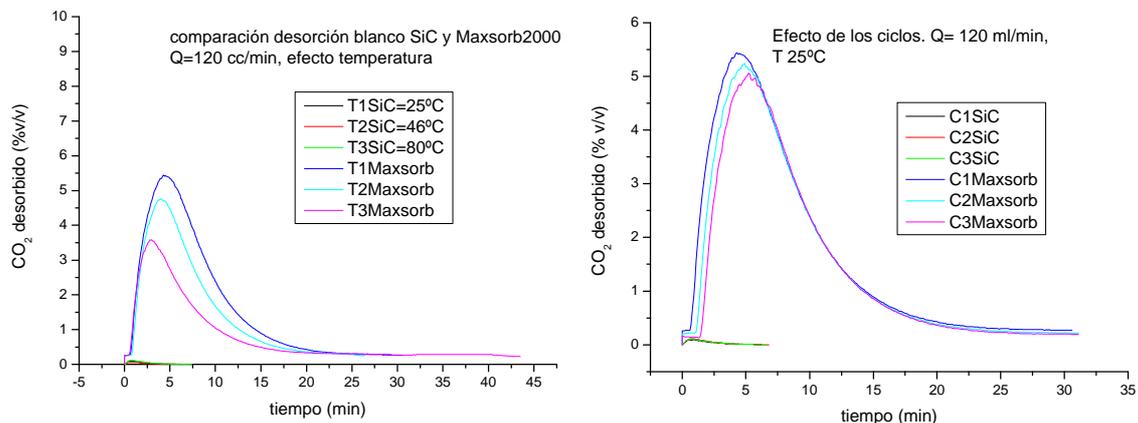


Figura 18. Comparación de los ciclos de desorción de  $\text{CO}_2$  a distintas temperaturas del blanco de adsorción frente al adsorbente Maxsorb2000

Hay que resaltar que en ningún caso se ha obtenido que la concentración de  $\text{CO}_2$  baje al 0%, ni tan siquiera durante unos segundos. Este comportamiento puede deberse o bien a que los adsorbentes estudiados no son capaces de retener todo el  $\text{CO}_2$  al existir competición por los sitios de adsorción con el  $\text{N}_2$ , o a un error experimental debido al hecho de que la muestra de gas de salida no renueva instantáneamente la cámara. El volumen de la cámara del analizador es de  $1000\text{ cc}$ , mientras que los caudales de operación han oscilado entre  $120$  y  $480\text{ cc/min}$ .

En cualquier caso, independientemente de este error experimental, sí se observa una diferencia en el valor mínimo de  $\text{CO}_2$  que se alcanza a la salida en función del tipo de adsorbente.

Para evaluar la capacidad de captura de los distintos adsorbentes estudiados se sugiere analizar sus curvas de desorción, ya que se observa que el carburo de silicio no muestra desorción de CO<sub>2</sub>, por lo que el CO<sub>2</sub> medido durante la desorción es el que corresponde realmente al capturado por cada adsorbente.

Analizando las curvas de desorción, sí se observan variaciones en la capacidad de captura de los diferentes adsorbentes. Así, se tiene para los distintos materiales estudiados

- Alúmina impregnada con 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, concentración máxima de CO<sub>2</sub> medida durante la desorción, 1,66% v/v.
- Zeolita A comercial, concentración máxima de CO<sub>2</sub> medida durante la desorción, 1,97% v/v.
- Material mesoporoso SBA15-DT(NNN), concentración máxima de CO<sub>2</sub> medida durante la desorción, 2,71% v/v.
- Carbón activo Maxsorb2000, concentración máxima de CO<sub>2</sub> medida durante la desorción, 7,06% v/v.
- Carbón activo Maxsorb3000, concentración máxima de CO<sub>2</sub> medida durante la desorción, 5,92% v/v.
- Blanco de adsorción, carburo de silicio, concentración máxima de CO<sub>2</sub> medida durante la desorción, 0,5% v/v.

Si se comparan los resultados y teniendo en cuenta el blanco de adsorción se concluye que la zeolita A, en la que únicamente se produce adsorción física, presenta una capacidad de adsorción pequeña, posiblemente derivado de su pequeña superficie específica BET 5 m<sup>2</sup>/g. La alúmina impregnada con 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y el material mesoporoso SBA15-DT(NNN), para los que la adsorción física coexiste con la adsorción química, presentan asimismo una capacidad de adsorción limitada.

En el caso de los carbones activos, los cuales presentan un gran desarrollo de la porosidad, superior a 2000 m<sup>2</sup>/g la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> es significativamente mayor. El carbón activo de menor superficie BET, Maxsorb200, presenta una mejor capacidad de adsorción. Si se comparan las propiedades texturales de ambos carbones se comprueba que el valor de la densidad de empaquetamiento del carbón Maxsorb2000 es superior al del carbón Maxsorb3000, lo que podría justificar la mayor capacidad de adsorción de aquél.

El análisis global de los resultados sugiere que en los distintos materiales estudiados la capacidad adsorción es pequeña, inferior a 100 mg CO<sub>2</sub>/g adsorbente y los tiempos de saturación muy cortos de orden de minutos, aunque acorde con bibliografía.

Se constata que la adsorción se optimiza a temperaturas más bajas y la desorción a T más elevadas. Para los carbones activos la desorción completa se produce independientemente de la temperatura. No obstante, un aumento de la temperatura permite acortar el tiempo de desorción. El objetivo sería buscar la combinación óptima y usar un reactor de adsorción y otro de desorción a distintas temperaturas.

En resumen, el comportamiento de los adsorbentes puede considerarse similar si bien parece que los carbones activos proporcionan resultados un poco más prometedores, siendo por tanto los más indicados para proceder a su escalado y estudio en planta piloto.

Por último, hay que incidir en que estos ensayos han sido realizados con una mezcla de CO<sub>2</sub> (15%) en N<sub>2</sub>. Es necesario comprobar el efecto de la presencia de los demás componentes del gas (agua, SO<sub>2</sub>, etc.), que pueden competir por los sitios de adsorción con el dióxido de carbono. Estos ensayos se han llevado a cabo a escala de planta piloto y los resultados obtenidos se describen a continuación.

## 5 ESTUDIOS A ESCALA DE PLANTA PILOTO

### 5.1 Adsorbentes estudiados

Los adsorbentes utilizados en los ensayos han sido aquellos que nos fueron suministrados por los socios responsables del desarrollo de los adsorbentes en cantidad suficiente. En concreto dichos adsorbentes son:

- Alúmina activada impregnada con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10 % peso), en forma de “pellets” cilíndricos ( $\rho \sim 0,66 \text{ g/cm}^3$ ).
- Zeolita comercial tipo 13X, de gran similitud con la que se sintetizaría a partir de cenizas de centrales térmicas, en forma de “pellets” esféricos ( $\rho \sim 0,65 \text{ g/cm}^3$ ).
- Carbón activo comercial, en forma de “pellets” cilíndricos ( $\rho \sim 0,45 \text{ g/cm}^3$ ).

### 5.2 Procedimiento experimental

Los ciclos de adsorción/desorción se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica.

En la Tabla 6 se resumen los adsorbentes y las condiciones de operación utilizados en los ensayos de captura de  $\text{CO}_2$  por adsorción física a escala piloto.

Tabla 6. Adsorbentes y condiciones de operación en ensayos de captura de  $\text{CO}_2$

Adsorbente	Alúmina activada		Carbón activo		Zeolita	
	Composición adsorción (% v/v)	CO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	15 resto	CO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	15 resto	CO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
					CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O N <sub>2</sub>	15 10,7 resto
					CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O O <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	12,1 10,7 5,39 174 ppm resto
					Gas completo	
Temperatura adsorción (°C)	47		47		47	
Composición desorción (% v/v)	N <sub>2</sub>	100	N <sub>2</sub>	100	N <sub>2</sub>	100
Temperatura desorción (°C)	47		110		110/47	
Velocidad espacial (NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	0,88		0,88		0,88	
Nº de ciclos adsorción/desorción	3		1		5 (gas seco)/2 (con H <sub>2</sub> O)/ 3 (con H <sub>2</sub> O y SO <sub>2</sub> )/2-6 (gas completo)	

A lo largo de cada ensayo se registró tanto la temperatura y pérdida de carga del lecho durante las operaciones de adsorción/desorción, como el caudal de los diferentes componentes

gaseosos alimentados al proceso. Esto nos permitió comprobar, entre otros aspectos, la no isotermicidad del proceso de adsorción.

