Informes Técnicos Ciemat

1307

Diciembre, 2013

Estudios de la Reacción WGS-Adsorbente a Escala de Laboratorio

M. Maroño
Y. Torreiro

GOBIERNO DE ESPAÑA

MINISTERIO DE ECONOMÍA Y COMPETITIVIDAD

Ciemat
Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas

Informes Técnicos Ciemat

1307

Diciembre, 2013

Estudios de la Reacción WGS-Adsorbente a Escala de Laboratorio

M. Maroño
Y. Torreiro

Departamento de Energía

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 -26385-2011
ISSN: 1135 - 9420
NIPO: 721-14-004-6

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S54
ADSORBENTS; CATALYSTS; TESTING; TEMPERATURE DEPENDENCE;
CARBON DIOXIDE; HYBRID SYSTEMS

Estudios de la Reacción WGS-Adsorbente a Escala de Laboratorio

Maroño, M.; Torreiro, Y.
22 pp. 4 ref. 18 figs. 3 tablas

Resumen:

Este informe recoge los resultados más importantes de los experimentos realizados en la tarea de proyecto "Estudios experimentales WGS-adsorbente" dentro del proyecto CAPHIGAS perteneciente el Plan Nacional 2008-2011 (referencia ENE2009-08002). Se describe el comportamiento del sistema binario adsorbente-catalizador que posteriormente se empleará en el sistema híbrido adsorbente-catalizador-membrana diseñado y desarrollado en el proyecto. Se analiza la influencia de las principales variables de operación y se determina la relación de volumen adsorbente-catalizador óptima para su uso en el sistema híbrido.

WGS-Adsorbent Reaction Studies at Laboratory Scale

Maroño, M.; Torreiro, Y.
22 pp. 4 ref. 18 figs. 3 tables

Abstract:

This document reports the most significant results obtained during the experimental work performed under task "WGS-adsorbent experimental studies" within CAPHIGAS project (National Research Plan 2008-2011, ref: ENE2009-08002). The behavior of the binary adsorbent-catalyst system which will be used in the hybrid system is described in this document. Main results reported here were used during the design and development of the hybrid system adsorbent-catalyst-membrane proposed in the CAPHIGAS project. The influence of main operating parameters and the optimized volume ratio adsorbent-catalyst are also presented in this report.

PROYECTO CAPHIGAS

REF: ENE2009-08002

INFORME DE TAREA

ESTUDIOS DE LA REACCIÓN WGS-ADSORBENTE A ESCALA DE LABORATORIO

Marta Maroño, Yarima Torreiro

Diciembre 2013

CONTENIDO

1. Antecedentes 5
2. Estudio de la actividad catalítica del adsorbente 6
2.1 Efecto de la alimentación 6
2.2 Efecto de la temperatura de adsorción en la actividad catalítica y capacidad de captura del adsorbente alimentando mezcla simplificada 8
2.3 Efecto ciclos adsorción-desorción 11
3. Resultados de los ensayos WGS-adsorbente a escala de laboratorio 13
3.1 Relación volumétrica adsorbente-catalizador 13
3.1.1 Catalizador 13
3.1.2 Ensayos realizados usando una relación adsorbente/catalizador (Vads/Vcat) igual a 5 14
3.1.3 Ensayos realizados usando una relación adsorbente/catalizador (Vads/Vcat) igual a 10 16
3.2 Comportamiento del sistema adsorbente-catalizador en ensayos cíclicos de adsorción/desorción 17
4. Conclusiones 21
5. Tareas futuras 22
6. Bibliografía 22

1. Antecedentes

El proyecto CAPHIGAS "Diseño de un sistema híbrido WGS adsorbente-membrana para la captura de CO_2 con producción de H_2" (Referencia ENE2009-08002), tiene como objetivo final el diseño de un sistema híbrido adsorbente-catalizador-membrana para la captura de CO_2 con producción de H_2 aplicable a procesos IGCC. En el primer informe técnico, publicado en 2012 [1], se describieron las actividades experimentales llevadas a cabo dentro de las tareas L-1 y L-2 del proyecto (Estudios de captura de CO_2 a escala laboratorio y selección del adsorbente más prometedor). En concreto las tareas realizadas fueron las siguientes:

- √ Selección y caracterización de materiales sólidos regenerables para capturar CO_2 en las condiciones del proyecto
- √ Estudios a escala laboratorio de la capacidad de captura de los materiales seleccionados
- √ Estudio del efecto de los principales parámetros de operación en la capacidad de captura y funcionamiento de los materiales: temperatura, presión, presencia de vapor de agua, velocidad espacial y presencia de los demás componentes del gas de síntesis.

Las principales conclusiones que se han obtenido de los trabajos previos realizados son las siguientes [2,3]:

- De las tres familias de materiales estudiados tan solo los hidróxidos (hidrotalcitas) y los carbonatos (dolomitas) han mostrado ser de interés para el proyecto
- Las capacidades de captura de los materiales en las condiciones del proyecto no parecen estar vinculadas a sus propiedades texturales ya que en el intervalo de temperaturas de 300ºC a 600ºC la captura de CO_2 tiene lugar mediante procesos de naturaleza química (enlaces químicos) reversible de forma que la presencia de agentes promotores favorece claramente la eficacia del proceso de captura.
- En este sentido las hidrotalcitas promovidas con carbonato potásico han resultado ser los materiales más interesantes y se seleccionó una temperatura de 600ºC como la más adecuada para preparar los adsorbentes (temperaturas más elevadas favorecían la formación de la fase espinela, no deseable).
- Se seleccionó el material MG61-K_2CO_3 calcinado a 600ºC como el más prometedor para continuar los ensayos en las tareas siguientes del proyecto.
- Se comprobó que la presencia de vapor de agua favorecía claramente el proceso de captura y que presiones elevadas de CO_2 en el gas de alimentación proporcionaba capacidades de captura más elevadas.
- Se demostró que las hidrotalcitas poseen la propiedad conocida como "efecto memoria" ya que en presencia de vapor de agua y CO_2 son capaces de recuperar la estructura proporcionando un método eficaz para capturar CO_2.
- Se observó que velocidades espaciales crecientes aumentaban la cantidad total de CO_2 que puede capturar el material y reducían el tiempo de ruptura pero que el efecto era mucho menos significativo cuando se consideraba únicamente el proceso de adsorción hasta la ruptura en cuyo caso se obtuvieron capacidades de captura muy similares para las tres velocidades espaciales estudiadas.

- Además de la reconstrucción de la estructura como método de captura de CO_2 se comprobó que el CO_2 era retenido en el material por adsorción química debido a la formación de carbonatos debido a la presencia de K_2CO_3. La regeneración completa del adsorbente no es posible utilizando solo despresurización. Se comprobó que temperaturas de regeneración de 500ºC permitían regenerar completamente el adsorbente. Es necesario sin embargo estudiar el comportamiento del adsorbente en un funcionamiento cíclico.
- Al estudiar la influencia de la presencia de CO e H_2 en el gas de alimentación en el comportamiento del adsorbente se observó la presencia de actividad catalítica hacia la reacción WGS en el adsorbente lo cual resultará beneficioso al combinar el adsorbente con el catalizador en las tareas siguientes del proyecto.

