

Tecnologías de Adsorción para la Captura de CO₂

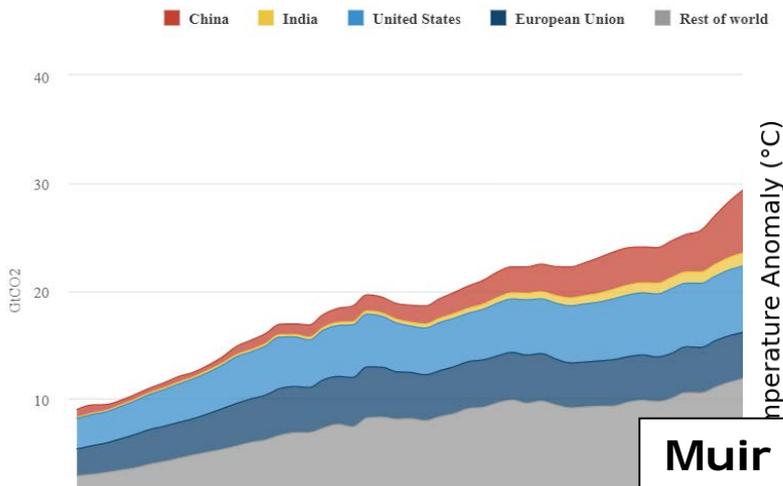
Eloy S. Sanz Pérez

Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica
Universidad Rey Juan Carlos

Tecnologías de captura, almacenamiento y usos del CO₂
Curso de verano (URJC) 02_07_2019

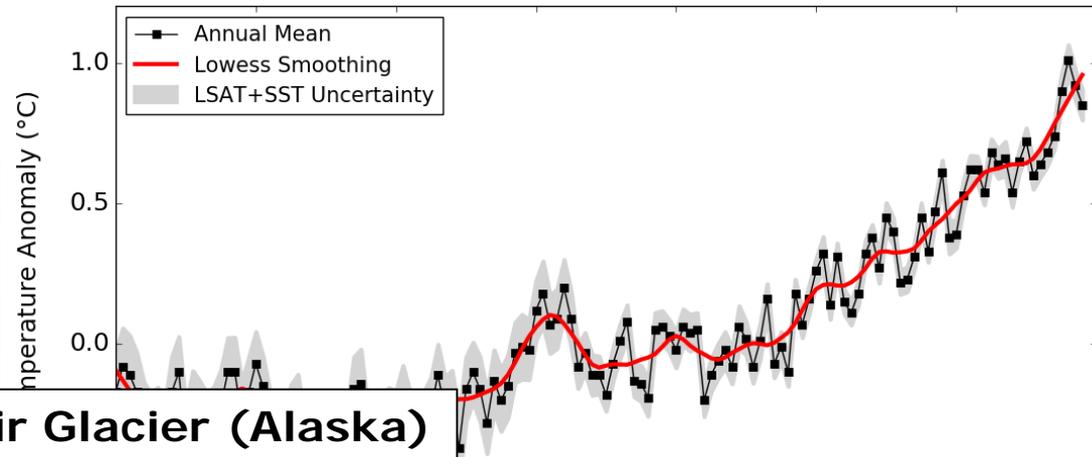
Efecto Invernadero. Cambio Climático

Emisiones de CO₂ (1960-2017)



Temperatura media 1880-2018

(0 para el periodo 1951-1980)



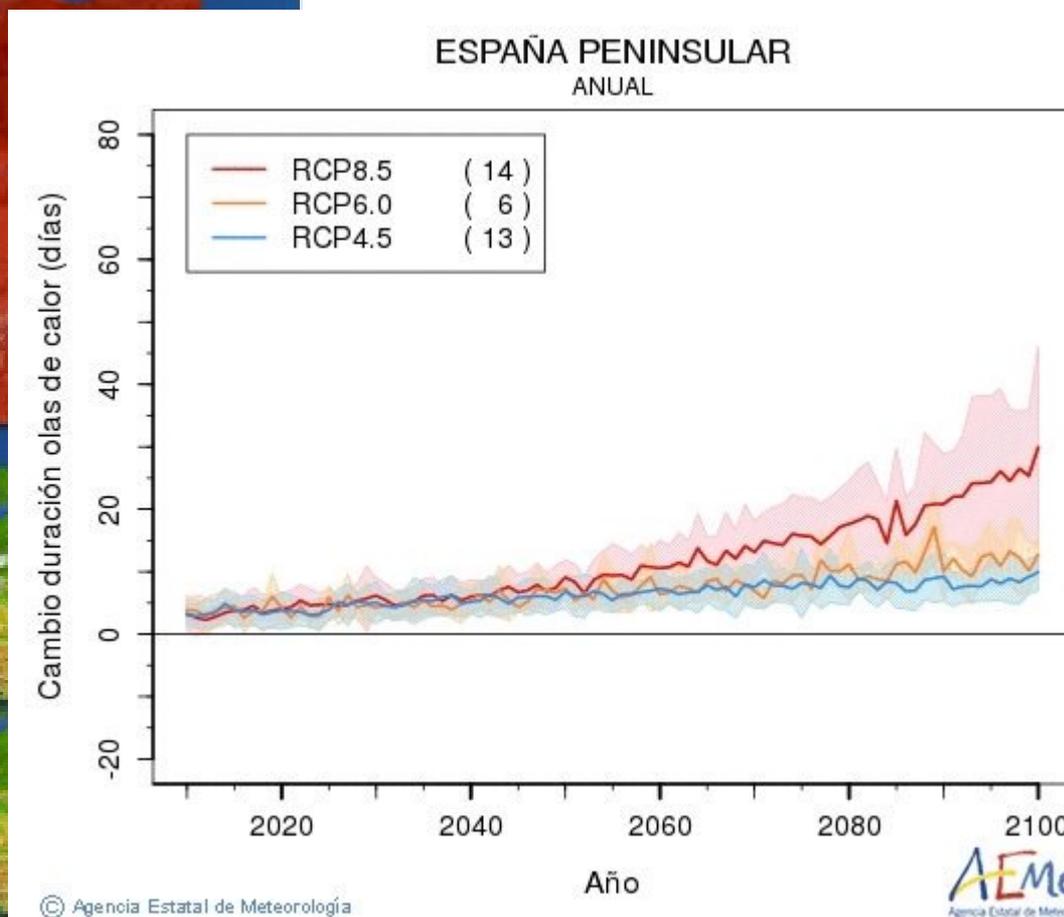
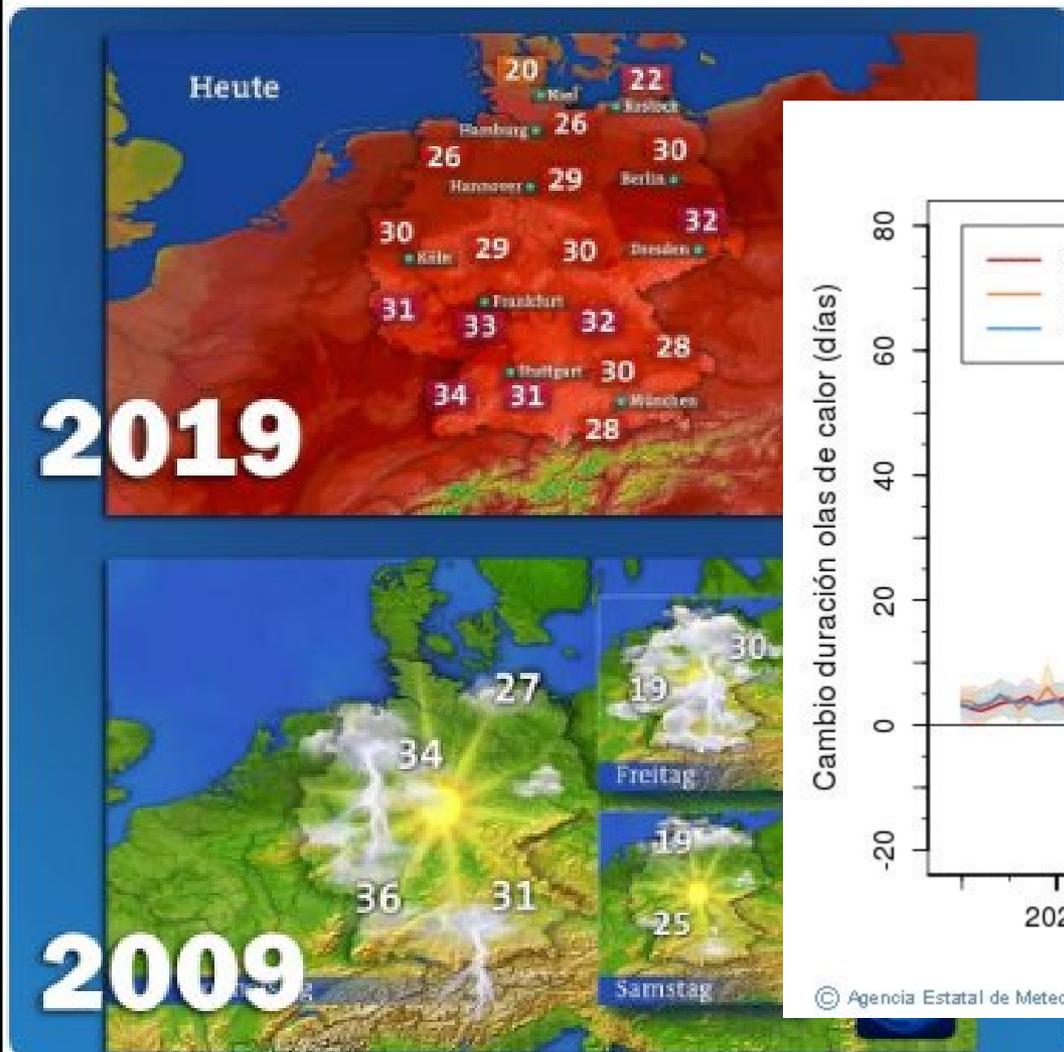
Muir Glacier (Alaska)