El seguimiento analítico del proceso se llevo a cabo mediante un analizador FTIR descrito anteriormente. En las condiciones de operación utilizadas, el analizador permitía un correcto seguimiento de los procesos de adsorción y regeneración de los adsorbentes, y la posterior determinación de las curvas de ruptura y saturación del proceso de captura de CO<sub>2</sub> por adsorción física, así como, de los parámetros característicos del proceso como, capacidad de captura de CO<sub>2</sub> neta, tiempo útil de adsorción y capacidad de captura de CO<sub>2</sub> total. Estos últimos se han definido como:

- Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> neta: Cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida hasta que la concentración de CO<sub>2</sub> a la salida permanece por debajo del 1 % en volumen.
- Tiempo útil de adsorción: Tiempo durante el cual la concentración de CO<sub>2</sub> a la salida permanece por debajo del 1 % en volumen.
- Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> total: Teóricamente, sería la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida hasta que la concentración de CO<sub>2</sub> a la salida alcanza el mismo valor que el de la entrada. Éste sería el momento en que se produciría la saturación del adsorbente a la temperatura de adsorción utilizada. Experimentalmente, a escala piloto, se ha encontrado que la temperatura de adsorción no se mantiene constante, sino que se produce un incremento de la misma a lo largo del proceso de adsorción (debido a la exotermicidad del proceso), alcanzándose un máximo (T<sub>máxima</sub>) para después disminuir hasta la temperatura de adsorción seleccionada. Debido a esta fluctuación de la temperatura, se mantiene en algunos casos (zeolita), una capacidad residual a saturación (es decir la concentración a la salida se estabiliza en un valor inferior al de la entrada). Por ello, en este caso se ha considerado la capacidad de captura total como la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida hasta que la concentración de CO<sub>2</sub> a la salida permanece constante (saturación) a la temperatura de operación seleccionada.

La cantidad de CO<sub>2</sub> capturada en el adsorbente se calculó por integración a partir de la curva experimental de concentración de CO<sub>2</sub> a la salida frente al tiempo, obtenida a través del sistema de adquisición de datos del analizador durante la etapa de adsorción. La desorción se llevó a cabo por arrastre con nitrógeno a la temperatura seleccionada hasta que la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas de salida se hacía cero.

### 5.3 Análisis, discusión y conclusiones

En las Tablas 7, 8 y 9 se resumen los resultados experimentales obtenidos en ensayos de adsorción con alúmina activada, carbón activo y zeolita respectivamente, en presencia de gas seco (15 % de CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>).

En la Figura 19, se representan las curvas de ruptura de la alúmina activada, a lo largo de los ciclos consecutivos de adsorción/desorción. Los resultados correspondientes al segundo ciclo no se han representado, dada su no reproducibilidad debido a problemas operativos surgidos durante el mismo.

En la Figura 20, se representa la curva de ruptura del carbón activo.

Del mismo modo, en la Figura 21, se representan las curvas de ruptura de la zeolita a lo largo de los cinco ciclos consecutivos de adsorción/desorción en presencia de gas seco (15 % CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>).

En las tablas 10, 11 y 12 se resumen los resultados experimentales obtenidos en ensayos de adsorción de zeolita en presencia de gas húmedo (15 % CO<sub>2</sub>, 10,7 % H<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub>), de SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (12,1 % CO<sub>2</sub>, 10,7 % H<sub>2</sub>O, 5,39 % O<sub>2</sub>, 174 ppm SO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>) y gas completo (12,1 % CO<sub>2</sub>, 10,7 % H<sub>2</sub>O, 5,39 % O<sub>2</sub>, 174 ppm SO<sub>2</sub>, 495 ppm NO en N<sub>2</sub>) respectivamente. Las curvas de ruptura correspondientes se muestran en las figuras 22, 23 y 24.

Por último en la tabla 13 se recogen los resultados experimentales obtenidos a lo largo de los seis ciclos consecutivos de adsorción/desorción en presencia del gas completo. Asimismo, en la Figura 25 se muestran las curvas de ruptura correspondientes.

En la Figura 26, se lleva a cabo una comparativa entre las curvas de ruptura correspondientes a la alúmina activada, carbón activo y zeolita obtenidas en presencia de gas seco.

A efectos comparativos, en la Figura 27 se muestran las curvas de ruptura de la zeolita fresca en presencia de las diferentes composiciones gaseosas ensayadas.

*Tabla 7. Resultados experimentales. Alúmina activada*

<b>Ensayo</b>	<b>Capacidad captura neta (mg CO<sub>2</sub>/g adsorbente)</b>	<b>Tiempo útil adsorción (seg)</b>	<b>Capacidad captura total (mg CO<sub>2</sub>/g adsorbente)</b>	<b>T<sub>máxima</sub> (°C)</b>
<u>1° ciclo adsorción:</u> - Fresco - 15 % CO <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> - 47 °C	22,4	330	40,6	77
<u>2° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 47 °C - 15 % CO <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> - 47 °C	18*	264*	No calculada*	51*
<u>3° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 47 °C - 15 % CO <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> - 47 °C	3,6	54	12,6	51

\*Problemas con el control del caudal de CO<sub>2</sub> con picos por encima y por debajo del valor de consigna. Ensayos no reproducibles.

*Tabla 8. Resultados experimentales. Carbón activo*

<b>Ensayo</b>	<b>Capacidad captura neta (mg CO<sub>2</sub>/g adsorbente)</b>	<b>Tiempo útil adsorción (seg)</b>	<b>Capacidad captura total (mg CO<sub>2</sub>/g adsorbente)</b>	<b>T<sub>máxima</sub> (°C)</b>
<u>1° ciclo adsorción:</u> - Fresco - 15 % CO <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> - 47 °C	4,2	78	5,48	49

*Tabla 9. Resultados experimentales. Zeolita - Gas seco*

<b>Ensayo</b>	<b>Capacidad captura neta (mg CO<sub>2</sub>/g adsorbente)</b>	<b>Tiempo útil adsorción (seg)</b>	<b>Capacidad captura total (mg CO<sub>2</sub>/g adsorbente)</b>	<b>T<sub>máxima</sub> (°C)</b>
<u>1° ciclo adsorción:</u> - Fresco - 15 % CO <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> , 47 °C	134,2	1716	176,9	71
<u>2° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 110 °C - 15 % CO <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> , 47 °C	85,9	1188	167,8	62,5
<u>3° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 47 °C - 15 % CO <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> , 47 °C	82,4	1140	149	67,9
<u>4° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 110 °C - 15 % CO <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> , 47 °C	80,3	1110	170,7	64,4
<u>5° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 47 °C - 15 % CO <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> , 47 °C	77,5	1068	191,1	62,3

Tabla 10. Resultados experimentales. Zeolita - Gas húmedo

Ensayo	Capacidad captura neta (mg CO <sub>2</sub> /g adsorbente)	Tiempo útil adsorción (seg)	Capacidad captura total (mg CO <sub>2</sub> /g adsorbente)	T <sub>máxima</sub> (°C)
<u>1° ciclo adsorción:</u> - Fresco - 15 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> - 47 °C	69,6	834	92,2	77,2
<u>2° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 110 °C - 15 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> - 47 °C	68,3	804	79,2	80,9

Tabla 11. Resultados experimentales. Zeolita – En presencia de O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O

Ensayo	Capacidad captura neta (mg CO <sub>2</sub> /g adsorbente)	Tiempo útil adsorción (seg)	Capacidad captura total (mg CO <sub>2</sub> /g adsorbente)	T <sub>máxima</sub> (°C)
<u>1° ciclo adsorción:</u> - Fresco - 12,1 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O, 5,39 % O <sub>2</sub> , 174 ppm SO <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> - 47 °C	27,1	310	39,4	100
<u>2° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 110 °C - 12,1 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O, 5,39 % O <sub>2</sub> , 174 ppm SO <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> - 47 °C	10,50	125	21,3	120
<u>3° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 110 °C - 12,1 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O, 5,39 % O <sub>2</sub> , 174 ppm SO <sub>2</sub> en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> 47 °C	14,6	180	20,1	132

Tabla 12. Resultados experimentales. Zeolita – Gas completo

Ensayo	Capacidad captura neta (mg CO <sub>2</sub> /g adsorbente)	Tiempo útil adsorción (seg)	Capacidad captura total (mg CO <sub>2</sub> /g adsorbente)	T <sub>máxima</sub> (°C)
<u>1° ciclo adsorción:</u> - Fresco - 12,1 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O, 5,39 % O <sub>2</sub> , 174 ppm SO <sub>2</sub> , 495 ppm NO en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> , 47 °C	54.1	550	73.36	132
<u>2° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 110 °C - 12,1 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O, 5,39 % O <sub>2</sub> , 174 ppm SO <sub>2</sub> , 495 ppm NO en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> , 47 °C	28	241	39.6	165.5