La tarea L3 del proyecto (Estudios de la reacción WGS-adsorbente a escala laboratorio), se ha centrado en el estudio de la actividad catalítica del adsorbente y del comportamiento del sistema adsorbente-catalizador en las condiciones del proceso. Dichas condiciones se han seleccionado teniendo en cuenta que:

- El catalizador WGS empleado es un catalizador comercial de Fe-Cr de alta temperatura. A efectos de ser capaces de observar el efecto del adsorbente en la eficacia del catalizador interesa operar en un intervalo de condiciones de operación en las que el catalizador tenga actividad catalítica pero no sea excesivamente eficaz, para lo que se emplean temperaturas de entre 250ºC y 300ºC. En cuanto a la temperatura de desorción ésta debe ser inferior a 500ºC-600ºC pues el catalizador comienza a sinterizar y perder eficacia a esta temperatura.
- Además, y dados los resultados obtenidos en la fase previa del proyecto, se requieren presiones parciales de CO_2 elevadas así como también de H_2O para favorecer la captura.

Los resultados y conclusiones obtenidas se detallan a continuación.

2. Estudio de la actividad catalítica del adsorbente

2.1 Efecto de la alimentación

En primer lugar se estudió el comportamiento del adsorbente en condiciones realistas, empleando como gas de alimentación una mezcla que simula la composición del gas de síntesis de la planta GICC de Elcogás (22% H_2, 61% CO, 3.6% CO_2, 13.4% N_2). Como material adsorbente se emplearon 10 g de hidrotalcita MG61-K_2CO_3 dopada con un 20% en peso de K_2CO_3 y calcinada a 600ºC. Las condiciones empleadas en el ensayo fueron: T=300ºC, P=15 bar, y R=8.5, siendo R la relación molar vapor/CO. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2.1.1.

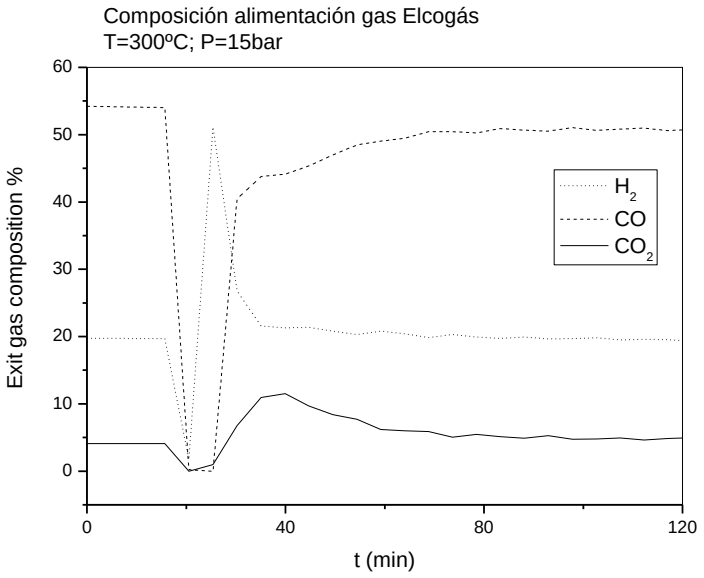

Figura 2.1.1 Alimentación ELCOGAS. T=300ºC, P=15bar, R=8.5.

Tal y como se puede observar en la figura 2.1.1, con esta composición de gas y en las condiciones de proceso tiene lugar la reacción WGS, de forma que el CO presente en el gas se convierte en CO_2 e H_2. Se observa que el CO_2 producido es capturado por el adsorbente pero éste se satura rápidamente y deja de tener lugar la reacción WGS. Estos resultados sugieren que el adsorbente muestra actividad catalítica hacia la reacción WGS y que la conversión de CO llega al 100% mientras no se satura el adsorbente. En este ensayo se ve que la presencia del adsorbente confirma el concepto de reacción mejorada por adsorción pero la cantidad de CO presente en el gas de alimentación es tan grande que el adsorbente se satura muy rápidamente. Una vez saturado el adsorbente se observa que la reacción WGS continúa en pequeña proporción (conversión de CO de aproximadamente 5%).

Para poder comprobar los diferentes fenómenos que pueden tener lugar en el adsorbente y observar mejor el fenómeno de reacción mejorada por adsorción se llevó a cabo un ensayo empleando como gas de alimentación una mezcla con composición simplificada (5%CO/N_2) en las mismas condiciones en las que se había realizado el ensayo anterior (T=300ºC, P=15 bar) y R=22. La figura 2.1.2 muestra los resultados obtenidos.

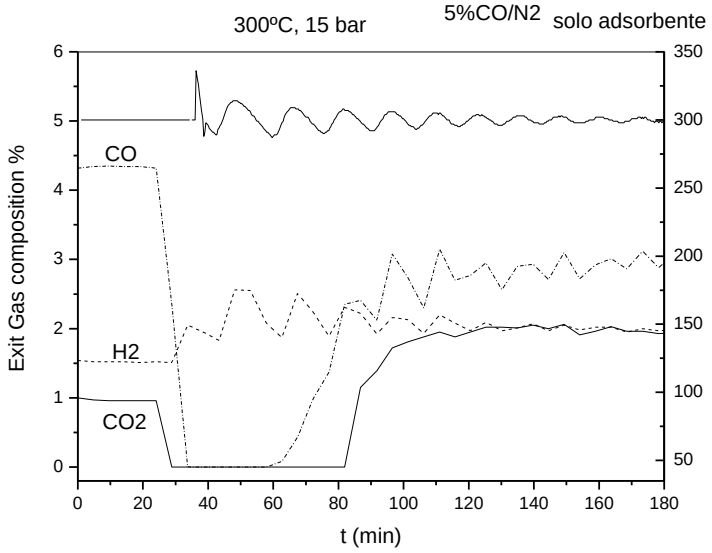

Figura 2.1.2 Alimentación 5%CO/N_2. T= 300ºC, P=15 bar, R=22.

En la figura 2.1.2 puede verse que a 300ºC ya se produce la reacción WGS en pequeña extensión (se detecta la presencia de H_2 y CO_2 en el gas, especies no presentes en la alimentación). En el momento en que comienza la adsorción (se pasa el gas por el reactor) la concentración de CO y de CO_2 bajan bruscamente a cero y se forma H_2. La curva del CO rompe antes que la del CO_2, es decir la conversión de CO empieza a disminuir antes de que se sature el adsorbente y se estabiliza al saturarse el adsorbente.

En el estado estacionario se obtiene una composición final aproximada de 3% CO y 2% de H_2 y CO_2. De una composición inicial teórica del 5% CO esto supone una conversión aproximada del 40%. Durante el tiempo que dura la adsorción el gas de salida consiste únicamente en H_2 puro.