1941

2014

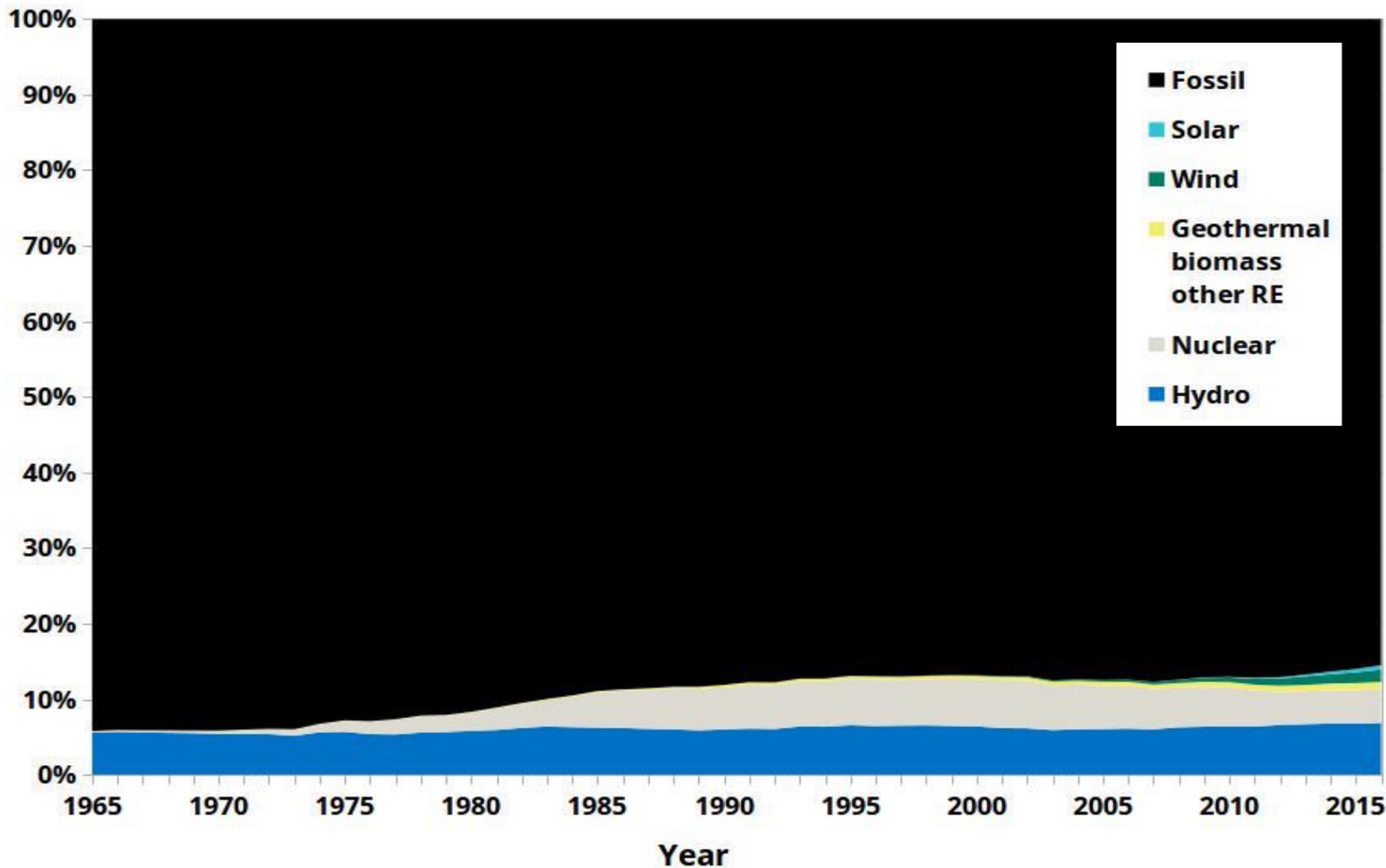


Meteorología Vs Clima



Panorama energético mundial. Mal comienzo

Consumo mundial de energía 1965-2017



BP Statistical Review of World Energy 2018

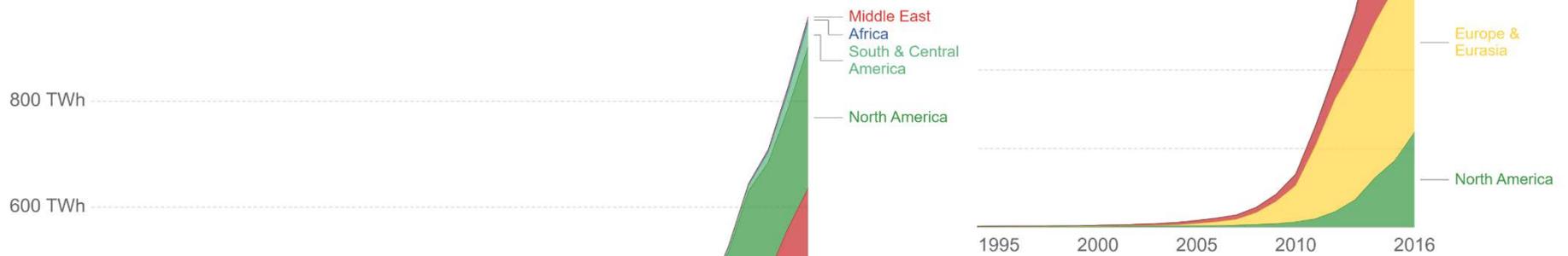
Panorama energético mundial. Buenas noticias

Modern renewable energy
 Total renewable energy consumption, measured in terawatt-hours (TWh) per year, with the exclusion of traditional biomass.

Solar PV energy consumption by region, terawatt-hours
 Solar photovoltaic (PV) energy consumption by region, measured in terawatt-hours (TWh) per year.



Wind energy consumption by region, terawatt-hours
 Total wind energy consumption by region, measured in terawatt-hours (TWh) per year. Figures include both onshore and offshore wind sources.



1995 2000 2005 2010 2016

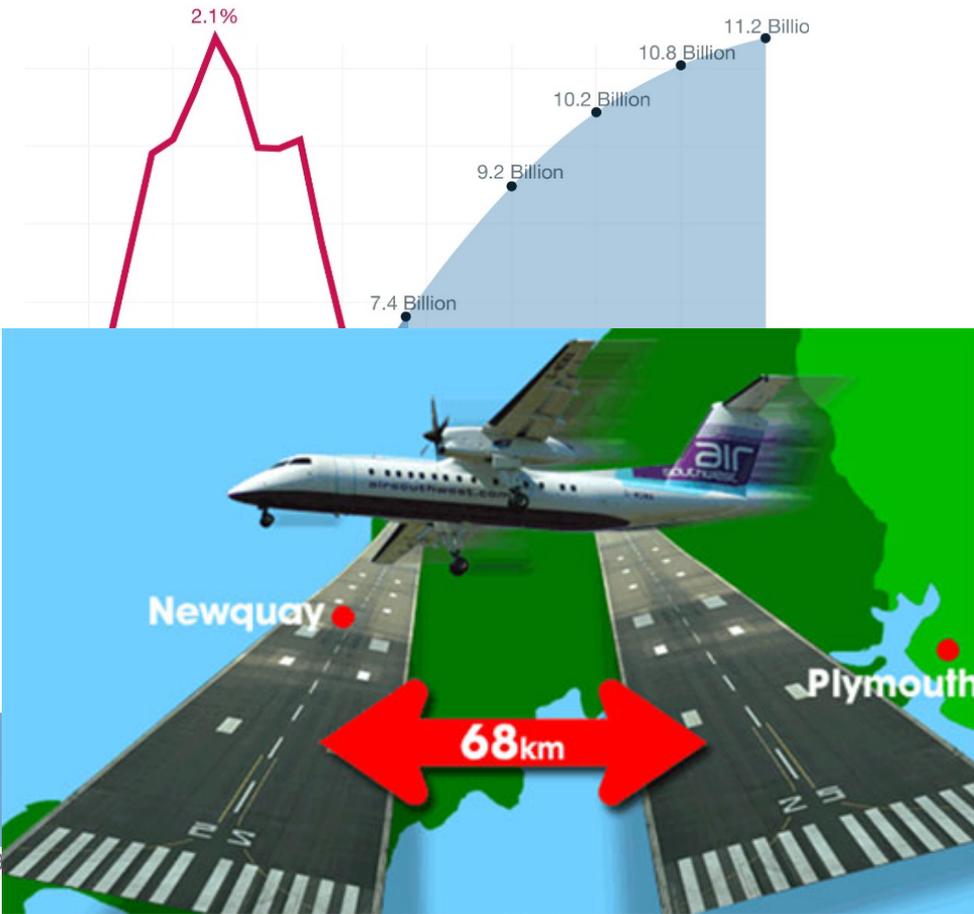
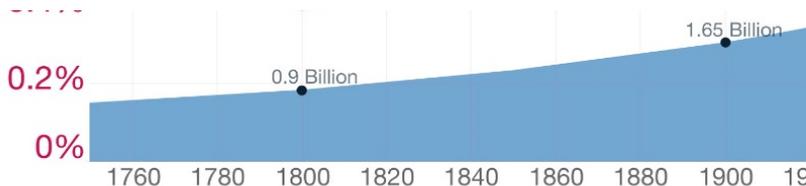


Source: BP Statistical Review of Global Energy

Soluciones. Eficiencia energética y 100% RE

Our World in Data

World population growth, 1750-2100



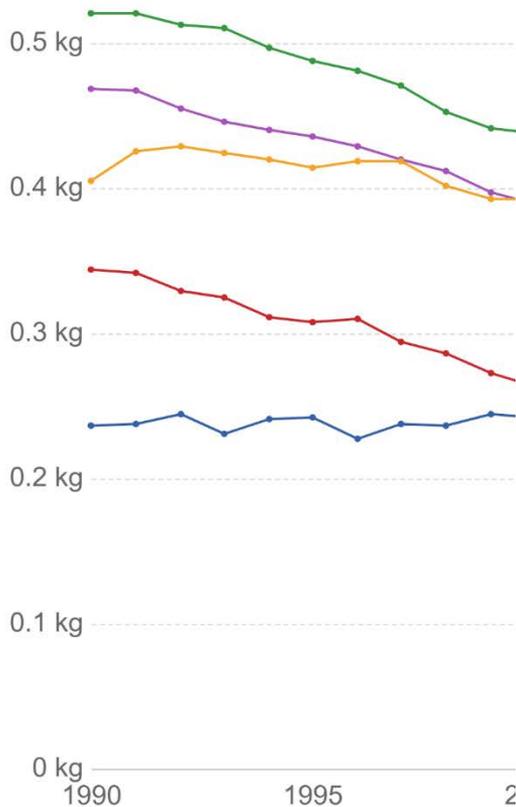
Projection
(UN Medium Fertility Variant)

Data sources: Up to 2015 OurWorldInData series based on UN and HYDE. Projections for 2015 to 2100: UN Population Division (2015) – Medium Variant. The data visualization is taken from OurWorldInData.org. There you find the raw data and more visualizations on this topic.