Tabla 13. Resultados experimentales. Zeolita (ensayo multiciclo) – Gas completo

Ensayo	Capacidad captura neta (mg CO <sub>2</sub> /g adsorbente)	Tiempo útil adsorción (seg)	Capacidad captura total (mg CO <sub>2</sub> /g adsorbente)	T <sub>máxima</sub> (°C)
<u>1° ciclo adsorción:</u> - Fresco - 12,1 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O, 5,39 % O <sub>2</sub> , 174 ppm SO <sub>2</sub> , 495 ppm NO en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> , 47 °C	51.03	430	62.34	108
<u>2° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 110 °C - 12,1 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O, 5,39 % O <sub>2</sub> , 174 ppm SO <sub>2</sub> , 495 ppm NO en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> , 47 °C	13.58	120	28.61	110
<u>3° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 110 °C - 12,1 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O, 5,39 % O <sub>2</sub> , 174 ppm SO <sub>2</sub> , 495 ppm NO en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> , 47 °C	27.56	240	36.09	121
<u>4° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 110 °C - 12,1 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O, 5,39 % O <sub>2</sub> , 174 ppm SO <sub>2</sub> , 495 ppm NO en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> , 47 °C	24.99	240	32.48	108
<u>5° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 110 °C - 12,1 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O, 5,39 % O <sub>2</sub> , 174 ppm SO <sub>2</sub> , 495 ppm NO en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> , 47 °C	14.14	120	25.07	107
<u>6° ciclo adsorción:</u> - Regenerado en N <sub>2</sub> a 110 °C - 12,1 % CO <sub>2</sub> , 10,7 % H <sub>2</sub> O, 5,39 % O <sub>2</sub> , 174 ppm SO <sub>2</sub> , 495 ppm NO en N <sub>2</sub> - 0,88 NI h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> , 47 °C	28.17	240	36.34	155

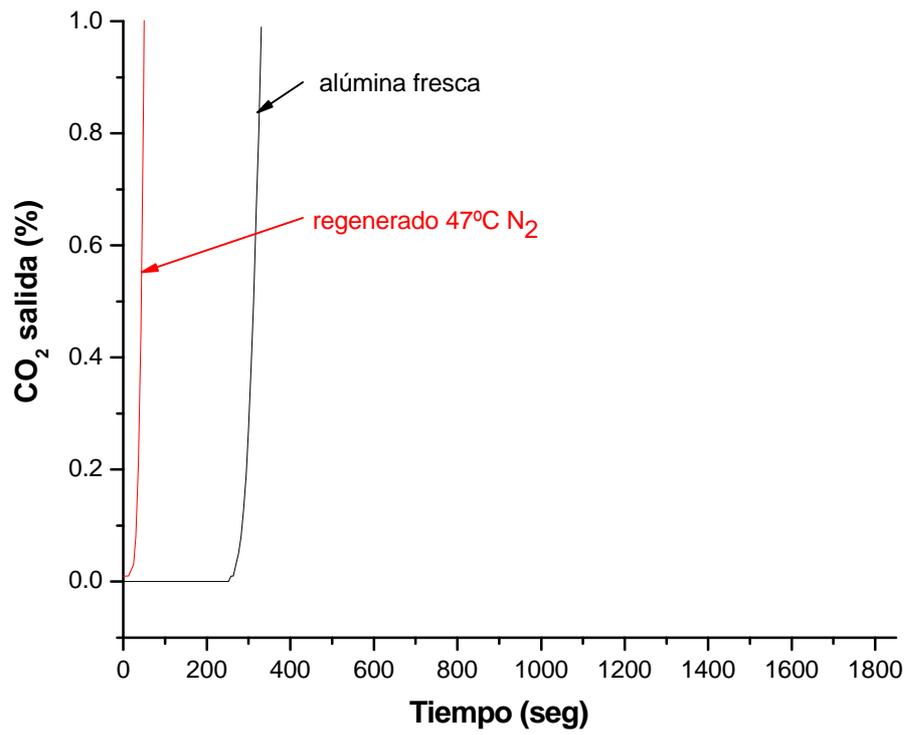


Figura 19. Curvas de ruptura. Alúmina activada.

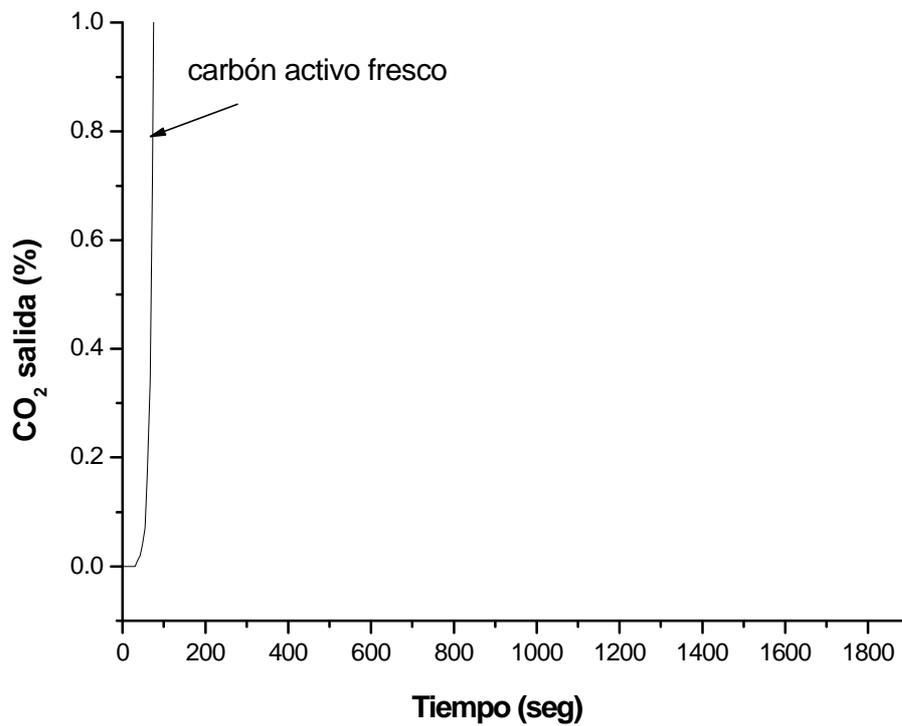


Figura 20. Curvas de ruptura. Carbón activo.

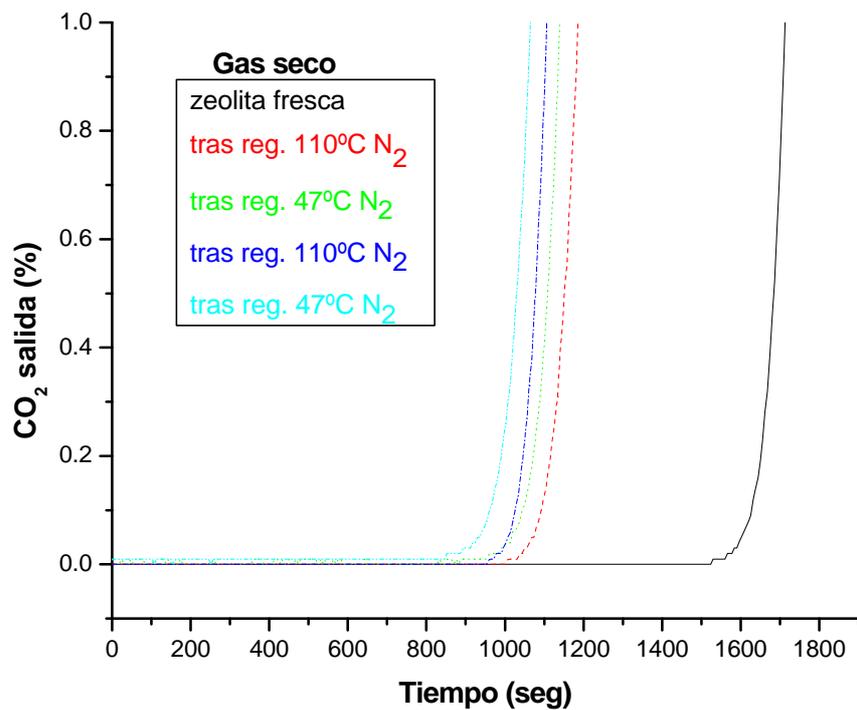


Figura 21. Curvas de ruptura. Zeolita – Gas seco (15 % CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>).