Es interesante destacar que en este ensayo no se ha empleado catalizador por lo que debemos asumir que el adsorbente es capaz de catalizar la reacción WGS en esas condiciones de temperatura y presión. La capacidad de captura mostrada por el adsorbente en estas condiciones se ha calculado a partir de la curva de ruptura como la suma de CO_2 capturado desde que comienza la adsorción hasta que el contenido de CO_2 en los gases de salida se encuentra por encima de un 1%, proporcionando en este caso un valor de 0.995 mol/kg. El CO_2 capturado se calcula como:

(Moles CO iniciales-moles CO finales)-moles CO_2 finales

2.2 Efecto de la temperatura de adsorción en la actividad catalítica y capacidad de captura del adsorbente alimentando mezcla simplificada

En el caso de la reacción WGS, como es ligeramente exotérmica, a temperaturas bajas la reacción está termodinámicamente limitada mientras que a temperaturas altas es la cinética la que controla la reacción. En este sentido si el adsorbente posee actividad catalítica hacia la reacción WGS la temperatura jugará un papel relevante en su funcionamiento ya que como adsorbente requiere temperaturas bajas y como catalizador

altas. Para optimizar la eficacia del proceso de captura en condiciones de WGS se ha estudiado la influencia de la temperatura en la actividad catalítica del adsorbente. Se ha repetido el ensayo anterior (figura 2.1.2) a tres temperaturas diferentes: a 250ºC, a 350ºC y a 400ºC. De nuevo se han empleado 10 g de MG61-K_2CO_3 calcinada a 600ºC. La alimentación empleada en todos estos ensayos fue la mezcla de 5%CO/N_2. Las figuras 2.2.1, 2.2.2 y 2.2.3 muestran los resultados obtenidos.

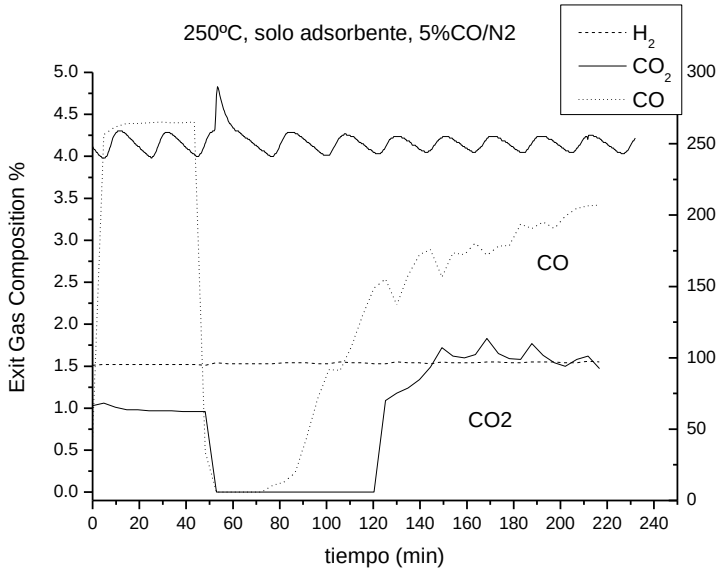

Figura 2.2.1 Actividad catalítica del adsorbente a 250ºC. Alimentación 5%CO/N_2. P=15 bar. R=22.

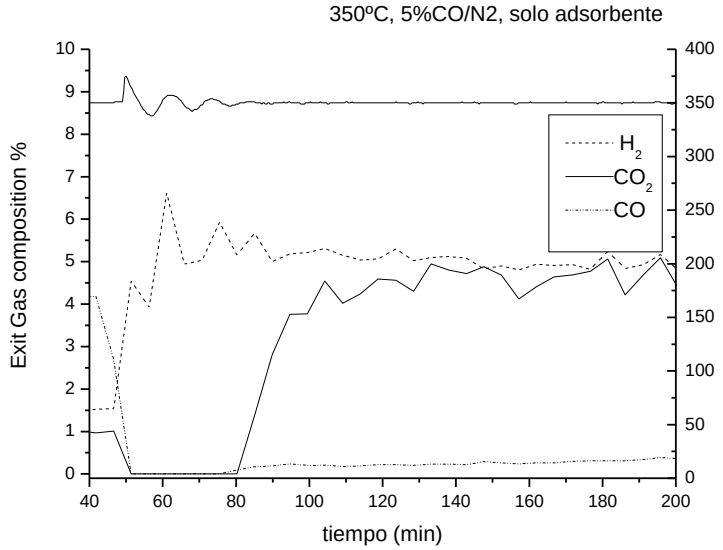

Figura 2.2.2 Actividad catalítica del adsorbente a 350ºC. Alimentación 5%CO/N_2. P=15 bar. R=22.

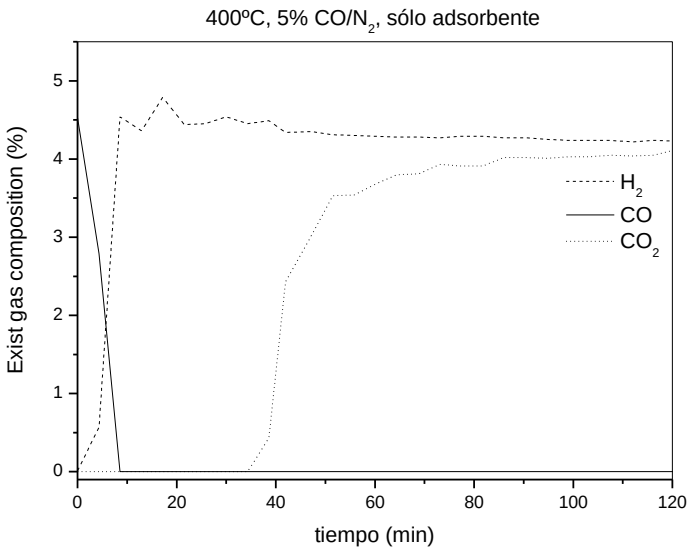

Figura 2.2.3 Actividad catalítica del adsorbente a 400ºC. Alimentación 5%CO/N_2. P=15 bar. R=18.

En la figura 2.2.1 se observa que a 250ºC la cinética de la reacción WGS está desfavorecida por lo que la curva de CO rompe mucho antes que la del CO_2. En este caso sería necesario añadir un catalizador específico que ayude al adsorbente para conseguir una conversión completa del CO. Esta menor conversión de CO origina una menor producción de CO_2 y por lo tanto una disminución en la presión parcial de CO_2 (en etapas anteriores de este proyecto se constató que a mayores presiones parciales de CO_2, mayor es la capacidad de captura del adsorbente). La capacidad de captura del adsorbente en estas condiciones, calculada a partir de la curva de ruptura fue de 1.19 mol/kg

Por el contrario, un incremento de la temperatura hasta 350ºC (figura 2.2.2) favorece la cinética de la reacción WGS de forma que a dicha temperatura se obtiene prácticamente la conversión total del CO a CO_2 e H_2. En este caso la conversión final estable de CO obtenida después de la ruptura del CO_2 ha sido de 89% y la capacidad de captura del adsorbente ha sido de 0.697 mol/kg.

Finalmente, a 400ºC, (figura 2.1.3), la conversión del CO es completa durante todo el ensayo, alcanzándose una capacidad de captura media de 0.767 mol/kg.

Se confirma por tanto que, empleando las mismas condiciones de presión y relación vapor/CO alimentados y variando únicamente la temperatura, el material adsorbente empleado muestra una ligera disminución en su capacidad de captura a medida que aumenta la temperatura mientras que la extensión de la reacción WGS es mucho mayor, de tal modo que a mayor temperatura mayor conversión de CO. La tabla 1 resume los resultados de capacidad de captura y conversión obtenidos a las diferentes temperaturas empleadas.