Soluciones. Eficiencia energética y 100% RE

Carbon emission intensity of economies

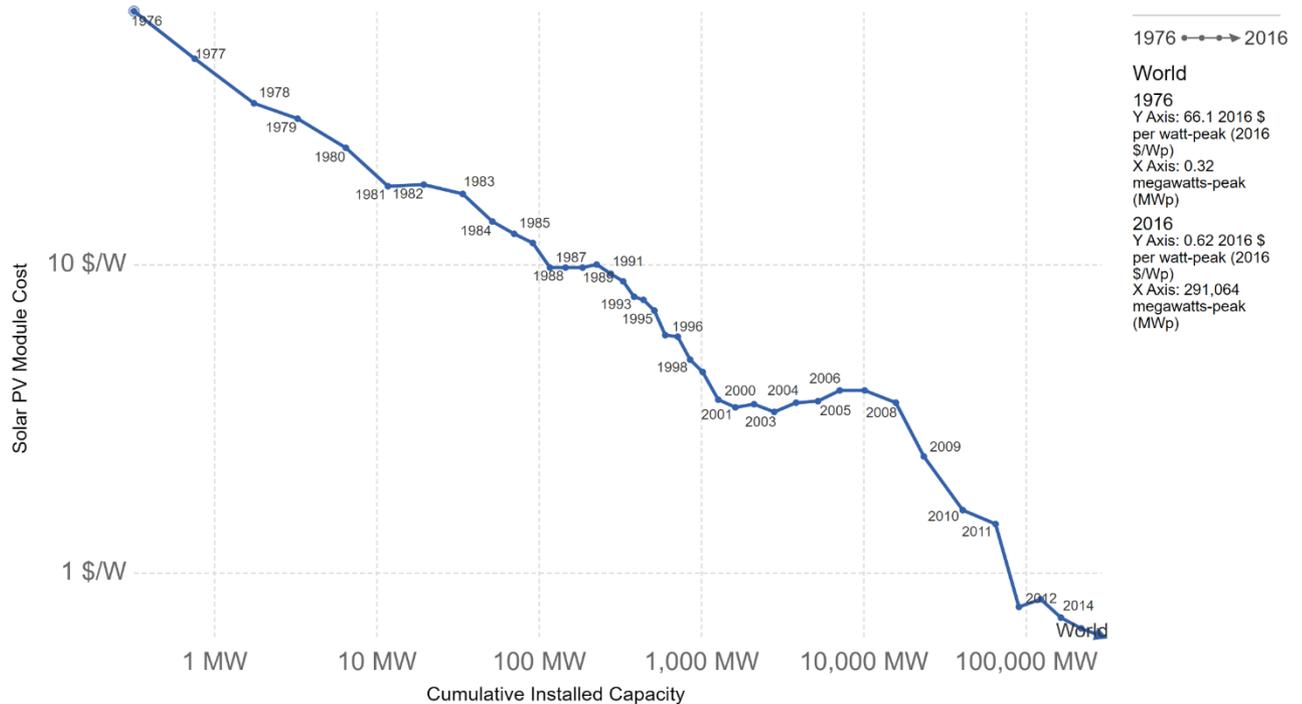
Carbon dioxide (CO₂) intensity of economies measured in kilograms of CO₂ per unit GDP (2011 international-\$).



Source: World Bank

Solar PV module prices vs. cumulative capacity, 1976 to 2016

Solar photovoltaic (PV) module prices (measured in 2016 US\$ per watt-peak) versus cumulative installed capacity (measured in megawatts-peak, MWp). This represents the 'learning curve' for solar PV and approximates a 22% reduction in price for every doubling of cumulative capacity.

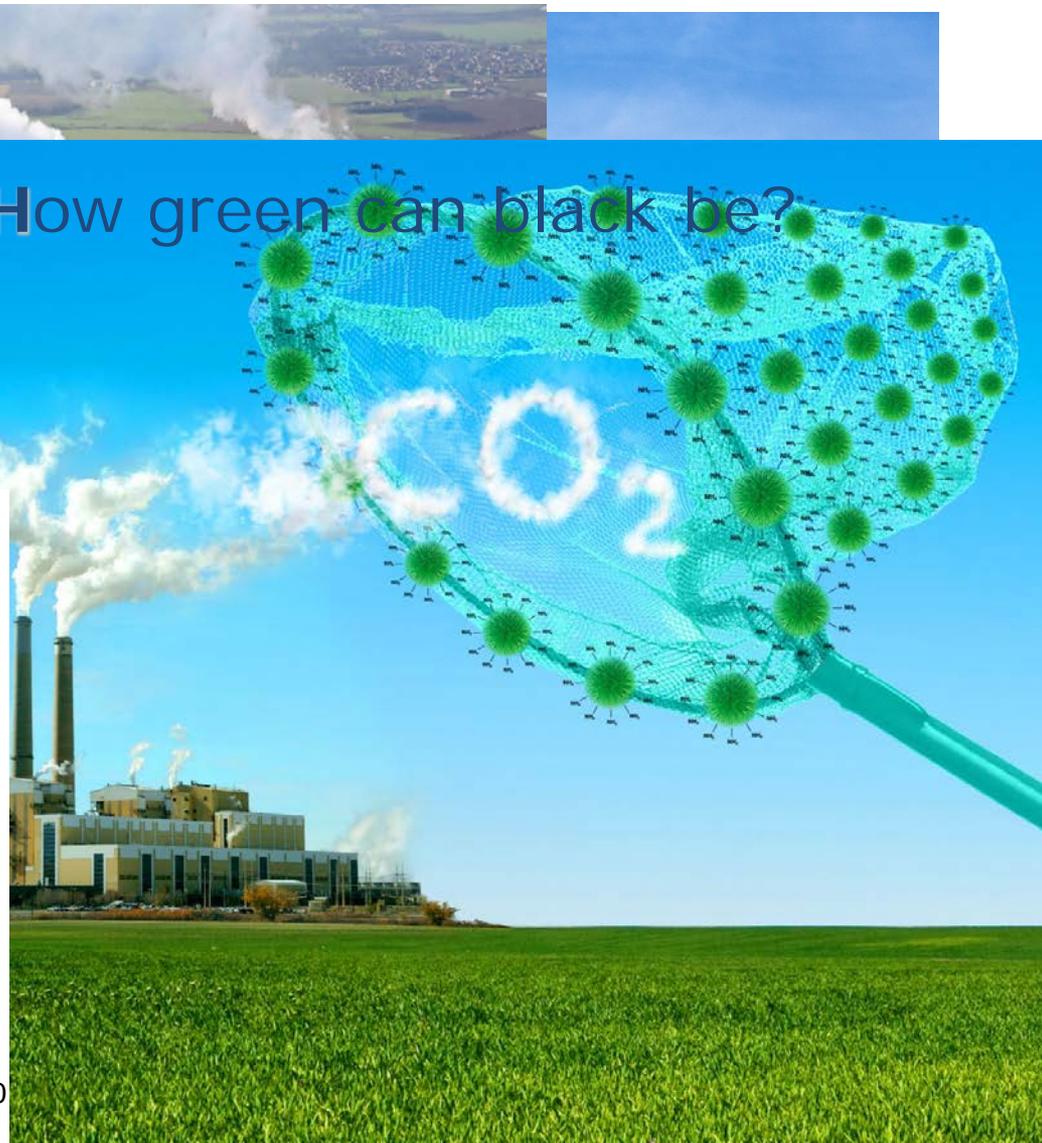
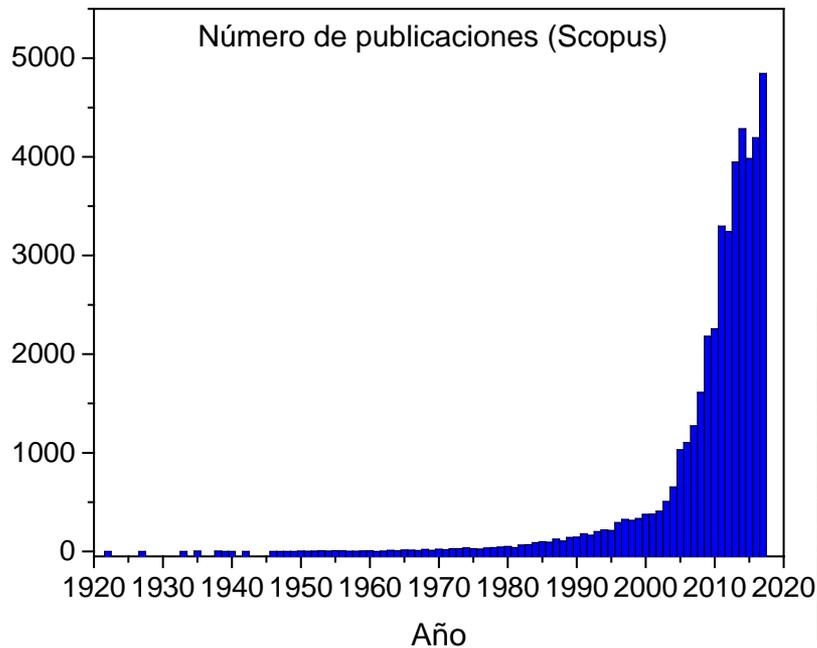


Source: Lafond et al. (2017); IRENA; SolarServer

OurWorldInData.org/renewables • CC BY

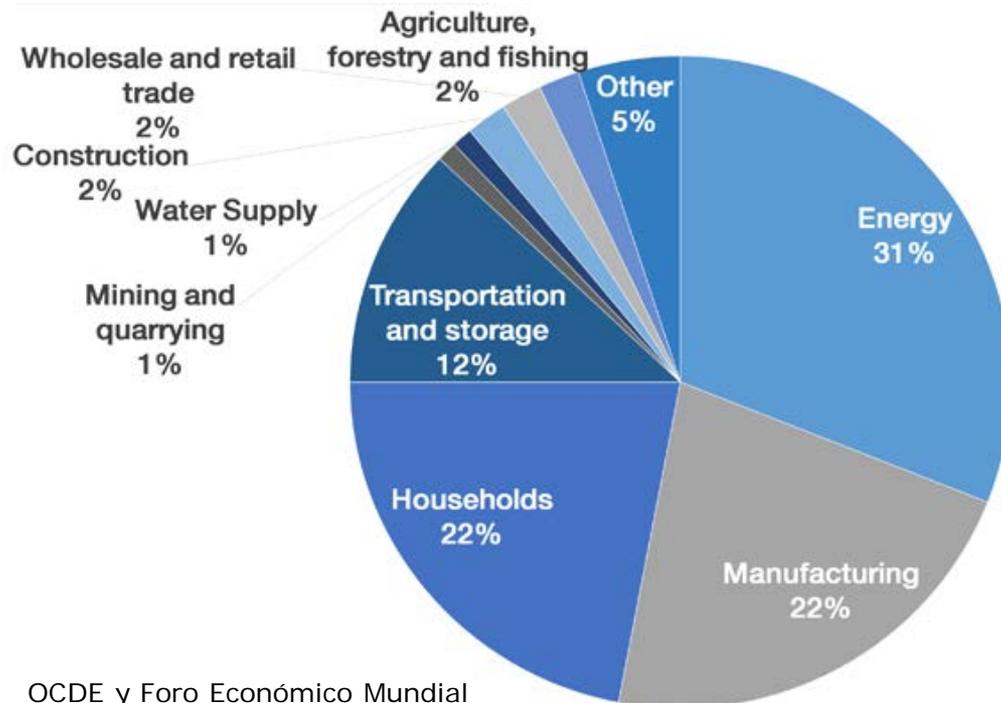
Captura de CO₂: How green can black be?

Artículos científicos



Dónde Capturar CO₂

Origen de las emisiones de CO₂ (UE)



OCDE y Foro Económico Mundial

- 50% de grandes fuentes estacionarias.
- 50% de fuentes pequeñas y/o móviles.

Cuándo Capturar CO₂

Pre-combustión

- Típicas con gas natural o gas de síntesis (CO+H₂)
- Reformado con vapor, gasificación de carbon pulverizado (IGCC), coque o residuos de petróleo.
- Procesos costosos y complejos.
- Captura de CO₂ relativamente sencilla (15-60% vol.).