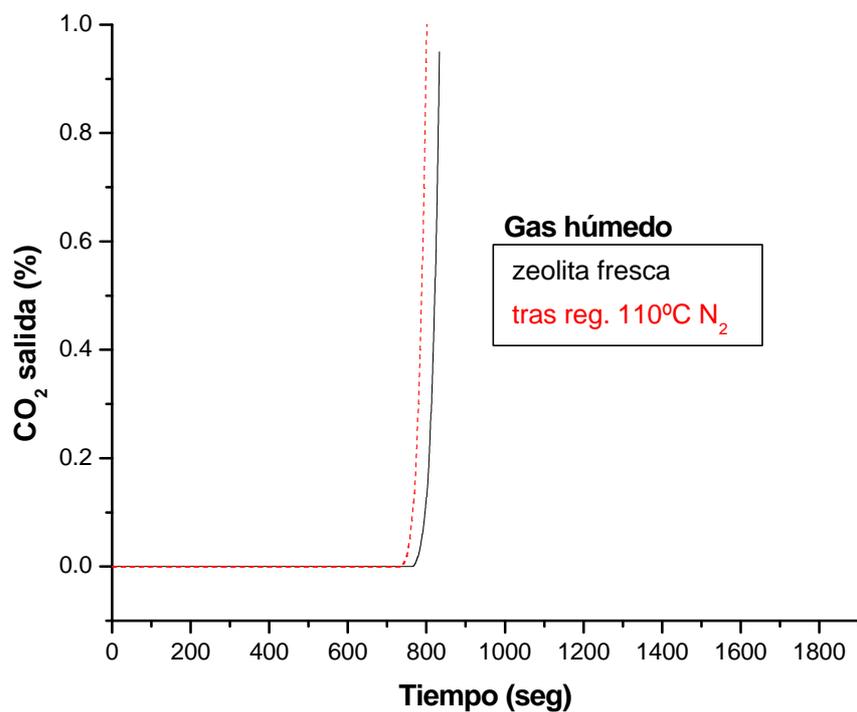


Figura 22. Curvas de ruptura. Zeolita – Gas húmedo (15 % CO<sub>2</sub>, 10,7 % H<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub>).

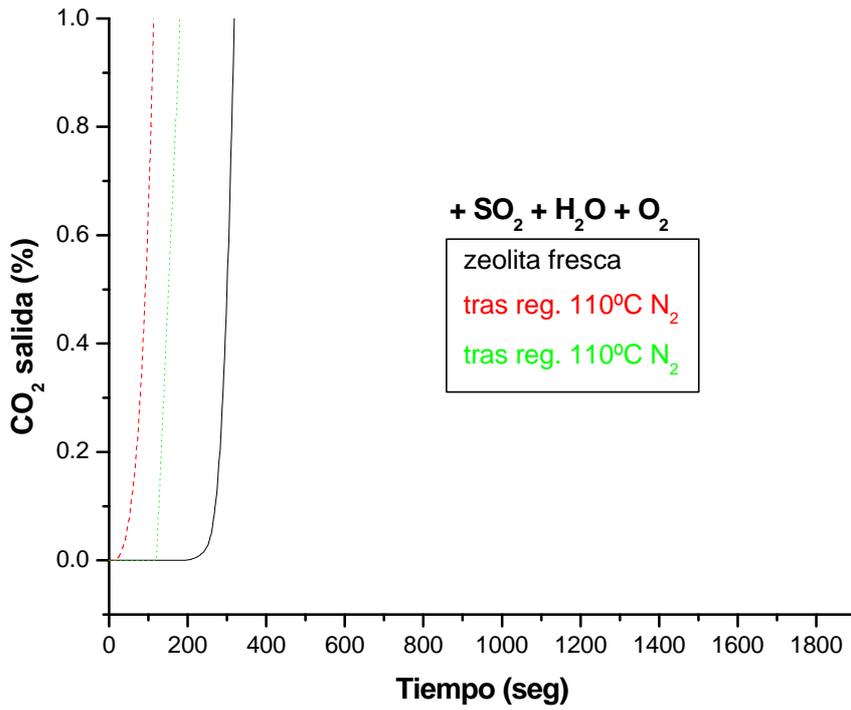


Figura 23. Curvas de ruptura. Zeolita – En presencia de O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (12,1 % CO<sub>2</sub>, 10,7 % H<sub>2</sub>O, 5,39 % O<sub>2</sub>, 174 ppm SO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>).

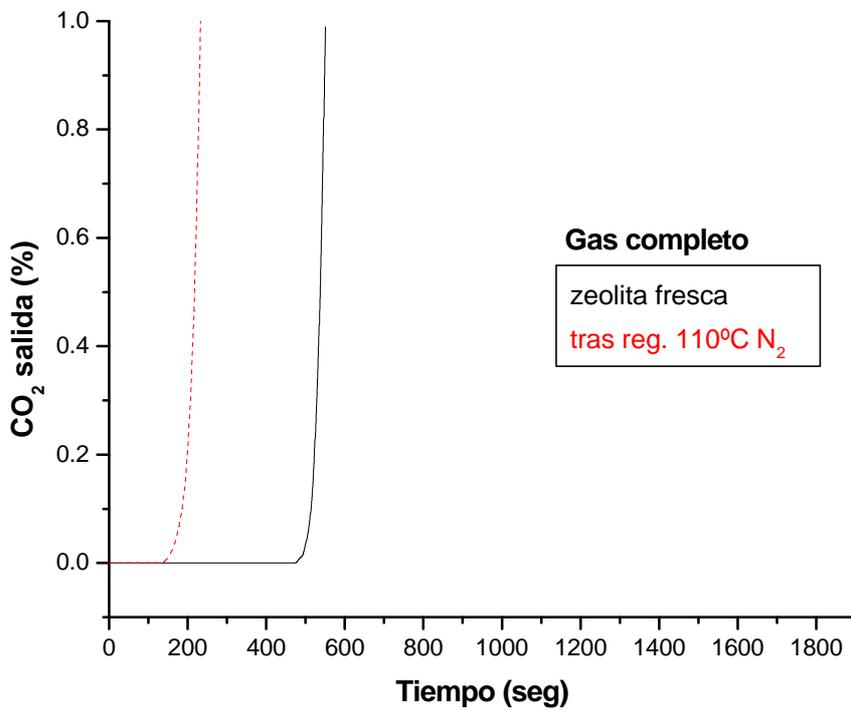


Figura 24. Curvas de ruptura. Zeolita – Gas completo (12,1 % CO<sub>2</sub>, 10,7 % H<sub>2</sub>O, 5,39 % O<sub>2</sub>, 174 ppm SO<sub>2</sub>, 495 ppm NO en N<sub>2</sub>).

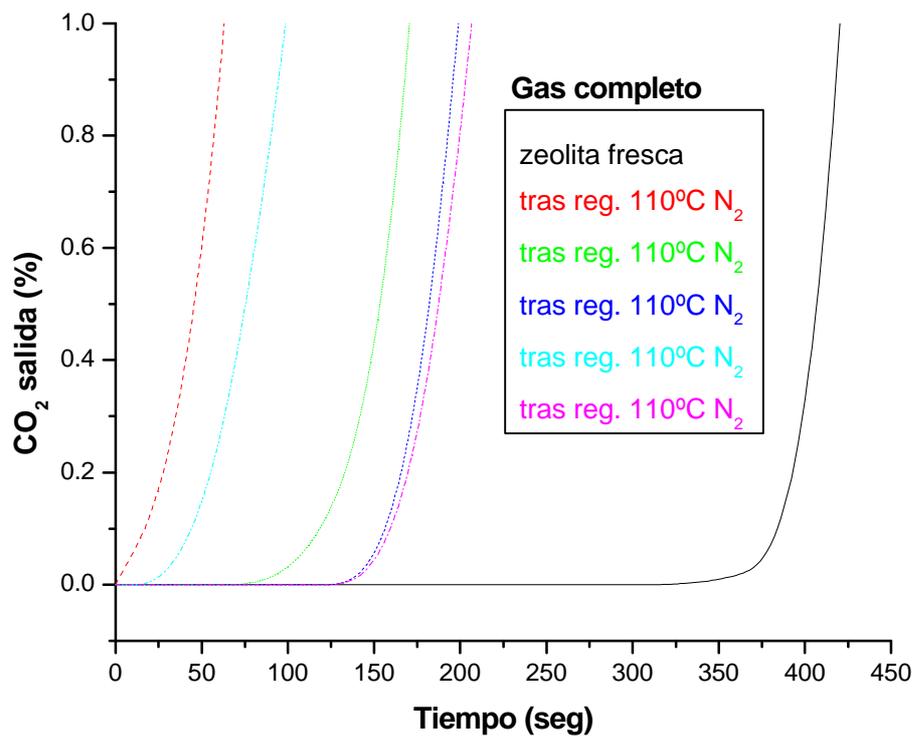


Figura 25. Curvas de ruptura. Zeolita – Gas completo (Ensayo multiciclo) (12,1 % CO<sub>2</sub>, 10,7 % H<sub>2</sub>O, 5,39 % O<sub>2</sub>, 174 ppm SO<sub>2</sub>, 495 ppm NO en N<sub>2</sub>).