Tabla 1. Valores de capacidad de captura y conversión final estable de CO.

Temperatura (ºC)	Capacidad captura (mol/kg)	Conversión CO (%)
250	1.190	22
300	0.995	30
350	0.697	89
400	0.767	100

La gráfica 2.2.4 muestra una comparativa de la actividad catalítica del adsorbente para el primer ciclo de adsorción a las diferentes temperaturas empleadas.

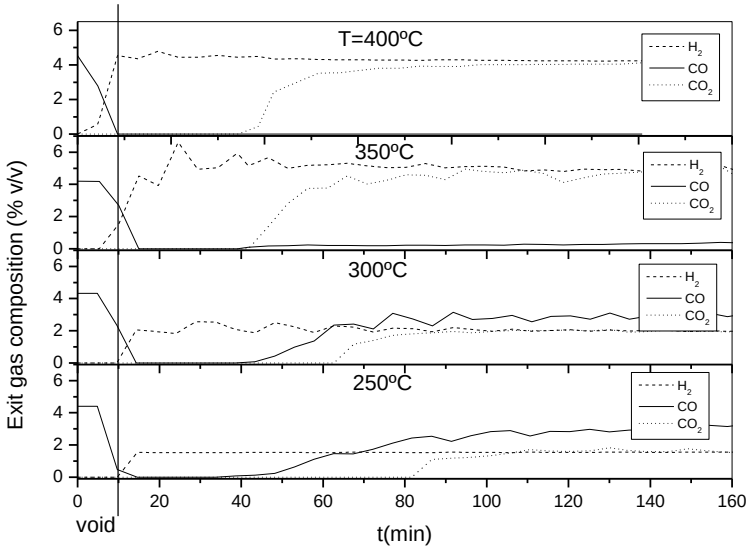

Figura 2.2.4 Comparativa de la actividad catalítica del adsorbente a las diferentes temperaturas empleadas

En esta figura puede observarse que a temperaturas superiores a 350ºC la conversión de CO es completa, lo cual sugiere que esa temperatura podrá ser la más adecuada para emplear en el sistema híbrido catalizador adsorbente que se desarrolla en este proyecto.

No obstante, para un estudio en condiciones más realistas debe analizarse el comportamiento del material adsorbente en ciclos de adsorción-desorción.

2.3 Efecto ciclos adsorción-desorción

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente y descritos en el apartado 2.2 se ha evaluado la evolución de la actividad catalítica y capacidad de adsorción del adsorbente sometiéndolo a ensayos cíclicos de adsorción-desorción a T=300ºC y T=350ºC. Los resultados se muestran en las figuras 2.3.1 y 2.3.2.

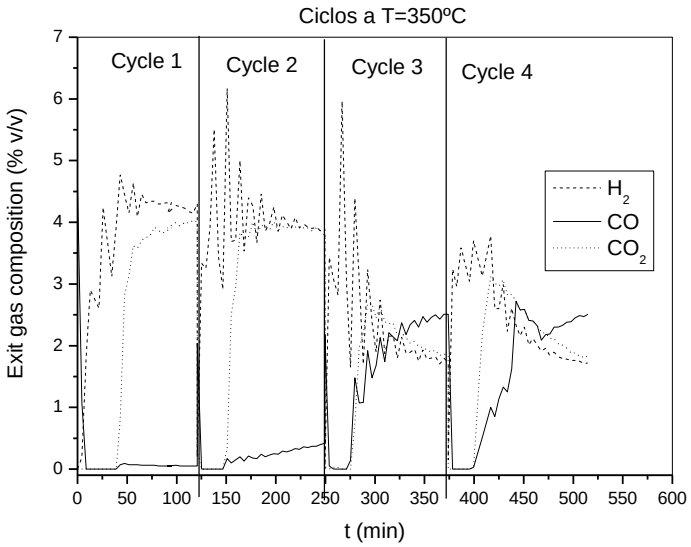

Figura 2.3.1 Actividad catalítica del adsorbente a 350ºC. Alimentación 5%CO/N_2. P=15 bar. R=18.

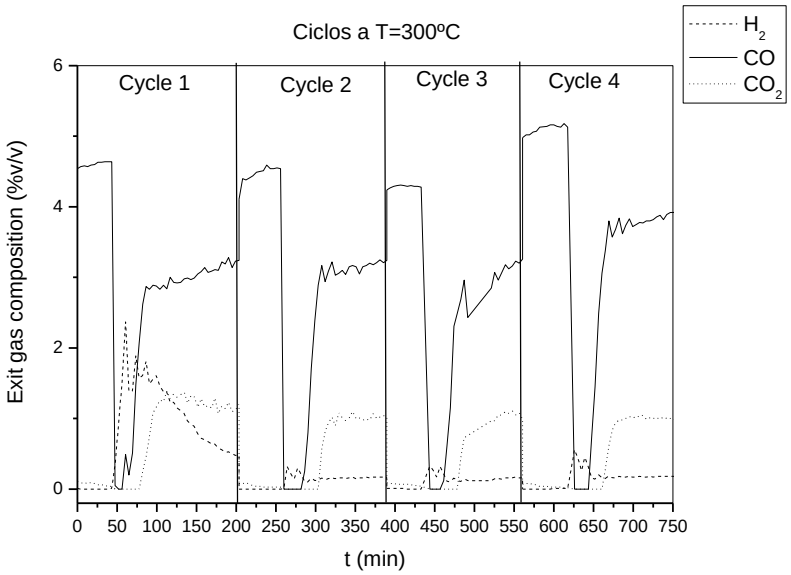

Figura 2.3.2 Actividad catalítica del adsorbente a 300ºC. Alimentación 5%CO/N_2. P=15 bar. R=18.

La tabla 2 muestra los valores obtenidos de capacidad de captura del adsorbente y de conversión final estable alcanzada por el CO para cada ciclo.

Tabla 2. Capacidades de captura y conversión final estable de CO a T=350ºC y T=300ºC.

	Capacidad captura adsorbente (mol/kg)	**Conversión final estable CO (%)**	**Capacidad captura adsorbente[1] (mol/kg)**	**Conversión final estable CO (%)**
	T=350ºC		T=300ºC	
CICLO 1	0.88	99	0.68	30
CICLO 2	0.69	91	0.83	28
CICLO 3	0.67	48	0.78	26
CICLO 4	0.64	44	0.81	23

Tal y como se observa tanto en la gráficas 2.3.1 y 2.3.2 como en la tabla 2 la actividad catalítica del adsorbente a 350ºC decrece de una manera significativa a medida que aumenta el número de ciclos de adsorción, disminuyendo en casi un 50% del primer al cuarto ciclo. La capacidad de captura experimenta una reducción mucho menor, siendo prácticamente constante a partir del segundo ciclo.

A 300ºC sin embargo, si bien la conversión alcanzada de CO es mucho menor que en el caso del ensayo a 350ºC (30% durante el primer ciclo frente al 98% alcanzada a 350ºC), la reducción que ésta experimenta tras varios ciclos es mucho menor que a 350ºC. Por tanto parece que el comportamiento del adsorbente es más estable frente a los ciclos a temperaturas más bajas. El primer valor de capacidad de captura a 300ºC, más bajo de lo que cabría esperar se asocia a posibles errores de precisión de las medidas del cromatógrafo.