Durante la combustión

- Costes elevados. Dos tecnologías principalmente.
- Oxidación. O₂ puro + recirculación. Menos gases de combustion y mayor pureza de CO₂ (90% vol.).
- Carbonatación-calcinación.

Condiciones del CO₂ (p, T, C_i)

	syngas (precombustion)	oxy-fuel combustion	flue gas (postcombustion)
pressure (atm)	>5	>50	1
temperature (°C)	>100	<50	<100
CO ₂ concentration (vol %)	~35	>90	4-14

Cuándo Capturar CO₂

Post-combustión

- Numerosas tecnologías disponibles.
- Generalmente es necesario desulfurar los gases de combustion.
- Necesario también eliminar otras impurezas.
- Baja concentración de CO₂ (4-14% vol.), función del combustible.

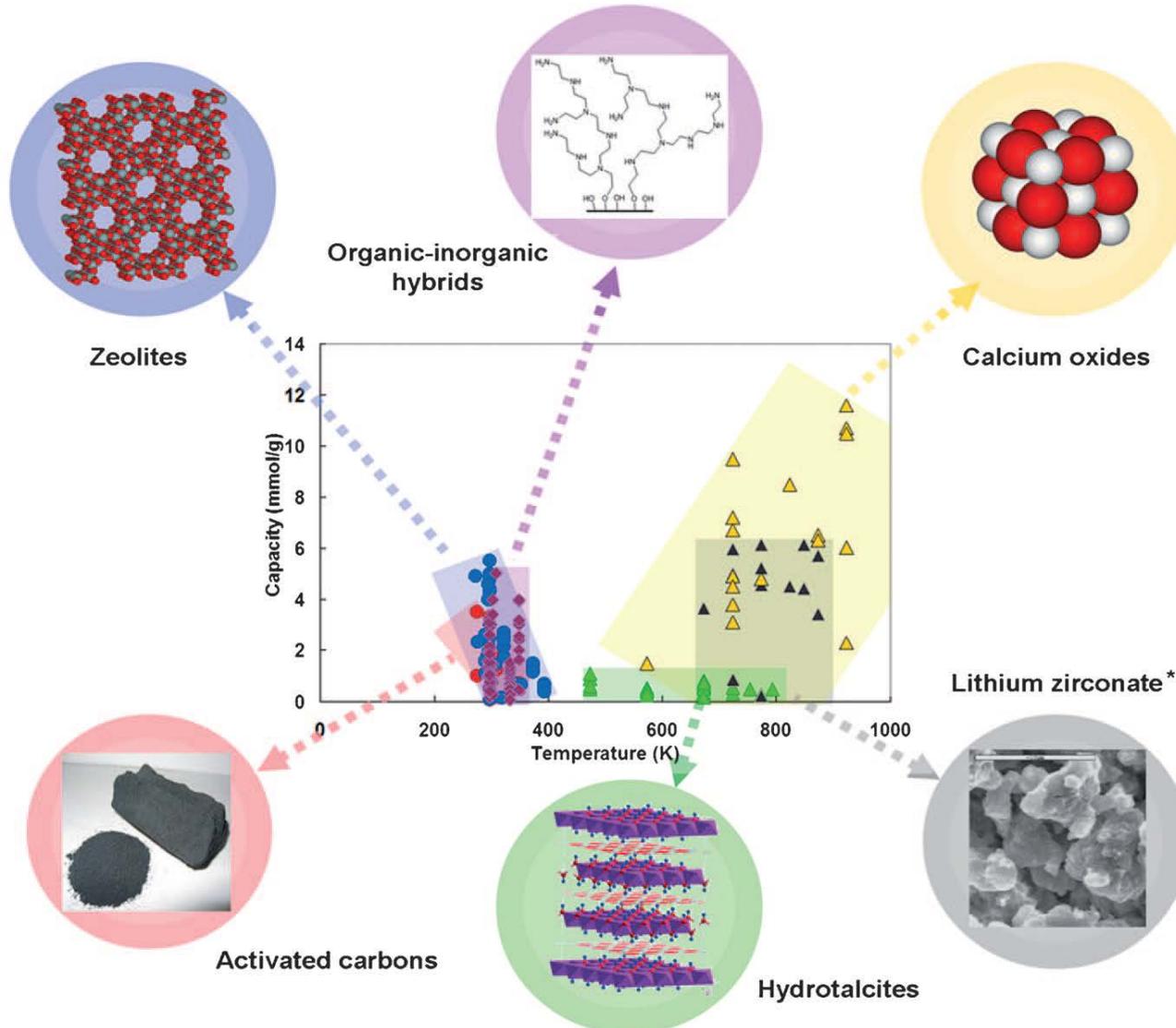
Captura Directa del Aire

- Única tecnología con emisiones negativas.
- Sin limitación de localización.
- Muy baja concentración de CO₂ (0,04% vol.).

Condiciones del CO₂ (p, T, C_i)

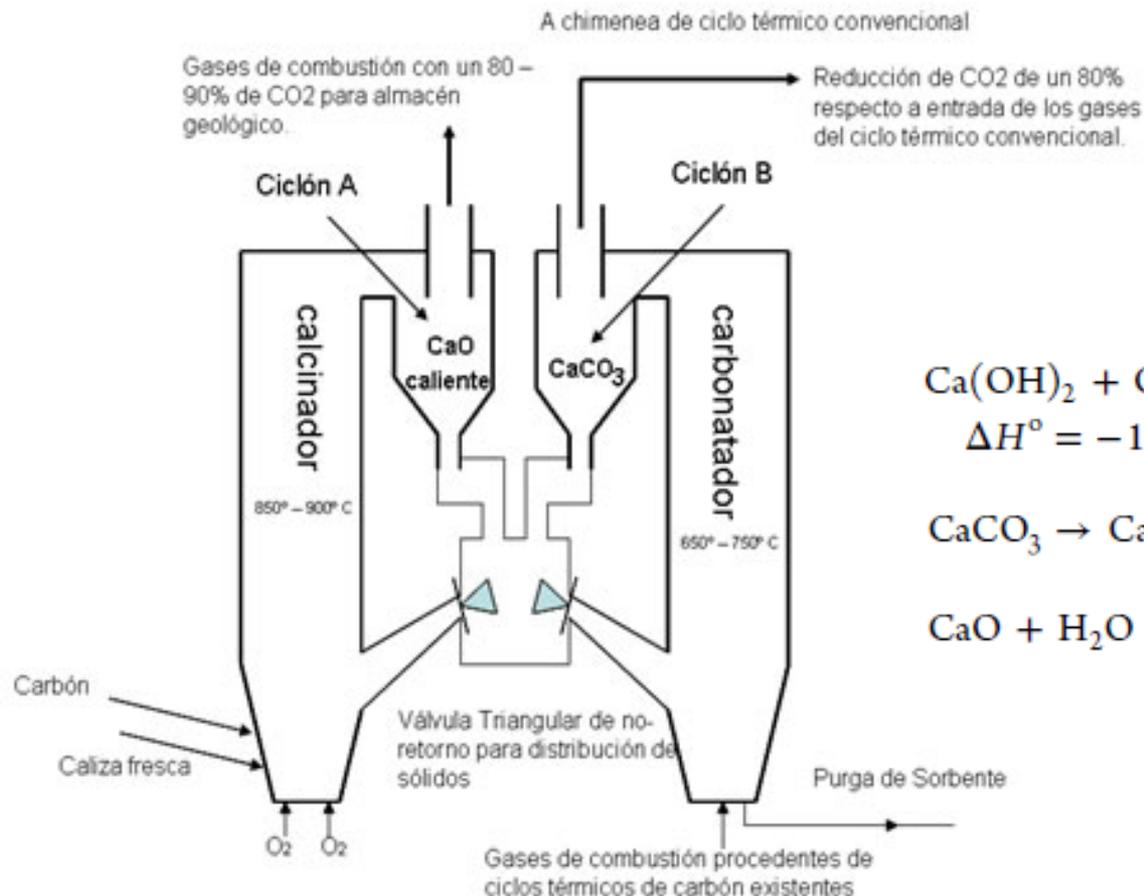
	syngas (precombustion)	oxy-fuel combustion	flue gas (postcombustion)
pressure (atm)	>5	>50	1
temperature (°C)	>100	<50	<100
CO ₂ concentration (vol %)	~35	>90	4-14

Cómo Capturar CO₂

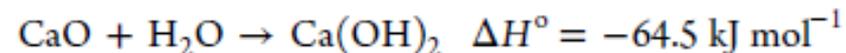
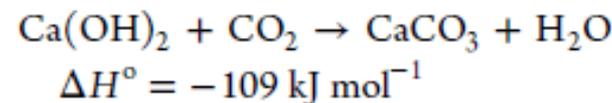


Hidróxidos Alcalinos y Alcalino-térreos (1/2)

Carbonatación-calcinación



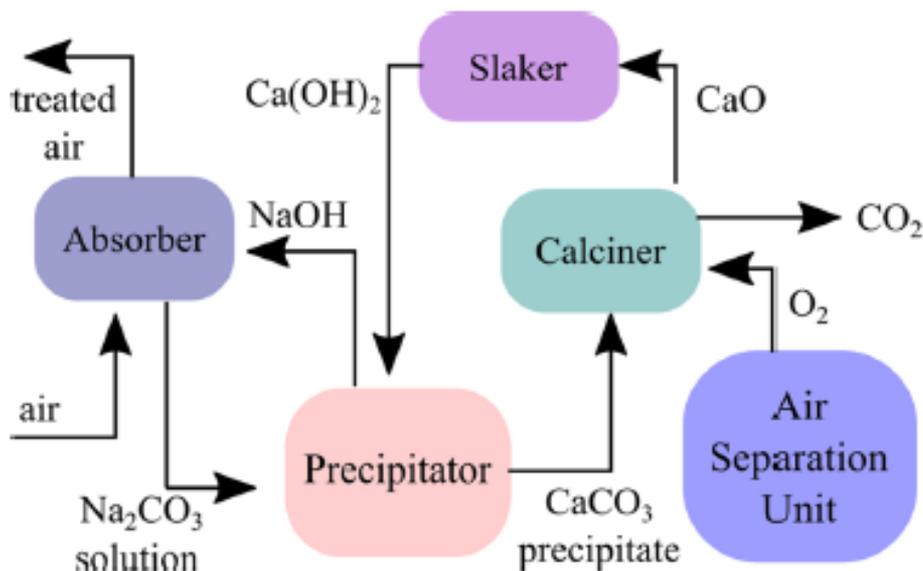
Reacciones Involucradas



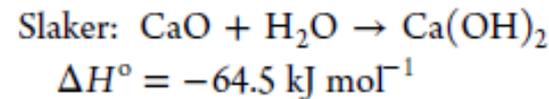
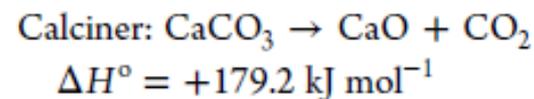
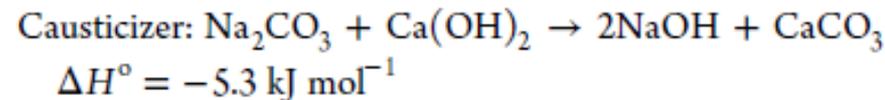
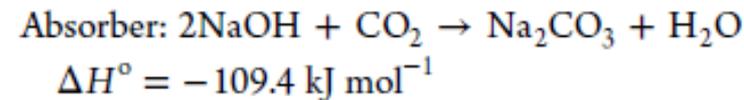
- Bajo coste de materias primas. Eliminación simultánea de SO₂
- Elevado coste energético