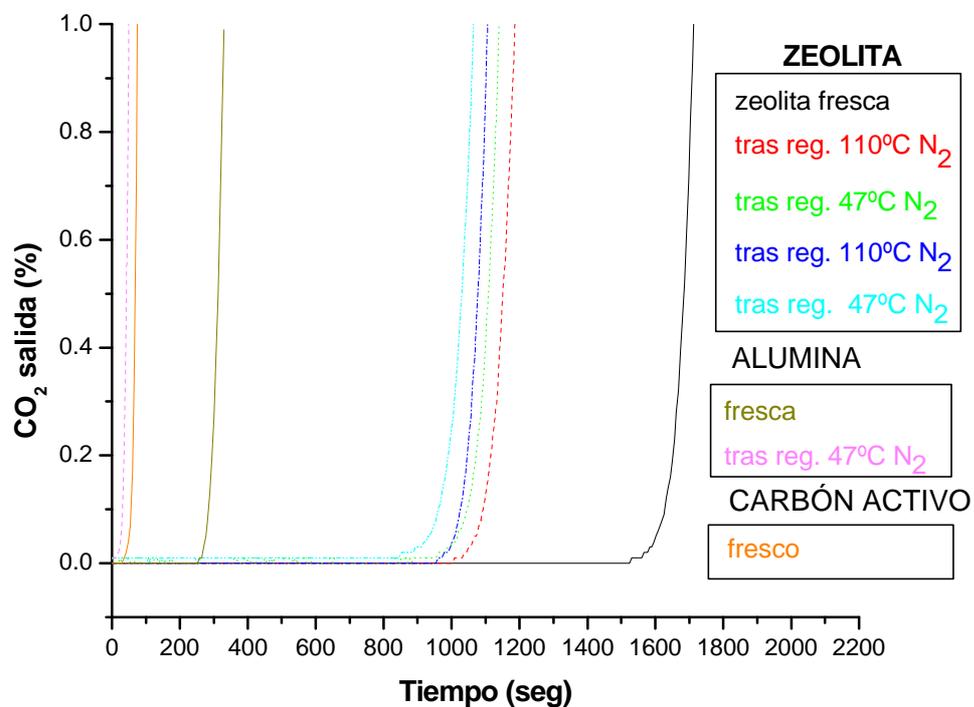


Figura 26. Comparativa curvas de ruptura de los distintos adsorbentes (Gas seco).

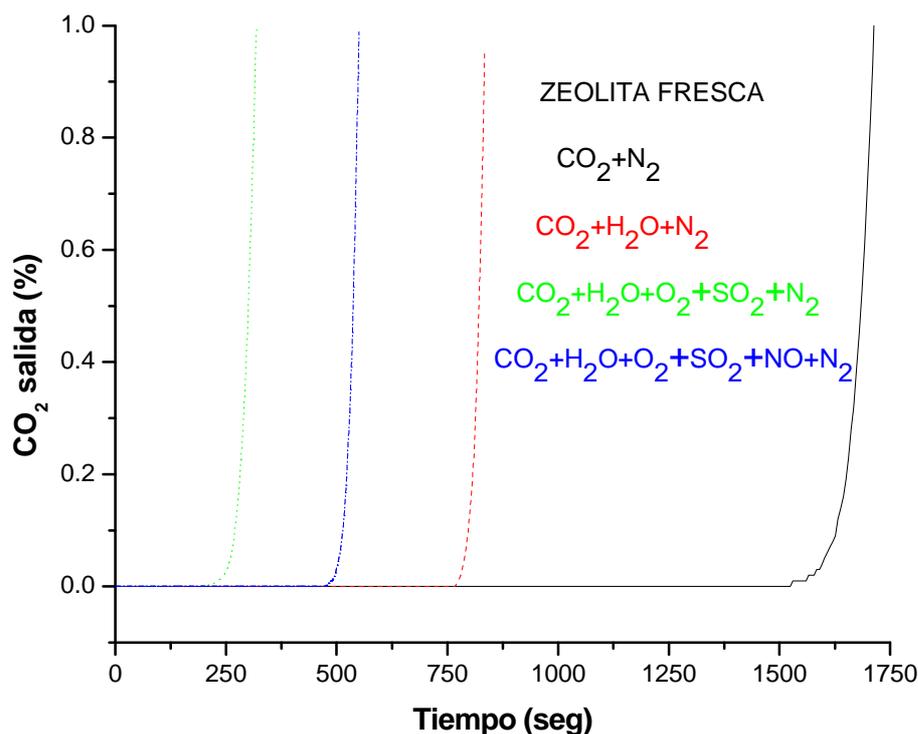


Figura 27. Comparativa curvas de ruptura de zeolita fresca (distinta composición de gas).

Con vistas a profundizar en el estudio de la influencia de los diferentes componentes del gas sobre el proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre la zeolita, se llevó a cabo una caracterización por XPS de las muestras, tanto de adsorbente fresco como usado en las diferentes condiciones. Se pretendía dilucidar la posible presencia de carbonatos, sulfitos o sulfatos, nitritos, nitratos, óxidos, hidróxidos, etc.

Los datos de XPS se obtuvieron empleando un espectrómetro Perkin-Elmer PHI 5400 equipado con una fuente de excitación con ánodo de Mg Ka ( $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ) y un tamaño de haz de 1 mm de diámetro. Las condiciones típicas de operación fueron: cañón de rayos X, 15 kV y 20 mA; presión en la cámara de análisis  $\sim 10^{-9}$  Torr; energía de paso, 89,5 eV para los espectros generales (0-1100 eV) y 35,75 eV para los espectros de alta resolución. Para considerar los efectos de carga sobre las energías de enlace medidas, se tomó como patrón de referencia la energía de enlace del pico C 1s (EB  $\sim 285,0 \text{ eV}$ ).

Analizando los resultados experimentales mostrados en la Tabla 7 y Figura 19, respectivamente, se deduce que en el caso de la alúmina activada se produce una pérdida muy acusada de capacidad de adsorción al pasar del primer ciclo de adsorción-desorción a los siguientes.

En efecto, en la Tabla 7 se observa una acusada disminución de la capacidad de

captura tanto neta como total, así como del tiempo útil de adsorción. En la Figura 19 se observa un desplazamiento de la curva de ruptura a tiempos más bajos, en consonancia con la tendencia observada en los parámetros de adsorción.

Por otro lado, en la Tabla 7 se observa una disminución en la temperatura máxima alcanzada durante la etapa de adsorción, al pasar del primer ciclo a los siguientes.

Este cambio en el comportamiento de adsorción de la alúmina activada, respecto al inicial (fresca), puede explicarse a partir del propio procedimiento de preparación del adsorbente y del tipo/s de adsorción que se produce en cada caso.

Según la información suministrada por el socio responsable de la preparación de la alúmina activada, el método de preparación de dicho adsorbente consiste en impregnación del soporte (alúmina) con una disolución de carbonato sódico, seguida de secado a 110 °C y posterior calcinación a 500 °C. Según información encontrada en bibliografía, el carbonato sódico anhidro (sólido) descompone al calentarse a temperaturas superiores a 400 °C, produciendo CO<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>O (sólido).

Como se comentó anteriormente, existe una gran diferencia entre la capacidad de adsorción de la alúmina activada fresca, según preparada, y la regenerada. Del mismo modo, se observa una gran disminución en la temperatura máxima alcanzada en el lecho durante la adsorción, siendo de 77 °C en el caso del adsorbente fresco, y solo de 51 °C en el segundo y tercer ciclo, tras la regeneración del mismo en N<sub>2</sub> a 47 °C.