3. Resultados de los ensayos WGS-adsorbente a escala de laboratorio

El comportamiento del adsorbente con la temperatura sugiere que, dependiendo de las condiciones del proceso puede ser necesario añadir un catalizador de reacción WGS para conseguir una ruptura simultánea de CO y CO_2. Así pues, los siguientes ensayos llevados a cabo permitieron analizar e investigar la relación óptima de catalizador y adsorbente para conseguir maximizar la conversión de CO y la captura de CO_2. Los resultados que aquí se presentan están pendientes de publicación [4].

3.1 Relación volumétrica adsorbente-catalizador

3.1.1 Catalizador

El catalizador empleado en estos ensayos ha sido un catalizador comercial de Johnson-Matthey de alta temperatura de Fe-Cr suministrado en pellets de 6x3mm. En primer

[1]Como se ha citado anteriormente la capacidad de captura del adsorbente se ha calculado a partir de la curva de ruptura como la suma de CO_2 capturado desde que comienza la adsorción hasta que el contenido de CO_2 en los gases de salida se encuentra por encima de un 1%, El CO_2 capturado se calcula como:

(Moles CO iniciales-moles CO finales)-moles CO_2 finales

lugar se estudió el comportamiento del catalizador a diferentes temperaturas entre 250ºC y 500º, P= 15 bar, R=22 y usando una composición de gas de alimentación de 5%CO/N_2. La figura 3.1.1.1 muestra la curva de conversión de CO frente a la temperatura obtenida para el catalizador en el rango de temperaturas de entre 250ºC y 500ºC.

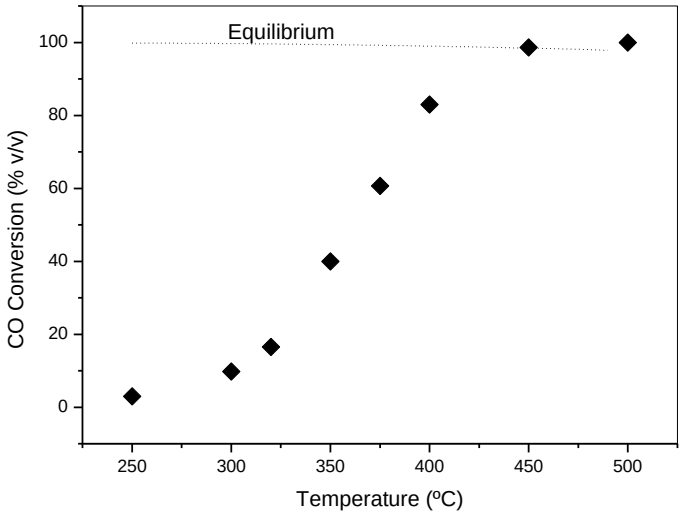

Figura 3.1.1.1 Conversión del catalizador en función de la temperatura.

3.1.2 Ensayos realizados usando una relación adsorbente/catalizador (Vads/Vcat) igual a 5

Hasta el momento se ha visto que la actividad catalítica del adsorbente aumenta al incrementarse la temperatura mientras que su capacidad de captura decrece. Por ello, para maximizar tanto la conversión final estable de CO como la capacidad de captura de CO_2 en determinadas condiciones de operación puede ser necesario añadir catalizador. Uno de los parámetros de operación que debe ser definido para cada caso es la relación en volumen entre el adsorbente y el catalizador (V_{ads}/V_{cat}), esto es, el volumen relativo de cada componente en la mezcla de sólidos. Se escogió una primera relación de 5 ya que se consideró que podía ser suficiente para garantizar la conversión completa de CO durante todo el proceso de adsorción. Se estudió esta relación adsorbente catalizador con dos tipos de alimentación diferentes.

❖ *Gas alimentación: Gas condiciones reales*

Con el fin de conseguir la relación óptima de catalizador y adsorbente para maximizar la conversión de CO y la captura de CO_2 en cada caso, se realizó un primer ensayo con las mismas condiciones que el representado en la figura 2.1.1, (en el que se empleaba como gas de alimentación una mezcla que simulaba la composición del gas de síntesis de la central térmica de GICC Elcogás) pero añadiendo catalizador en una relación Vads/Vcat=5 con el objetivo de ver si se mejoraban los valores de conversión y capacidad de captura respecto a dicho ensayo (realizado sólo con adsorbente). La figura 3.1.2.1 muestra los resultados obtenidos. Como puede verse, en esas condiciones la conversión de CO es prácticamente completa desde el primer momento y la cantidad de CO_2 producida es tan elevada que satura de forma casi instantánea el adsorbente. Con la

cantidad de adsorbente utilizada en el ensayo (7.5 g) el tiempo de saturación calculado es de 2.55 min., inferior al tiempo mínimo requerido de análisis. Para tratar esta composición de gas es necesaria una cantidad mucho mayor de adsorbente (se estima superior a 50 g).

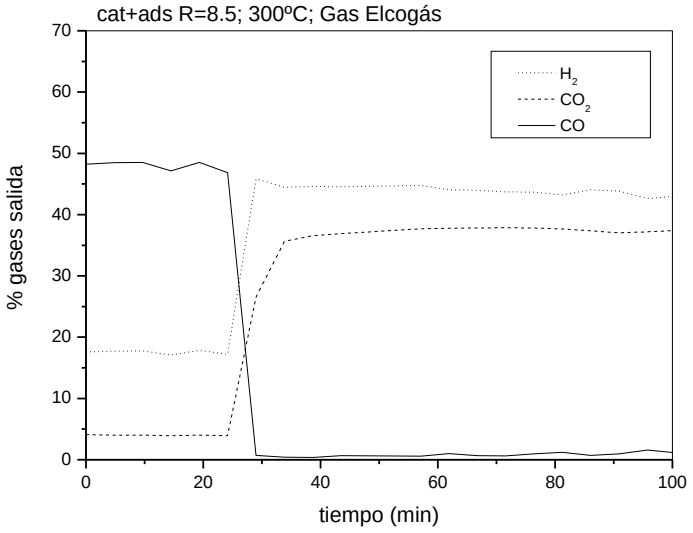

Figura 3.1.2.1 Adsorbente + catalizador. Alimentación gas Elcogás. Vads/Vcat=5. T=300ºC, P=15 bar, R=8.5.

A continuación se repitió este ensayo utilizando una relación de H_2O/CO mayor, R=25, que permite diluir la concentración de los gases. En la figura 3.1.2.2 pueden verse los resultados obtenidos.