Hidróxidos Alcalinos y Alcalino-térreos (2/2)

Proceso ~Kraft (aq)

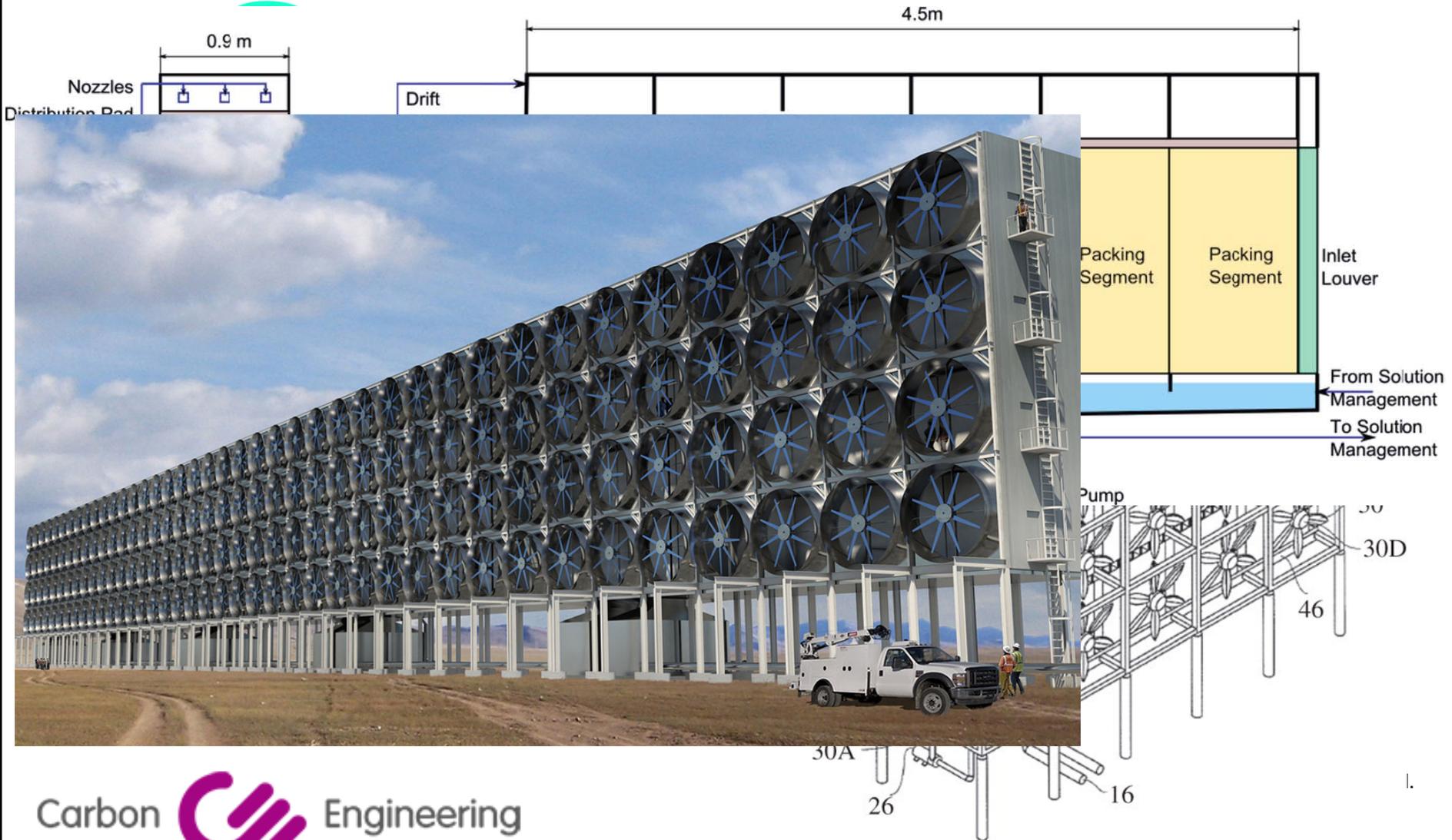


Reacciones Involucradas

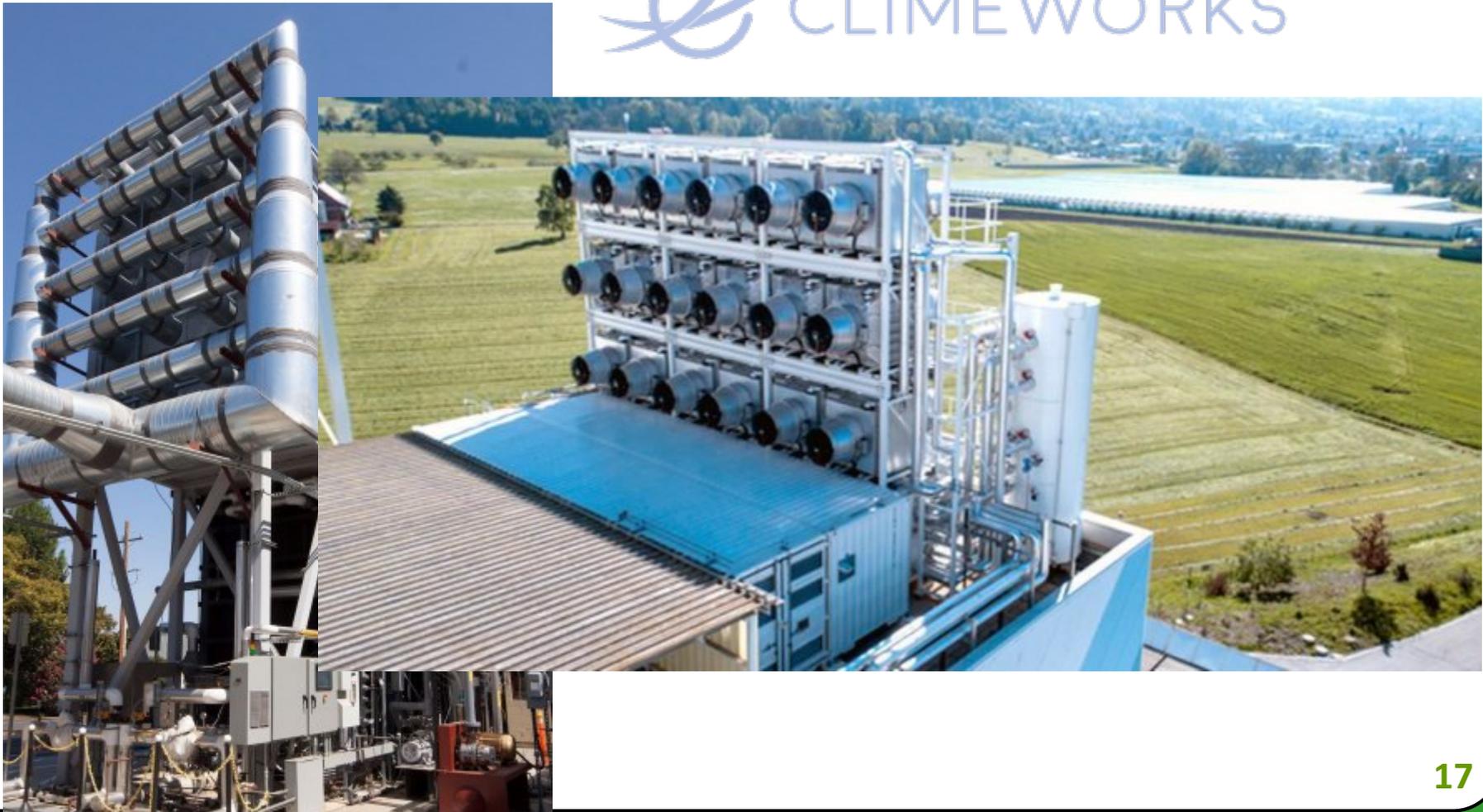


- Posibilidad de emplear KOH en vez de NaOH, pero resulta más caro.
- Contacto NaOH-aire/gases de combustion: lecho fijo o torre spray.

Hidróxidos Alcalinos y Alcalino-térreos (2/2)



Captura Directa del Aire (Direct Air Capture)



Captura Directa del Aire (Direct Air Capture)