Creemos que la razón para esta diferencia en el comportamiento de adsorción tiene su origen en los diferentes tipos de adsorción que se producen en cada caso. En el caso de la alúmina activada fresca, el sodio presente en la muestra se encuentra en su gran mayoría como Na<sub>2</sub>O. Éste, durante el proceso de adsorción se carbonataría por reacción química con parte del CO<sub>2</sub> presente en el gas (adsorción química), siendo éste un proceso más exotérmico que el de la adsorción física de CO<sub>2</sub> sobre la propia alúmina activada, el cual ocurriría simultáneamente a la adsorción química. Durante la etapa de regeneración, la cual se realiza a 47 °C en N<sub>2</sub>, sólo se logra desorber el CO<sub>2</sub> retenido en la etapa anterior por adsorción física, dado que, como se comentó anteriormente, se necesitan temperaturas superiores a 400 °C para descomponer el carbonato sódico formado por adsorción química. De ahí que en etapas de adsorción sucesivas sobre alúmina activada regenerada, la capacidad de adsorción disminuya y no se alcancen temperaturas tan elevadas en el lecho de adsorbente.

Por otro lado, la alúmina activada muestra un pobre comportamiento de adsorción, con

bajas capacidades de adsorción (incluso fresca) y poca efectividad de regeneración en las condiciones de operación impuestas por la potencial aplicación del proceso (a la salida de la torre de desulfuración), debido a que las temperaturas son inferiores a la requeridas para una regeneración eficaz del adsorbente. Por este motivo, se descartó la realización de ciclos sucesivos de adsorción-desorción variando la composición del gas.

En cuanto al carbón activo comercial presenta una baja capacidad de adsorción, incluso en el caso de utilizar adsorbente fresco, tal como se deduce de los resultados experimentales mostrados en la Tabla 8 y en la Figura 20, respectivamente. Por este motivo, solo se analizó el comportamiento en el primer ciclo de adsorción, descartándose tanto la regeneración posterior como la realización de ciclos sucesivos de adsorción-desorción variando la composición de gas.

En cuanto a la zeolita comercial (tipo zeolita 13X), de gran similitud con la que se pretendía desarrollar en el proyecto a partir de cenizas de centrales térmicas, en el caso de la mezcla binaria de CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>, se produce una pérdida acusada de capacidad de adsorción al pasar del primer ciclo adsorción-desorción a los siguientes, tal como se deduce de los resultados experimentales mostrados en la Tabla 9 y en la Figura 21, respectivamente. Asimismo, se observa que tiene lugar una disminución gradual de la capacidad de adsorción al pasar del segundo ciclo a los siguientes.

Así, en la Tabla 9 puede observarse una acusada disminución tanto de la capacidad de captura neta como del tiempo útil de adsorción en la zeolita regenerada con respecto a la zeolita fresca y una disminución más paulatina en los ciclos sucesivos. En la Figura 21, se observa un desplazamiento de la curva de ruptura a tiempos más bajos, en consonancia con la tendencia observada en dichos parámetros de adsorción. En la Tabla 9, se observa así mismo, que se produce una disminución en la temperatura máxima alcanzada durante la etapa de adsorción, al pasar del primer ciclo a los siguientes.

Con el objetivo de analizar la influencia de la temperatura de regeneración en el comportamiento posterior del adsorbente se alternó el valor de dicho parámetro (110°C y 47 °C) en los ciclos sucesivos de adsorción-desorción. Del análisis de los parámetros de adsorción en la Tabla 9, y de la tendencia de las curvas de ruptura en la Figura 21, se deduce que la regeneración a 110 °C es ligeramente más efectiva que a 47 °C. Sin embargo, habría que analizar si la penalización energética asociada al incremento de temperatura de desorción es compensada con la mejora en la eficacia de regeneración conseguida.

El cambio en el comportamiento de adsorción de la zeolita regenerada con respecto al inicial (fresca), puede explicarse de acuerdo a la información del fabricante. Según ésta, la zeolita se suministra en su forma sódica (con fórmula química típica  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) y se recomiendan temperaturas de 180-200 °C para la regeneración de la misma por eliminación de  $\text{CO}_2$ . Por tanto, dado que las condiciones de operación impuestas por la potencial aplicación del proceso (a la salida de la torre de desulfuración) no permiten alcanzar las temperaturas requeridas para una regeneración eficaz del adsorbente, durante la primera etapa de regeneración de la zeolita (a 110 °C en  $\text{N}_2$ ) sólo se logra desorber parte del  $\text{CO}_2$  retenido en la etapa anterior. De ahí que en adsorciones sucesivas sobre la zeolita regenerada, la capacidad de adsorción disminuya y no se alcancen temperaturas tan elevadas en el lecho de adsorbente. Por otro lado, se observa una pérdida progresiva de la capacidad de adsorción a medida que avanzamos en el número de ciclos de adsorción-regeneración.

Por otro lado, si se comparan las curvas de ruptura de la alúmina activada, carbón activo y de la zeolita en presencia de gas seco (Figura 26) se deduce que el comportamiento de ésta es muy superior tanto al de la alúmina activada como del carbón activo. Por ello, se seleccionó la zeolita como adsorbente más prometedor y se procedió a profundizar en el estudio de los procesos de adsorción/desorción de  $\text{CO}_2$ , en distintas condiciones y durante sucesivos ciclos de adsorción-desorción, sobre la zeolita.

La presencia de agua en el gas afecta muy negativamente al comportamiento de la zeolita, con toda probabilidad debido a adsorción competitiva sobre los centros ácidos de la zeolita. En efecto, por comparación entre las Tablas 9 y 10 se observa una acusada disminución de la capacidad de adsorción tanto neta como total, así como del tiempo útil de adsorción, en el ensayo con zeolita fresca, con respecto al correspondiente en ausencia de agua. En la Figura 27 se observa un brusco desplazamiento de la curva de ruptura de la zeolita fresca a tiempos más cortos con respecto a la curva en ausencia de agua, en consonancia con la tendencia mostrada por los parámetros de adsorción.

Por otro lado, como se desprende de los resultados experimentales mostrados en la Tabla 10 y la Figura 22, en presencia de agua la regeneración a 110°C tampoco resulta eficaz, observándose una pérdida de capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  en la zeolita regenerada y un desplazamiento de la curva de ruptura correspondiente al segundo ciclo de adsorción a tiempos más cortos, pues según información del fabricante, se requieren temperaturas del orden de 240-300 °C (soplado en gas seco durante alrededor de cinco horas) para una apropiada regeneración del adsorbente por desorción del agua.

La presencia simultánea de agua y  $\text{SO}_2$  tiene un efecto negativo sinérgico sobre la adsorción de  $\text{CO}_2$ . Tanto el  $\text{H}_2\text{O}$  como el  $\text{SO}_2$  parecen competir con el  $\text{CO}_2$  por los centros de adsorción superficiales en la zeolita. En efecto, por comparación entre las Tablas 9, 10 y 11 se observa una acusada disminución de la capacidad de adsorción tanto neta como total, así como del tiempo útil de adsorción, en el ensayo con zeolita fresca, con respecto a los correspondientes en ausencia y presencia de agua. En la Figura 27 se observa un acusado desplazamiento de la curva de ruptura de la zeolita fresca a tiempos mucho más cortos con respecto a las correspondientes en ausencia y presencia de agua, en consonancia con la tendencia mostrada por los parámetros de adsorción.

Los resultados experimentales mostrados en la Tabla 11 y la Figura 23, parecen indicar que en presencia simultánea de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  la regeneración a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  tampoco resulta eficaz, observándose una pérdida de capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  al pasar del primer ciclo a los siguientes y un desplazamiento de la curva de ruptura correspondiente a tiempos más cortos. Por otro lado, de estos resultados experimentales también se deduce que, dado que el procedimiento de regeneración (impuesto por las condiciones reales de aplicación) no está optimizado, se aprecia una falta de reproducibilidad en los ciclos consecutivos de adsorción-desorción.

Sin embargo, cuando  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{NO}$  coexisten en el gas de ensayo, el anteriormente comentado efecto negativo sinérgico sobre la adsorción de  $\text{CO}_2$  se atenúa ligeramente. Esto podría ser debido a una posible oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  (pues en presencia de oxígeno el  $\text{NO}$  es un conocido activador de las reacciones de oxidación), presentando éste último una menor tendencia a adsorberse sobre la zeolita.