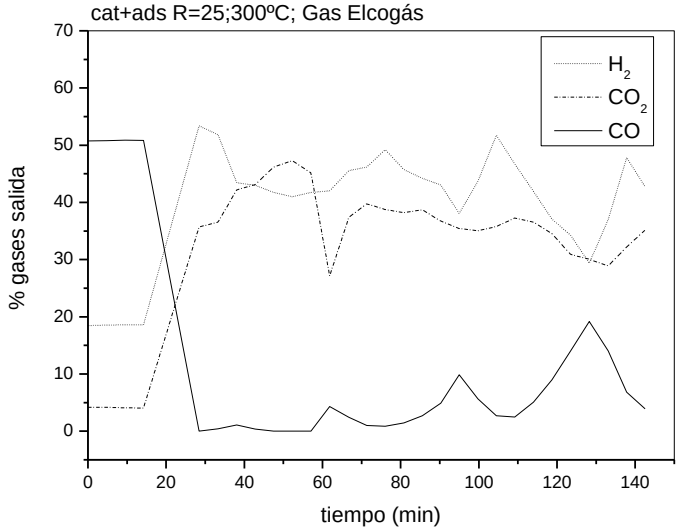

Figura 3.1.2.2 Adsorbente + catalizador. Alimentación gas Elcogás. Vads/Vcat=5. T=300ºC, P=15 bar, R=25.

Como puede verse en la figura 3.1.2.2, aumentar la relación de vapor no es suficiente, no es posible estudiar esta composición de gas en nuestra instalación de laboratorio. Añadiendo catalizador al adsorbente la reacción es tan rápida que se convierte todo el

CO ya a 300º C y no puede apreciarse el efecto del adsorbente (figuras 3.1.2.1 y 3.1.2.2).

❖ *Gas alimentación: Mezcla simplificada*

Dados los resultados obtenidos con el gas de alimentación que simula la composición del gas de síntesis de la planta GICC de Elcogás y para evaluar el efecto de añadir catalizador al adsorbente en la conversión final estable de CO y en la capacidad de captura de CO_2, los siguientes ensayos se realizaron con una mezcla simplificada. La figura 3.1.2.3 muestra los resultados obtenidos cuando la mezcla empleada como alimentación es de 5%CO/N_2 manteniendo una relación en volumen adsorbente catalizador de 5.

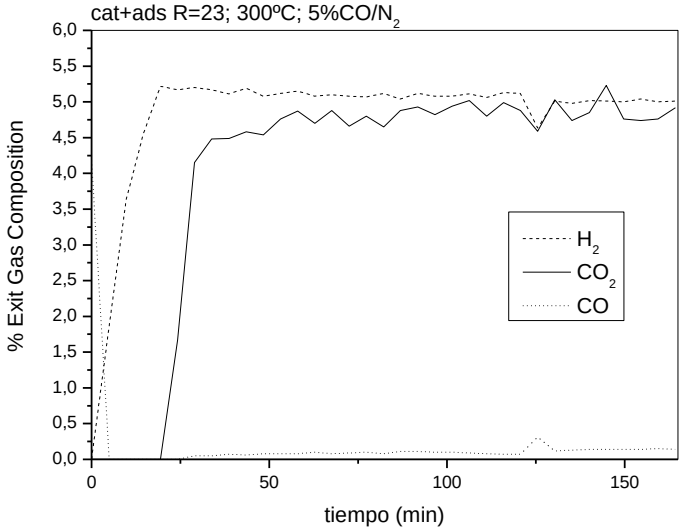

Figura 3.1.2.3 Adsorbente+catalizador. Alimentación 5% CO/N_2. Vads/Vcat=5. T=300ºC, P=15 bar, R=22.

Tal y como se observa en la figura 3.1.2.3 para una alimentación simplificada con un 5%CO el catalizador disponible es capaz de convertir todo el CO (contenido de CO<0.14 % en el gas de salida). Al añadir catalizador al adsorbente tiene lugar la conversión prácticamente total de CO a CO_2 e H_2. Durante el tiempo que dura la adsorción, hasta que se produce la ruptura, la corriente de salida es H_2 puro. En este caso el adsorbente ha mostrado una capacidad de captura de 0.72 mol/kg, que es coherente con la cantidad de CO_2 producida por la conversión del CO durante ese tiempo. La conversión de CO es del 100% hasta prácticamente la saturación del adsorbente. A partir de la saturación la conversión de CO sigue siendo superior al 95%.

Estos resultados sugieren que podría incrementarse la relación Vads/Vcat y de este modo conseguir una conversión de CO similar y favorecer así la cantidad neta de CO_2 capturado al incrementar la masa de material adsorbente presente en la mezcla. Es por ello que los siguientes ensayos se realizaron con una relación Vads/Vcat=10.

3.1.3 Ensayos realizados usando una relación adsorbente/catalizador (Vads/Vcat) igual a 10

El siguiente paso consistió en incrementar la relación Vads/Vcat de 5 a 10 reduciendo la cantidad de catalizador usado en el ensayo. El resto de condiciones empleadas

(velocidad espacial respecto al catalizador, relación de vapor/CO, presión y temperatura) fueron las mismas que las empleadas en el ensayo con Vads/Vcat = 5.

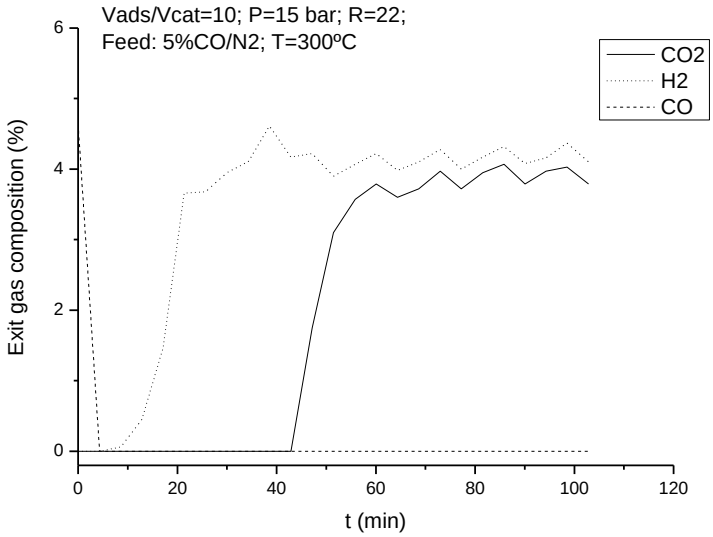

Figura 3.1.3.1: Adsorbente+catalizador. Alimentación 5% CO/N_2. Vads/Vcat=10. T=300ºC, P=15 bar, R=22.

En la figura 3.1.2.3 se había visto que una relación Vads/Vcat=5 era capaz de convertir prácticamente todo el CO (contenido de CO<0.14 % en el gas de salida). El adsorbente presentaba una capacidad de captura de 0.72 mol/kg. Aumentando la cantidad de adsorbente y disminuyendo la de catalizador (figura 3.1.3.1) el contenido en CO del gas de salida es de un 0% mientras que la capacidad de captura del adsorbente es de 0.85 mol/kg. Se determina por tanto que en estas condiciones de presión, temperatura y ratio molar vapor/CO, la relación Vads/Vcat=10 es la óptima a emplear entre adsorbente y catalizador, variando esta relación en función de las condiciones de proceso.

3.2 Comportamiento del sistema adsorbente-catalizador en ensayos cíclicos de adsorción/desorción

Por último se analizó el efecto de la operación en ciclos de adsorción y desorción utilizando el sistema con Vads/Vcat=10 en dos ensayos. El primero de ellos a 300ºC y R=22 y otro a 375ºC y R=3 en los tres primeros ciclos de adsorción y R=7 en el cuarto. Estas condiciones de operación se seleccionaron para investigar el efecto combinado de la temperatura y presencia de vapor en el funcionamiento del sistema adsorbente-catalizador. Los resultados obtenidos se muestran en la figuras 3.2.1. y 3.2.2.