K. Lackner

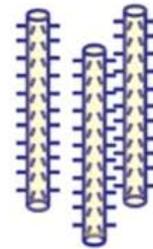
Wind Energy



Electricity



CO₂
Capture



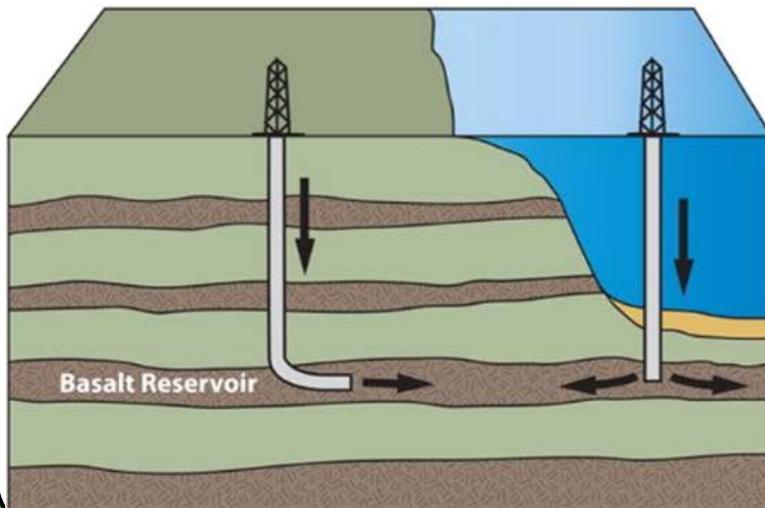
CO₂



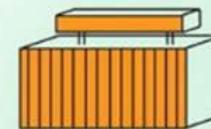
CO₂



Sequestration



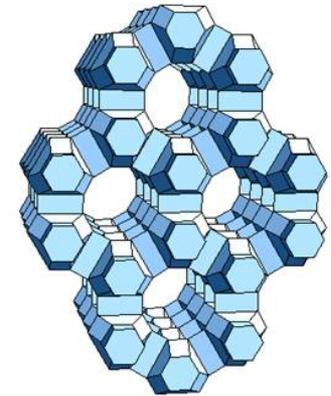
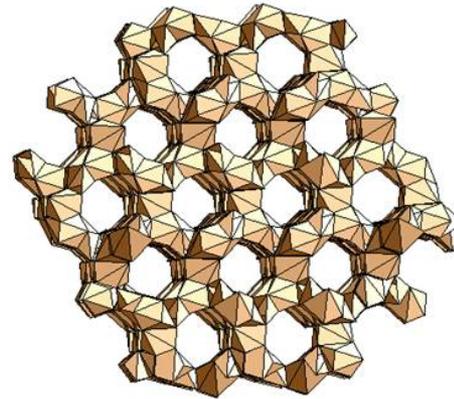
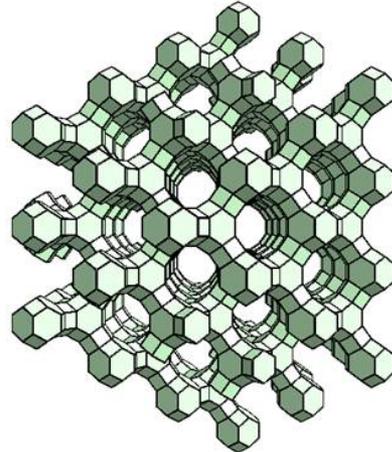
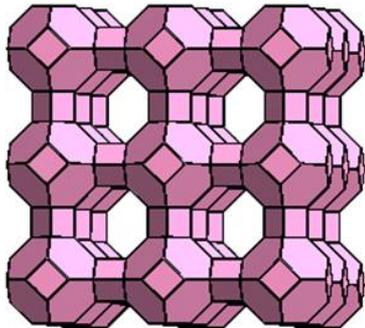
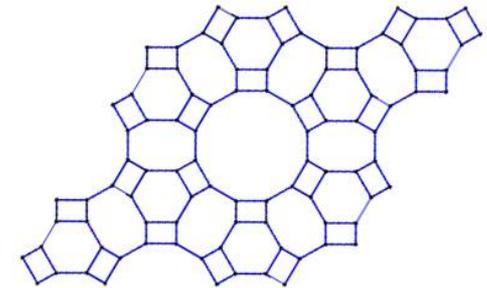
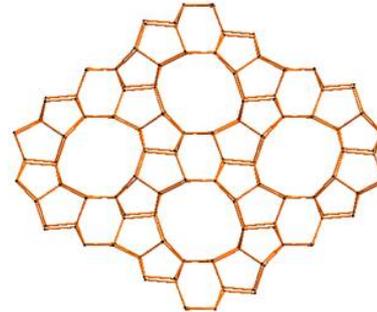
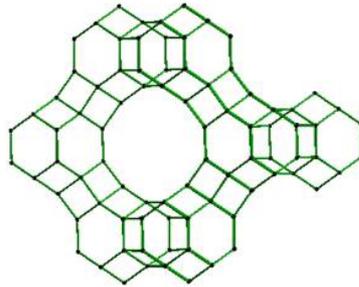
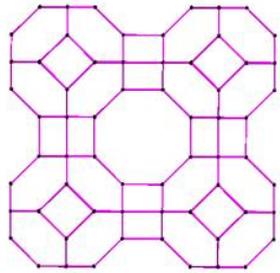
Fischer-Tropsch



Hydrocarbon Fuel
(Diesel)



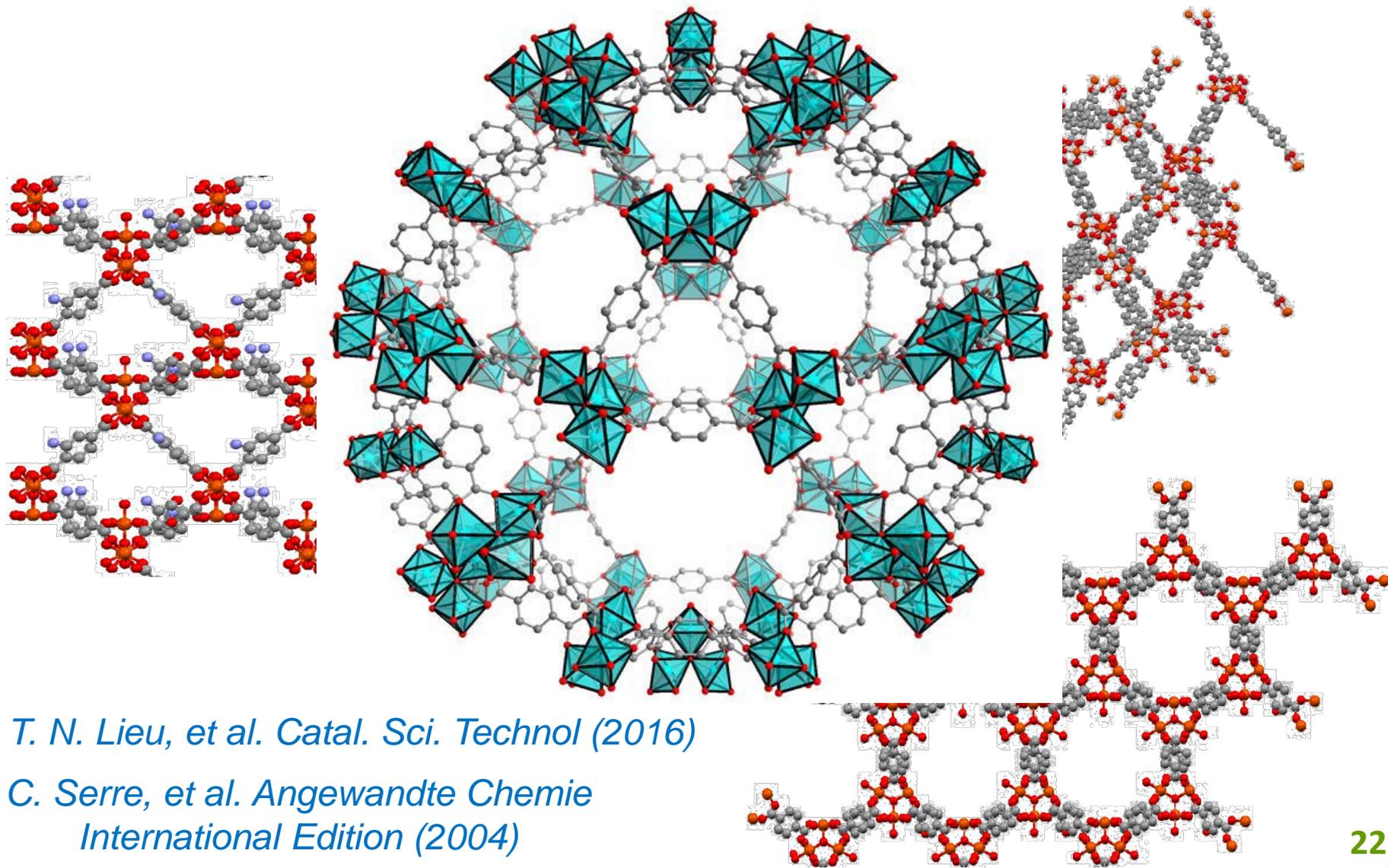
Zeolitas



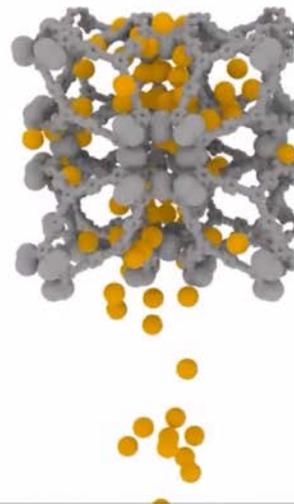
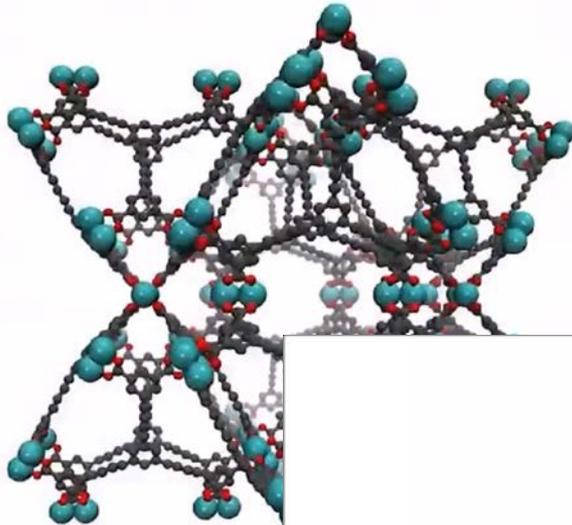
Zeolitas

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS	AFT	AFV	AFX
AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS	ATT	ATV	AVE	AVL	AWO
AWW	BCT	BEC	BIK	BOF	BOG	BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI	CGF
CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB	EDI
EEI	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETL	ETR	EUO	EWS	EZT	FAR	FAU	FER	FRA
GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	-IFT	-IFU	IFW	IFY	IHW	IMF	IRN
IRR	-IRY	ISV	ITE	ITG	ITH	ITR	ITT	-ITV	ITW	IWR	IWS	IWV	IWW	JBW
JNT	JOZ	JRY	JSN	JSR	JST	JSW	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV	LTA
LTF	LTJ	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI	MFS	MON	MOR	MOZ
MRT	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY	MWF	MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPO
NPT	NSI	OBW	OFF	OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PCR	PHI	PON	POR	POS
PSI	PUN	PWN	PWO	PWW	RHO	-RON	RRO	RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAF
SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	SEW	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO
SFS	SFW	SGT	SIV	SOD	SOF	SOR	SOS	SOV	SSF	SSY	STF	STI	STT	STW
-SVR	SVV	SWY	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI	UFI	UOS	UOV	UOZ
USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YFI	YUG	ZON			