Los resultados experimentales mostrados en las Tablas 12 y 13 y en las Figuras 24 y 25, parecen indicar que en presencia simultánea de  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  la regeneración a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  también es ineficaz, observándose una pérdida de capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  y un desplazamiento de la curva de ruptura correspondiente a tiempos más cortos, al pasar del primer ciclo a los siguientes, si bien en estos últimos el comportamiento de adsorción observado es muy similar. Por análisis de estos resultados experimentales se hace también patente la falta de reproducibilidad en los ciclos consecutivos de adsorción-desorción a resultas de la no idoneidad del procedimiento de regeneración (soplado en  $\text{N}_2$  a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  hasta que no aparece  $\text{CO}_2$  en el gas de salida y aproximadamente una hora adicional) impuesto por las condiciones de aplicación a la salida de la torre de desulfuración de la central de carbón pulverizado convencional.

No se ha obtenido mucha información a partir de los análisis por XPS de las muestras y además los resultados no pueden considerarse concluyentes, ya que por un lado la adsorción se está llevando a cabo a muy baja temperatura donde están más desfavorecidos los posibles procesos de desactivación por formación de compuestos de azufre o nitrógeno y por sinterización térmica ó hidrotérmica. Por otro lado las condiciones de operación utilizadas tanto en la preparación (es necesario secar la muestra) como en el análisis de las muestras (se lleva a cabo a alto vacío) podría provocar la desgasificación de las muestras y, por tanto, la desorción de los posibles compuestos superficiales adsorbidos. Aún con estas premisas, los resultados de XPS indicaron que el contenido de carbono en las muestras usadas es muy bajo, apareciendo indicios de presencia de carbonatos o bicarbonatos en muy baja proporción. En las muestras utilizadas en presencia de H<sub>2</sub>O, se aprecian indicios de una posible hidroxilación de la zeolita. No se encontraron indicios de presencia de azufre en las muestras.

Como conclusión final se puede decir que ninguno de los materiales estudiados parece de susceptible aplicación a la captura de CO<sub>2</sub> por adsorción física en condiciones representativas de los gases residuales a la salida de la torre de desulfuración de centrales convencionales de combustión de carbón pulverizado. Por un lado, la alúmina y el carbón activo presentaron baja capacidad de captura incluso frescos y en presencia de gas seco. Por otro lado, el adsorbente seleccionado como más prometedor, la zeolita tipo X, presenta una serie de limitaciones en cuanto a su aplicación a este caso concreto, pues aun mostrando cierta capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, presenta una baja selectividad en la adsorción, con el inconveniente adicional de que requiere unas condiciones muy enérgicas de regeneración (elevadas temperaturas y tiempos de regeneración) que no son compatibles con las condiciones de operación y requerimientos técnico-económicos y de eficiencia energética del proceso.

## **6 ANÁLISIS GLOBAL. EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS Y FUTUROS DESARROLLOS**

### **6.1 Evaluación de alternativas**

Del análisis de los estudios experimentales de comparación de los adsorbentes suministrados por otros miembros del consorcio (Universidades y/o CSIC) para captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión, se desprende que, aun siendo prometedores, ya que todos ellos presentan una eficacia de captura superior al 90 % (lo cual le permitiría competir con la tecnología de lavado con aminas), ninguno de los materiales estudiados parece de susceptible aplicación directa a la captura de CO<sub>2</sub> por adsorción física en condiciones representativas de los gases residuales a la salida de la torre de desulfuración de centrales convencionales de combustión de carbón pulverizado.

Por un lado, la alúmina activada muestra un pobre comportamiento de adsorción, con bajas capacidades de adsorción (incluso fresca) y poca efectividad de regeneración en las condiciones de operación impuestas por la potencial aplicación del proceso (a la salida de la torre de desulfuración), debido a que las temperaturas son inferiores a las requeridas para una regeneración eficaz del adsorbente.

En cuanto al carbón activo comercial presenta una baja capacidad de captura, incluso en el caso de utilizar adsorbente fresco y en presencia de gas seco.

Por otro lado, el adsorbente seleccionado como más prometedor, la zeolita tipo X, presenta una serie de limitaciones en cuanto a su aplicación a este caso concreto, pues aun mostrando cierta capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, presenta una baja selectividad en presencia de otros componentes habituales del gas residual tales como H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, con el inconveniente adicional de que requiere unas condiciones muy enérgicas de regeneración (elevadas temperaturas y tiempos de regeneración) que no son compatibles con las condiciones de operación y requerimientos técnico-económicos y de eficiencia energética del proceso.

Por último, en cuanto a los materiales de sílice mesoestructurada impregnados con PEI, aun siendo prometedores los resultados obtenidos a escala de laboratorio, no fue posible su preparación en cantidades suficientes para su estudio a escala piloto.

## 6.2 Futuros desarrollos

La experimentación llevada a cabo sobre estos adsorbentes para la captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión en gases residuales a presión atmosférica ha demostrado la necesidad de utilizar adsorbentes de tipo químico. En efecto, del análisis anterior se desprende que es necesaria una optimización o mejora de los distintos adsorbentes estudiados, pues en general presentan baja capacidad de adsorción y selectividad a CO<sub>2</sub>. Por tanto, la captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión utilizando este tipo de adsorbentes no se puede conseguir en condiciones competitivas mediante adsorción física únicamente. Actualmente el reto está en encontrar adsorbentes con una alta capacidad cíclica de adsorción, velocidad de adsorción y selectividad a CO<sub>2</sub> y con una buena estabilidad químicotérmica (ZEP, 2009) y en el desarrollo de nuevos procesos y sistemas más eficientes y de menor consumo energético que permitan separar selectivamente el CO<sub>2</sub> sin el impacto negativo de gases coexistentes tales como H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO, etc. (Song, 2006).

Para dar respuesta a estos retos se ha propuesto el desarrollo de adsorbentes sólidos regenerables híbridos (adsorción física-química), que consisten fundamentalmente en adsorbentes sólidos similares a los estudiados (carbón activo, alúmina, silicatos y aluminosilicatos micro/mesoporosos, etc.) activados ó promocionados químicamente con distintos agentes (cationes alcalinos o alcalinotérreos, grupos nitrogenados, etc.).

En la línea de los adsorbentes basados en materiales mesoporosos, un futuro desarrollo que parece prometedor es mejorarlos por impregnación con polímeros tipo amina de distinta naturaleza (PEI, DEA, etc.). Por ejemplo, el tamiz molecular mesoporoso MCM-41 modificado con polietilenimina (PEI) se ha identificado como un adsorbente selectivo a CO<sub>2</sub> de gran capacidad de adsorción. Parece ser que el adsorbente MCM41-PEI tiene mayor capacidad de adsorción que el PEI y el MCM-41 por separado y puede usarse como un adsorbente selectivo para la adsorción de CO<sub>2</sub> en mezclas gaseosas, sin pre-eliminación de la humedad porque ésta incluso mejora la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. Utilizando polietilenglicol como aditivo en el adsorbente modificado MCM-41-PEI, se incrementa no solo la capacidad de adsorción, sino también las velocidades de adsorción/desorción (Song, 2006).

En cuanto a los carbones activos, su futuro desarrollo pasaría por la funcionalización de su superficie, mediante tratamientos superficiales que favorezcan la incorporación de grupos básicos en la misma, principalmente tipo amina, así como, por preparación de matrices

adsorbentes de carbón con alto contenido en nitrógeno mediante carbonización y posterior activación química o térmica de compuestos de nitrógeno (Drage y col., 2009, Pis y col, 2007). Otros materiales carbonosos prometedores para la captura de CO<sub>2</sub> a baja temperatura son los nanotubos de carbono, pudiendo ser también modificados con aminas (Lu y otros, 2009).

En cuanto a los materiales zeolíticos, su futuro desarrollo implicaría su modificación con cationes alcalinos o alcalinotérreos, lo cual revertiría en una mayor capacidad de adsorción, velocidad de captación de CO<sub>2</sub> y facilidad de regeneración (debido a una desorción a menor temperatura del CO<sub>2</sub> retenido) (Webley y col. 2007; Ordoñez y col. 2008).

La utilización de la promoción electroquímica para mejorar la captura de CO<sub>2</sub> por adsorción podría contribuir a la consecución de los retos propuestos. Este fenómeno consiste en aprovechar la posibilidad de modificar los procesos de quimisorción entre un sólido adsorbente y los distintos adsorbatos gaseosos coexistentes por aplicación controlada de un potencial o corriente eléctrica (Vayenas y otros, 1988) para mejorar la capacidad, velocidad y selectividad de adsorción del adsorbato de interés sobre el adsorbente.