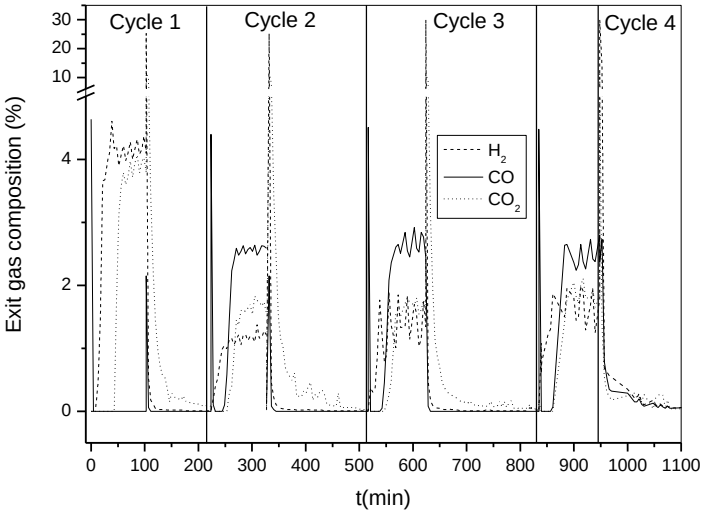

Figura 3.2.1. Adsorbente+catalizador. Alimentación 5% CO/N_2. Vads/Vcat=10. T= 300ºC, P=15 bar, R=22.

En el caso del ensayo a 375ºC se alimentó un gas con una composición de 10%CO/N_2. La figura 3.2.2 muestra los resultados obtenidos.

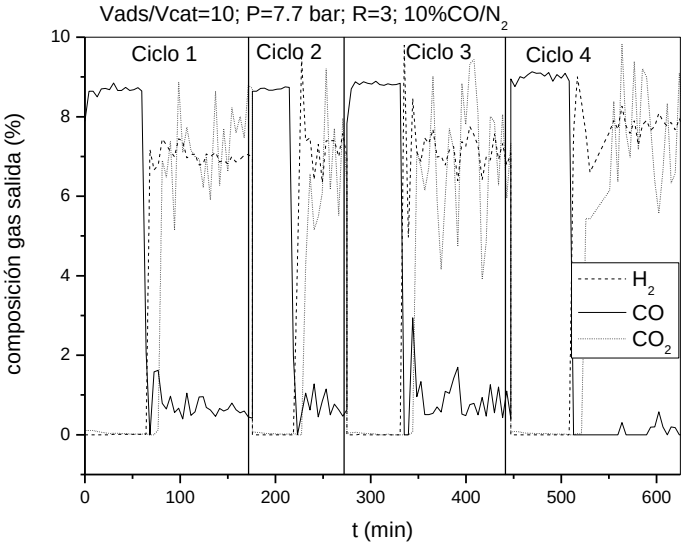

Figura 3.2.2: Adsorbente+catalizador. Alimentación 10% CO/N_2. Vads/Vcat=10. T= 375ºC, P=7.7 bar, R=3.

Los valores de conversión final estable de CO y de capacidad de captura de CO_2 para cada uno de estos ensayos se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Capacidades de captura y conversión final estable de CO para los ensayos de las figuras 3.2.1 y 3.2.2.

	Capacidad captura adsorbente (mol/kg)	**Conversión final estable CO (%)**	**Capacidad captura adsorbente[2] (mol/kg)**	**Conversión final estable CO (%)**
	5%CO;T=300ºC;R=22		10%CO;T=375ºC;R=3	
CICLO 1	0.85	100	0.49	94.2
CICLO 2	0.62	92.5	0.37	92.8
CICLO 3	0.59	41.3	0.51	91.1
CICLO 4	0.74	45.1	0.49	98.9

Tal y como se observa tanto en la figura 3.2.1 como en la tabla 3 al añadir una mayor cantidad de adsorbente y menor de catalizador la conversión de CO alcanzada a 300ºC tras el primer ciclo es del 100%. En cuanto a la capacidad de captura de CO_2 ésta es de 0.85 mol/kg tras la primera adsorción (superior también al valor obtenido con la relación adsorbente/catalizador=5, 0.72 mol/kg). Por otra parte, en la figura 3.2.1 se observa que en el cuarto ciclo de adsorción se produce una ruptura anticipada del CO respecto al CO_2 alcanzándose una conversión final de un 45%. (Este comportamiento sugiere que la actividad catalítica mostrada por el sistema híbrido se corresponde con la suma de las actividades catalíticas individuales de cada uno de los sólidos.) Para optimizar el funcionamiento del sistema híbrido en estas condiciones se necesitaría un incremento en la cantidad de catalizador presente en la mezcla de sólidos que permitiera una conversión completa de CO durante todo el proceso de adsorción y a lo largo de los diferentes ciclos realizados. En este ensayo se aprecia también cierta adsorción de H_2 además de la de CO_2 en todos los ciclos de adsorción.

Los valores presentados en la tabla 3 sugieren además que, frente a ensayos cíclicos, la capacidad de captura del adsorbente prácticamente se mantiene para ambas temperaturas (comportamiento que ya se había corroborado en ensayos cíclicos anteriores con sólo adsorbente, figuras 2.3.1, 2.3.2) mientras que la actividad catalítica se ve severamente reducida para después estabilizarse. Este comportamiento se verifica empleando catalizador usado en un ensayo con exactamente las mismas condiciones que las empleadas en este último (resultados no mostrados) y en el que se observa un comportamiento estable del mismo desde el primer ciclo proporcionando una conversión aproximada del 40%, lo cual concuerda con la gráfica conversión temperatura del catalizador (figura 3.1.1.1).

En el caso del ensayo a mayor temperatura (T=375ºC) y con menos cantidad de vapor (R=3, figura 3.2.2) tal y como se preveía por el comportamiento previo del sistema híbrido, al aumentar la temperatura la conversión final estable de CO alcanza valores próximos al 90% tras cada uno de los tres primeros ciclos de adsorción-desorción

[2]Como se ha citado anteriormente la capacidad de captura del adsorbente se ha calculado a partir de la curva de ruptura como la suma de CO_2 capturado desde que comienza la adsorción hasta que el contenido de CO_2 en los gases de salida se encuentra por encima de un 1%, El CO_2 capturado se calcula como:

(Moles CO iniciales-moles CO finales)-moles CO_2 finales

(valores mostrados en tabla 3), ya que a esta temperatura la actividad catalítica del adsorbente es muy elevada como se ha observado previamente en este informe y, por tanto, al añadirse a la actividad del catalizador se consiguen resultados elevados de conversión final estable de CO para todos los ciclos de adsorción realizados. No obstante en estas condiciones se observa una ruptura anticipada del CO respecto al CO_2 para todos los ciclos de adsorción, dato que puede justificarse dada la menor cantidad de vapor empleada en este ensayo (R=3 frente a R=22 empleada en el caso anterior) y que sugiere que al ser éste necesario tanto para el proceso de captura de CO_2 como para la reacción WGS éste puede presentar una mayor avidez por el proceso de captura y esto justificaría un defecto de agua en la reacción WGS y por tanto esa ruptura de CO anticipada. Es por ello que en el cuarto ciclo de adsorción se incrementó la cantidad de vapor empleada, (R=7, 41% v/v de agua frente al 23% v/v empleado en los tres primeros ciclos). En este caso la conversión se incrementa hasta casi un 100% y no se observa ruptura anticipada de CO. En el caso del ensayo a T=300ºC (figura 3.2.1) a pesar de tener un elevado contenido en vapor (R=22, 50%v/v), la temperatura era muy baja para garantizar la ruptura simultánea de CO y CO_2.