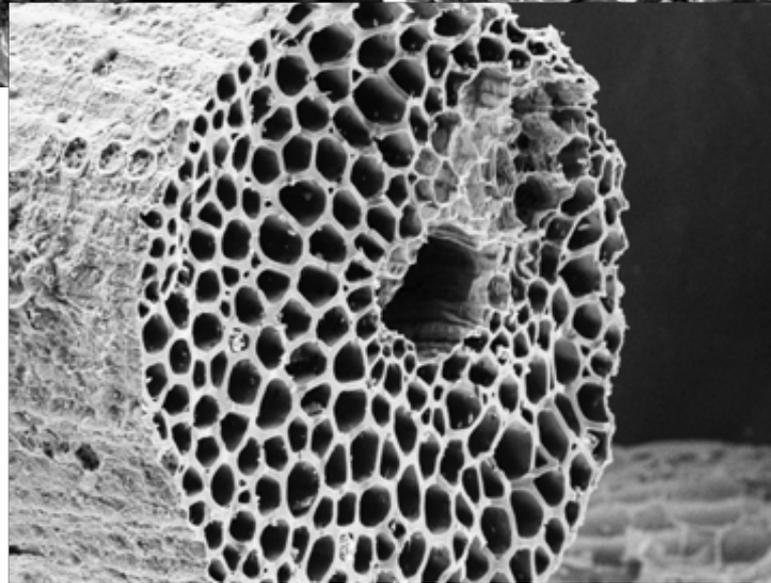
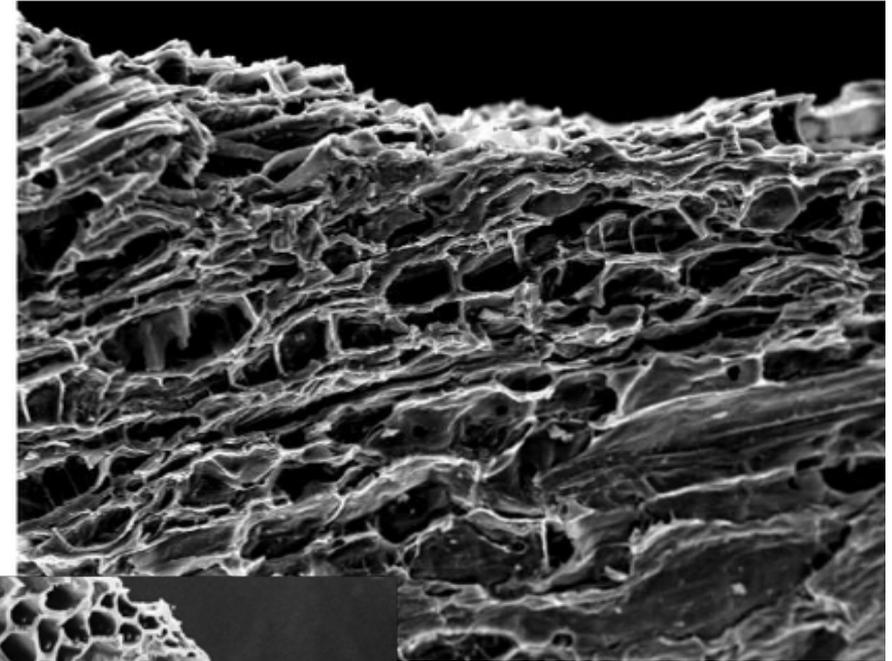
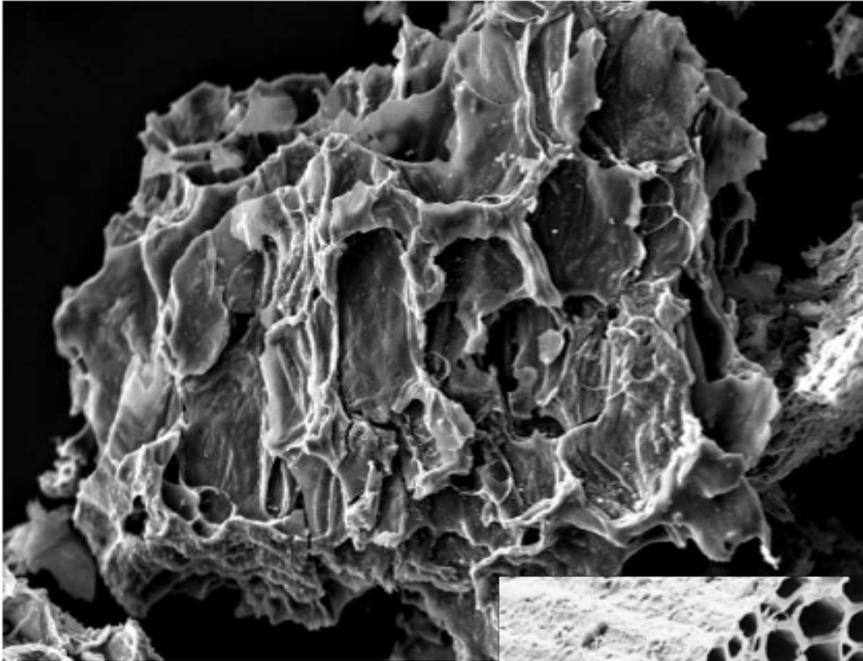
Metal Organic Frameworks (MOFs)



Metal Organic Frameworks (MOFs)



Carbones activados



Captura Post-combustión. Tecnologías

Absorción



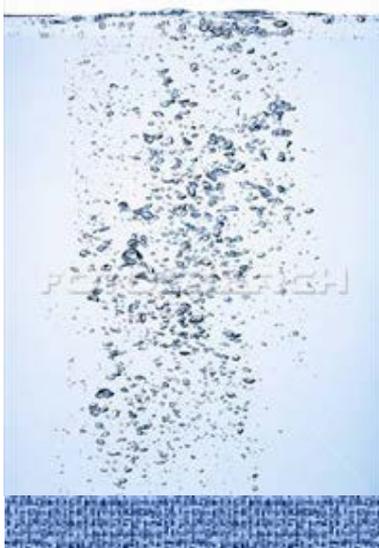
Adsorción



Captura Post-combustión. Tecnologías

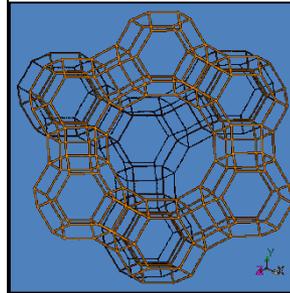
Absorción

- ✓ Empelados actualmente a gran escala
MEA, DEA, MDEA
- ✗ Corrosión
- ✗ Degradación de aminas
- ✗ Evaporación de aminas
- ✗ Consumo energético



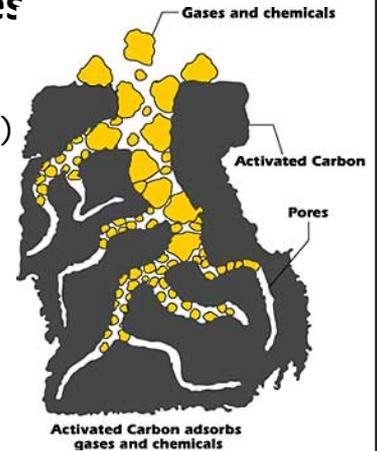
Adsorción

Adsorbentes convencionales



Zeolite
(Estructura FAU)

Carbón
Activado



✗ $P_{\text{CO}_2} = 0,15 \text{ atm}$; $T = 45^\circ\text{C}$

Adsorbentes porosos con grupos amino

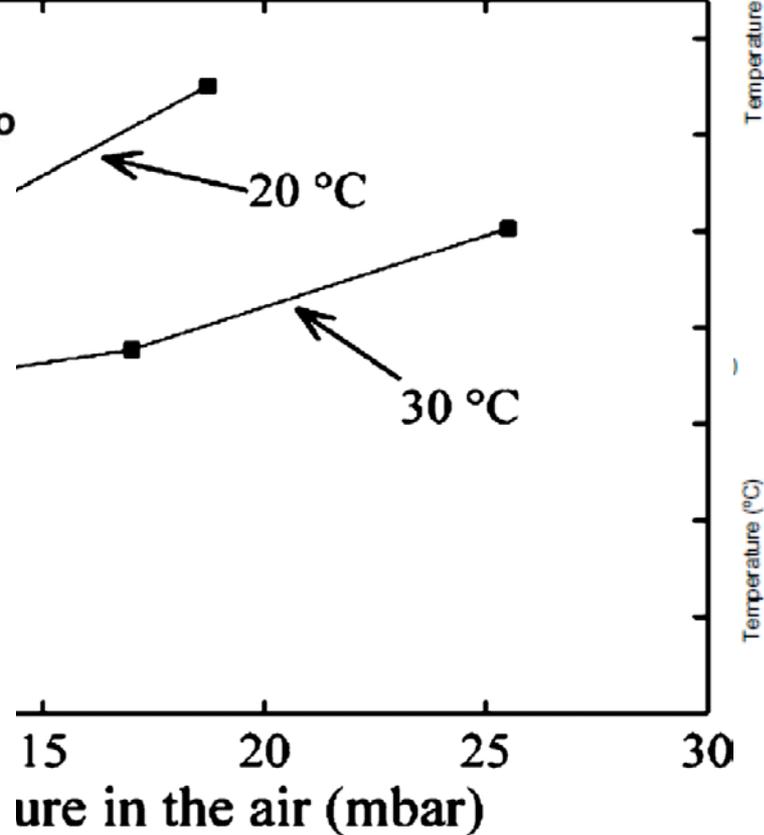
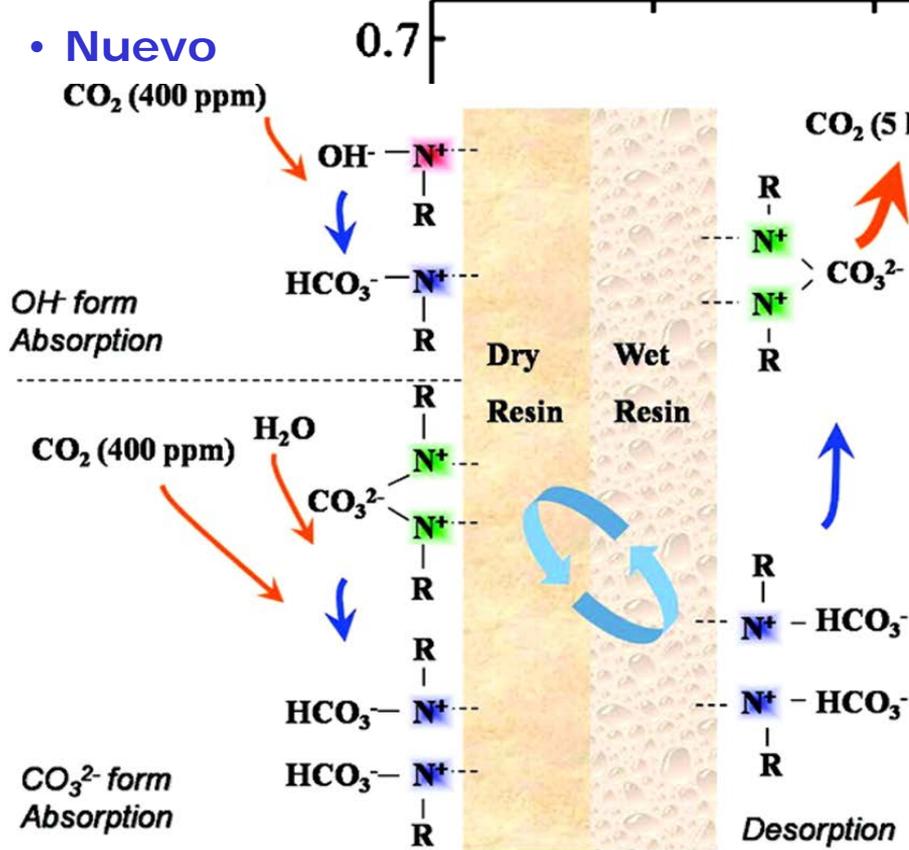
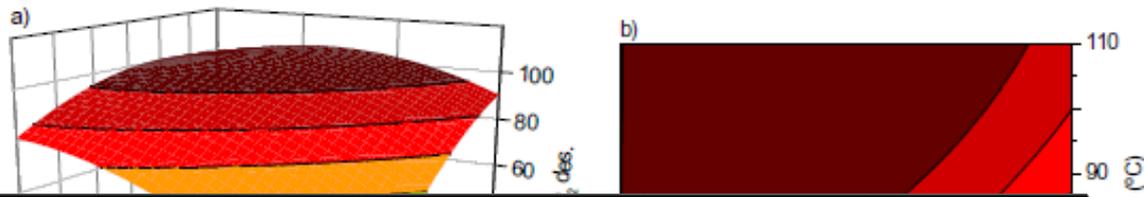
- ✓ Menor Toxicidad / Corrosividad
- ✓ Aminas inmovilizadas: menos pérdidas
- ✓ Regeneración más económica