Recientemente (Quan y otros, 2007) se ha demostrado que es posible mejorar la capacidad y velocidad de adsorción de un carbón activo mediante la aplicación controlada de un potencial eléctrico. Por polarización electroquímica se consiguieron modificar además de las propiedades químicas superficiales (grupos funcionales superficiales) y la afinidad entre adsorbatos y adsorbente, el área superficial y la distribución de tamaño de poros de dicho adsorbente.

También se han encontrado algunos trabajos referentes a la promoción electroquímica de la catálisis aplicada a procesos de reducción y valorización de CO<sub>2</sub>. Este efecto tiene lugar cuando se aplica una corriente eléctrica entre una película metálica activa (electrodo de trabajo o catalizador) y un segundo electrodo (contraelectrodo) depositados a ambos lados de un electrolito sólido (conductor iónico), provocando el movimiento de especies promotoras hacia la superficie del catalizador, modificando la capacidad de quimisorción de las diferentes especies. El origen del mismo radica en la modificación de los procesos de adsorción de las diferentes especies que participan en la reacción, dependiendo de su naturaleza electropositiva o electronegativa. Si bien, dado que la quimisorción entre el catalizador y las moléculas de reactivo es una etapa previa a cualquier proceso catalítico, parece lógico considerar la aplicación del fenómeno de promoción electroquímica a la captura de CO<sub>2</sub> por adsorción.

Recientemente (de Lucas Consuegra y otros, 2009) se ha investigado el uso de un catalizador electroquímico (Pt/K- $\beta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para el proceso de almacenamiento/reducción de NO<sub>x</sub>. Los resultados del estudio demostraron que el sistema era también capaz de capturar electroquímicamente CO<sub>2</sub> en forma de carbonatos o bicarbonatos por los iones potasio enviados al catalizador mediante aplicación de un potencial negativo, y una vez alcanzada la saturación de los centros de potasio fue posible regenerar el electrocatalizador por descomposición separada de los compuestos (nitritos/nitratos y carbonatos/bicarbonatos) previamente almacenados a diferentes potenciales positivos. Estos sistemas presentan la ventaja de que tanto la captura de CO<sub>2</sub> como la regeneración del catalizador pudieron ser monitorizadas y controladas por vía electroquímica, lo cual supone una importante mejora tecnológica respecto a las tecnologías de captura por adsorción física convencional. Por otro lado, la regeneración del adsorbente se llevaría a cabo simplemente por aplicación de un pequeño potencial positivo, sin necesidad de aumentar la temperatura de operación, con el consiguiente ahorro energético. Por tanto, el desarrollo con éxito de estos sistemas permitiría disponer de nuevos procesos más eficientes y de menor consumo energético que permitan separar selectivamente el CO<sub>2</sub> sin el impacto negativo de gases coexistentes tales como H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO, etc.

## 7 BIBLIOGRAFÍA

- Anand, M. et al., 1995. APCI report for DOE.
- Auroux, A., Gervasini, A., 1990. "Microcalorimetric study of the activity and basicity of metal oxides surface, *J. Phys. Chem.*, 94, 6371.
- CENIT-CO2 Informe de Captura de CO2 mediante tecnologías de adsorción física: Caracterización de loadsorbentes, 2007
- CENIT-CO2, Informe Estado del Arte Captura CO2, 2007
- Chafee A et al, 2007, CO2 Capture by adsorption: Materials and process development, *Int. J of Greenhouse Gas Control*
- Chang, A. C. C. et al., 2003. In-Situ Infrared Study of CO2 Adsorption on SBA-15 grafted with . - (aminopropyl)triethoxysilane. *Energy Fuels*, 17, 468.
- Chen, Z., Chanda, M., 2002. Gel-coated polymeric solid amine for sorption of carbon dioxide from humid air. *J. Polym. Mater.*, 19, 381-387.
- Ding, Y., Alpay, E., 2000. "Equilibria and kinetics of CO2 adsorption on hydrotalcite adsorbent", *Chem. Eng. Sci.*, 55, 3461-3474.
- Everett DH, 1988. *Characterisation of Porous Solids*, 1, Unger KK et al. Eds. Elsevier.
- Ficcilar B et al, 2006, Breakthrough analysis for Co2 removal by activated hydrotalcite and soda ash, *Cat Today*, 115 (2006) 274-278
- Gauden, PA et al, 2007, CO2 sorption on substituted carbon materials computational chemistry studies, *Appl. Surf Sci*, 253 (2007) 5726-5731
- Knöfel et al (2007) Functionalised micro-/mesoporous silica for the adsorption of carbon dioxide, *Micro and Mesop. Mat.* 99 (2007) 79-85
- Linares-Solano A. 1986. Textural characterization of porous carbons by physical adsorptions of gasses. In: Figueredo J.L. Moulijn J.A. editors. *Carbon and coal gasification*, Dordrecht, The Netherlands: Martinus Nijhoff, 137-178.
- Linares-Solano A. et al., 1998. Further advances in the characterization of microporous carbons by physical adsorption of gases. *Tanso* 185, 316-325.
- Liu X et al, 2007, Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture/separation of CO2 and CH4, *Chem eng Sci* 62 (2007) 1101-1110
- Plaza, MG et al, 2007, CO2 capture by adsorption with nitrogen enriched carbons, *Fuel* 86 (2007) 2204-2212
- Satyapal, S., 2001. Performance and Properties of a Solid Amine Sorbent for Carbon Dioxide Removal in Space Life Support Applications. *Energy & Fuels*, 2001, 15, 250
- Sing KSW et al., 1985. *Pure & Applied Chemistry* 57, 603.
- Siriwardane R.V. et al., 2001. Adsorption of CO2 on Molecular Sieves and Activated Carbon, *Energy and Fuels* 15, 279-284.
- Takamura et al., 1999. Study on CO2 removal Technology from Flue Gas of Thermal Power Plant by combined System with Pressure Swing Adsorption and Super Cold Separator. *Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. 13-16 Aug 2000. Ciarns, Australia.
- Thambimuthu KV. et al., 2002. CO2 Capture and Reuse. CANMET Energy Technology Centre, Natural Resources Canada IEA Greenhouse Gas R&D Programme Cheltenham, United Kingdom
- Van der Vaart, R. et al., 2000. Single and mixed gas adsorption equilibria of carbon dioxide/methane on activated carbon. *Adsorption*, 6, 311-323
- Walton et al, (2006) CO2 adsorption in y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange, *Micr. And Mesop. Mat.* 91 (2006) 78-84
- Zhang X et al, 2006, Chemical fixation of carbon dioxide to propylene carbonate over amine-functionalized silica catalysts, *Cat. Today* 115 (2006) 102-106
- Zero Emission Platform (ZEP), "Recommendations for long term RTD plans beyond 2020 within EC and National RTD Programmes in support of deployment of CCS in Europe", 2009.
- Song, "Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO2 for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing", *Catal. Today* 115 (2006) 2-32.
- T. C. Drage, K. M. Smith, C. Pevida, A. Arenillas, C. E. Snape, "Development of adsorbent technologies for post-combustion CO2 capture", *Energy Procedia* 1 (2009) 881-884.
- M. G. Plaza, C. Pevida, A. Arenillas, F. Rubiera, J. J. Pis, "CO2 capture by adsorption with nitrogen enriched carbons", *Fuel* 86, (2007) 2204-2212.
- F. Su, C. Lu, W. Cnen, H. Bai, J. F. Hwang, "Capture of CO2 from flue gas via multiwalled carbon nanotubes", *Science of the Total Environment* 407, (2009) 3017-3023.
- G. Li, P. Xiao, P. A. Webley, J. Zhang, R. Singh, "Competition of CO2/H2O in adsorption based CO2

- capture”, *Energy Procedia* 1, (2009) 1123-1130.
- E. Díaz, E. Muñoz, A. Vega, S. Ordoñez, “ Enhancement of the CO<sub>2</sub> retention capacity of X zeolites by Na and Cs-treatments”, *Chemosphere* 70, (2008) 1375-1382.
  - C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. Neophytites, “Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity”, *J. Phys. Chem.* 92, (1988) 5083-5085.
  - Y. Han, X. Quan, S. Chen, S. Wang, Y. Zhang, “Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations”, *Electrochim. Acta* 52, (2007) 3075-3081.
  - de Lucas-Consuegra, A. Caravaca, M. J. Martín de Vidales, F. Dorado, S. Balomenou, D. Tsiplakides, P. Vernoux, J. L. Valverde, “An electrochemically assisted NO<sub>x</sub> storage/reduction catalyst operating under fixed lean burn conditions”, *Catal. Commun.* 11, (2009) 247-251.