Estos comportamientos sugieren que, debido a la actividad catalítica del adsorbente, resultan beneficiosas temperaturas de proceso superiores a 350ºC durante el proceso de adsorción. Sin embargo, debido a la necesidad de presencia de vapor tanto para la reacción de captura de CO_2 como la WGS se recomienda el uso de exceso de vapor (R superiores a 3) para conseguir una conversión completa de CO.

Todos estos resultados sugieren que la relación adsorbente catalizador adecuada para emplear en cada caso debe ser optimizada dependiendo de las condiciones de presión, temperatura, gas de alimentación y relación vapor/CO del proceso considerado.

La figura 3.2.3 muestra una comparativa de la conversión final estable de CO alcanzada en función de la temperatura para sólo el catalizador, sólo el adsorbente y sistema híbrido catalizador adsorbente con las condiciones representadas en las figuras 3.2.1 y 3.2.2. Tal y como se observa en la figura el sistema híbrido proporciona en todos los casos estudiados mejores valores de conversión final estable de CO para una temperatura dada que cualquiera de los dos materiales sólidos por separado.

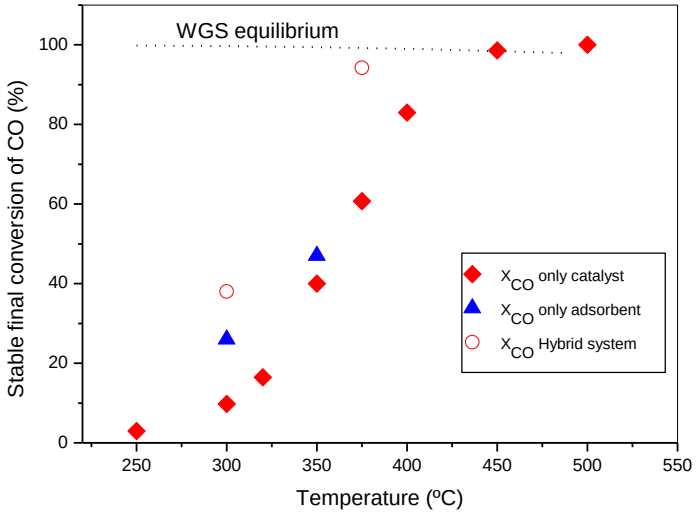

Figura 3.2.3: Comparativa de la conversión alcanzada por el adsorbente y catalizador por separado y el sistema híbrido en función de la temperatura.

4. Conclusiones

En este informe de tarea L3 con título "Estudios de la reacción WGS-adsorbente a escala laboratorio" del proyecto CAPHIGAS (ENE2009-08002) se ha estudiado en primer lugar el funcionamiento del adsorbente y del catalizador preseleccionados en tareas previas del proyecto por separado y, en segundo lugar, se han realizado ensayos a escala de laboratorio con la combinación de ambos con el fin de optimizar el funcionamiento del sistema híbrido en términos de conversión de CO y captura de CO_2 en lo que se conoce como reacción water gas shift mejorada por adsorción (procesos SEWGS).

El primer paso ha sido estudiar la actividad catalítica del adsorbente preseleccionado, hidrotalcita MG61-K_2CO_3 calcinada a 600ºC, sometiéndolo a una serie de ensayos a diferentes temperaturas de entre 250ºC y 400ºC y con un gas de alimentación consistente en una mezcla de 5%CO/N_2. Se observó que el adsorbente incrementaba su actividad catalítica a medida que aumentaba la temperatura aunque la capacidad de captura de CO_2 no se veía significativamente aumentada por el incremento en la conversión de CO. Basándonos en estos resultados se propuso aumentar la temperatura óptima de operación para el sistema SEWGS de 300ºC a 350ºC.

La actividad catalítica del adsorbente decrece considerablemente cuando se realizan ensayos cíclicos de adsorción-desorción, con lo cual se requiere la adicción de catalizador al sistema, de modo que se consiga tanto una conversión completa de CO durante todo el proceso de adsorción de CO_2 como un comportamiento más estable del sistema.

Finalmente se investigó la relación volumétrica óptima entre adsorbente y catalizador para conseguir la conversión completa de CO durante el proceso de adsorción. Los resultados obtenidos han permitido concluir que dependiendo de la temperatura del proceso se debe hacer un estudio específico para optimizar la relación entre sólidos a

emplear en cada caso. Se identificó también la necesidad de emplear una relación molar vapor de agua/CO (R) superior a 3 con el fin de que haya suficiente cantidad de vapor para los procesos de captura de CO_2 y para la reacción WGS.

5. Tareas futuras

Los resultados descritos en este informe han permitido optimizar el sistema adsorbente-catalizador al que se incorporará una membrana selectiva a H_2 para el diseño del sistema híbrido adsorbente-catalizador-membrana propuesto en el proyecto CAPHIGAS. El objetivo final es conseguir por una parte una corriente prácticamente pura de H_2 y por otra desplazar el equilibrio de la reacción WGS hacia conversiones mayores de CO al estar retirando continuamente CO_2 e H_2 del medio de reacción. La última etapa del proyecto consistirá en estudiar el efecto de la incorporación de la membrana en el funcionamiento del sistema híbrido maximizando la conversión de CO y la capacidad de captura de CO_2 alcanzada. Estos resultados se recogerán en el informe final de proyecto.

6. Bibliografía

[1] M. Maroño, Y. Torreiro: "Estudios de Captura de CO_2 a Escala de Laboratorio y Selección del Adsorbente más Prometedor". Colección de Informes Técnicos del CIEMAT, nº 1267 D.L: M-26385-2011; ISSN: 1135-9420; NIPO: 721-12-050-4, (Noviembre 2012).

[2] M. Maroño, Y. Torreiro, L. Montenegro, J.M. Sánchez: "Lab-scale tests of different materials for the selection of suitable sorbents for CO_2 capture with H_2 production in GICC processes". Fuel 116 (2014) 861-870.

[3] M. Maroño, Y. Torreiro, L. Gutierrez: "Influence of steam partial pressures in the CO2 capture capacity of K-doped hydritalcite-based sorbents for their application to SEWGS processes". International Journal of Greenhouse Gas Control 14 (2013) 183-192.

[4] M. Maroño, Y. Torreiro, D. Cillero, J.M. Sánchez: "Experimental studies of CO_2 capture by a hibrid catalyst/adsorbent system applicable to IGCC processes". Pendiente de publicación en Applied Thermal Engineering. Manuscrito nº: ATE-2013-4547R1.

1135-9420