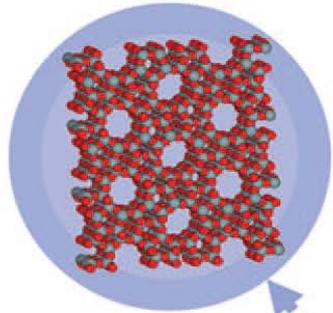


Captura Post-combustión. Tecnologías

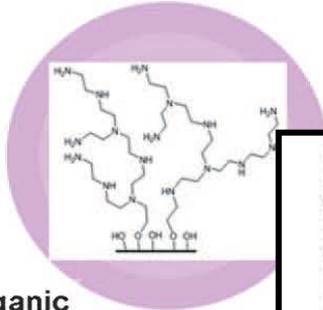
Desorción

- PSA (Pressure Swing)
- TSA
- Combinaciones (TVS)
- Nuevo

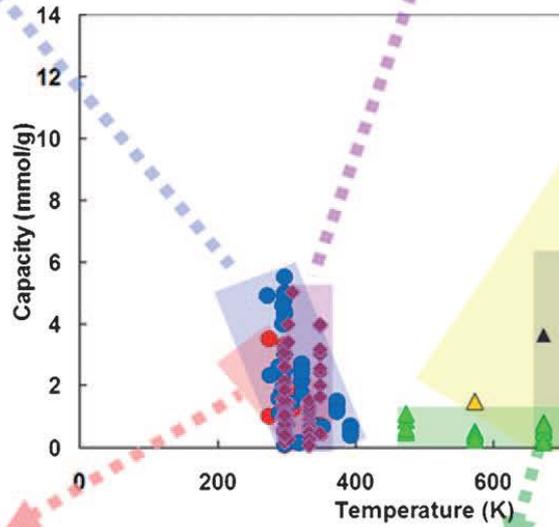




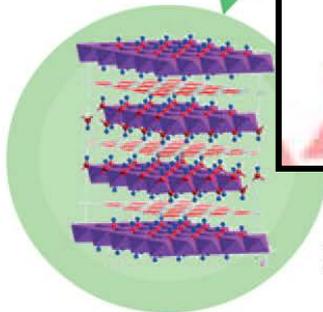
Zeolites



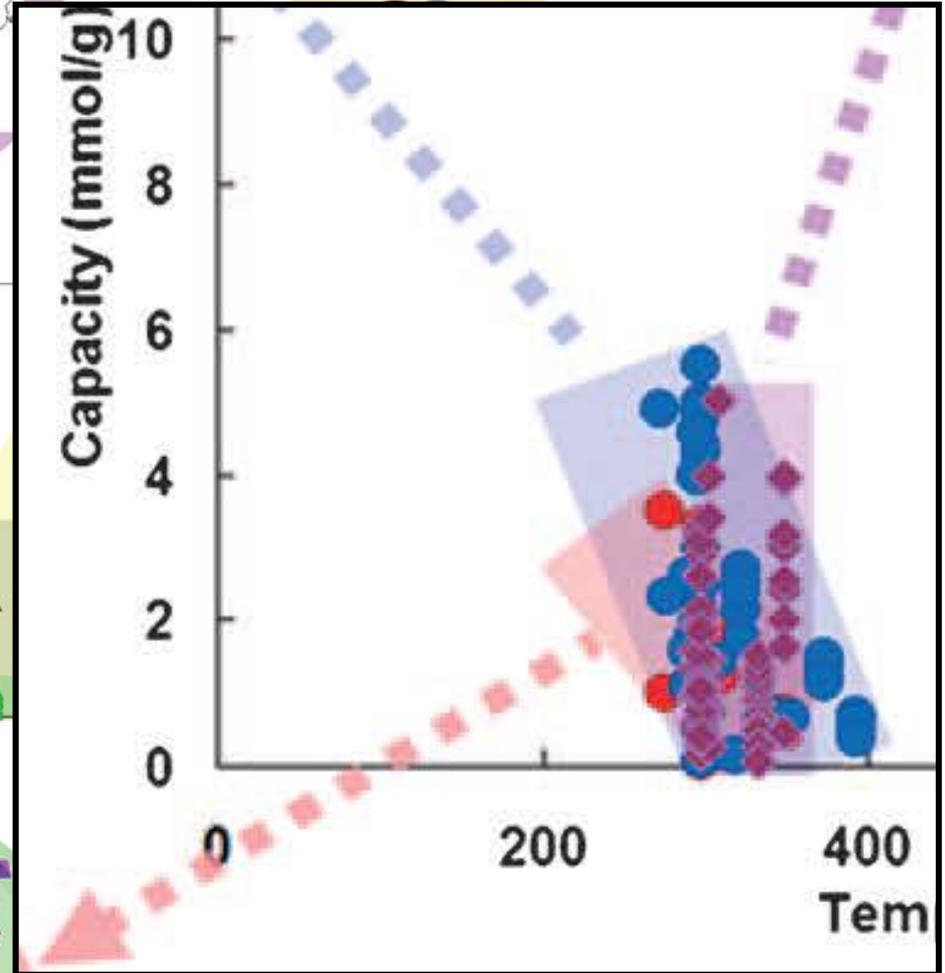
Organic-inorganic hybrids



Activated carbons

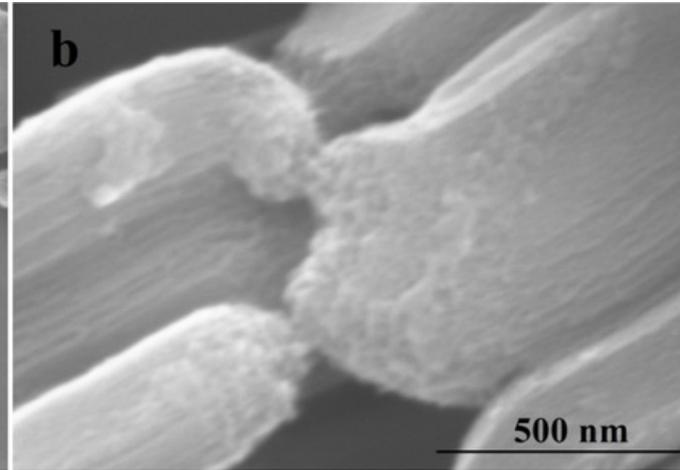
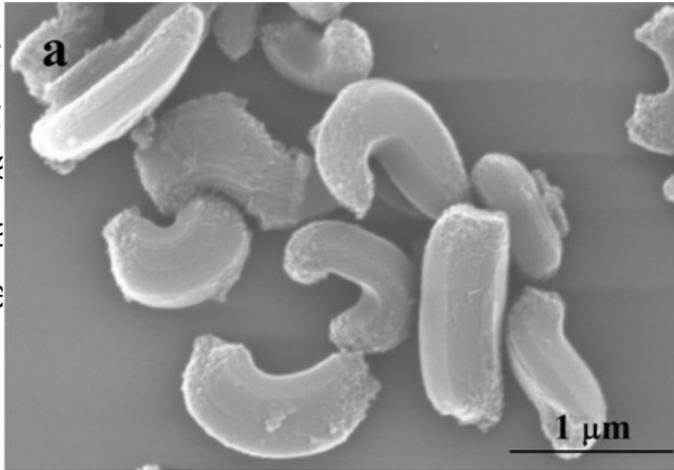


Hydrotalcites



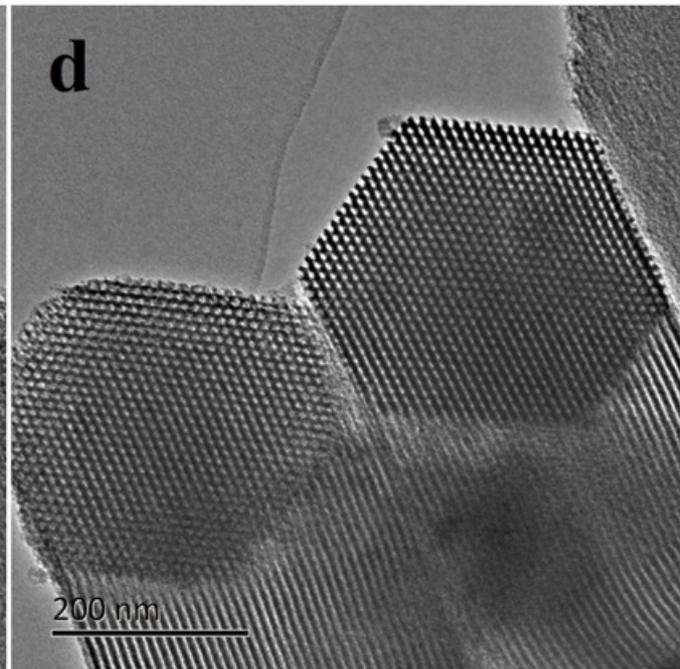
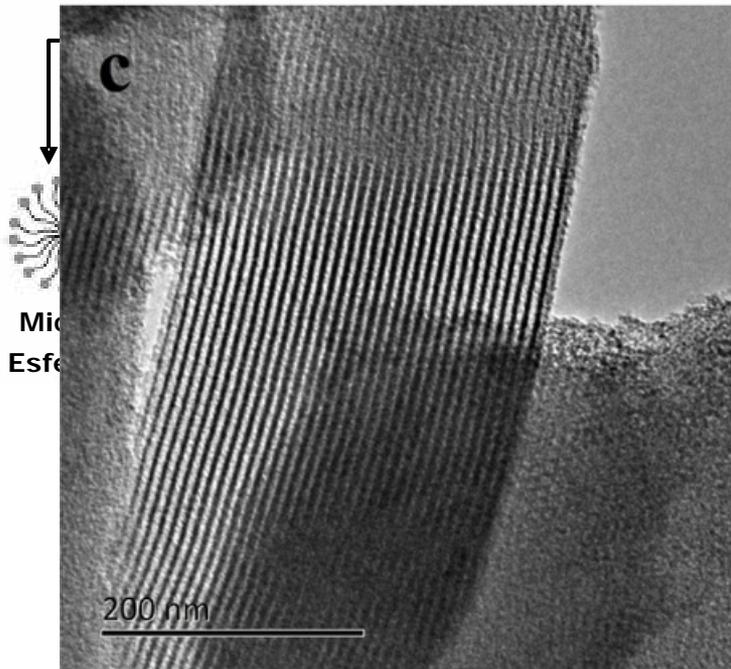
Materiales Mesoestructurados

- Diámetro
- Diámetro de hinchamiento
- Elevada
- Volumen

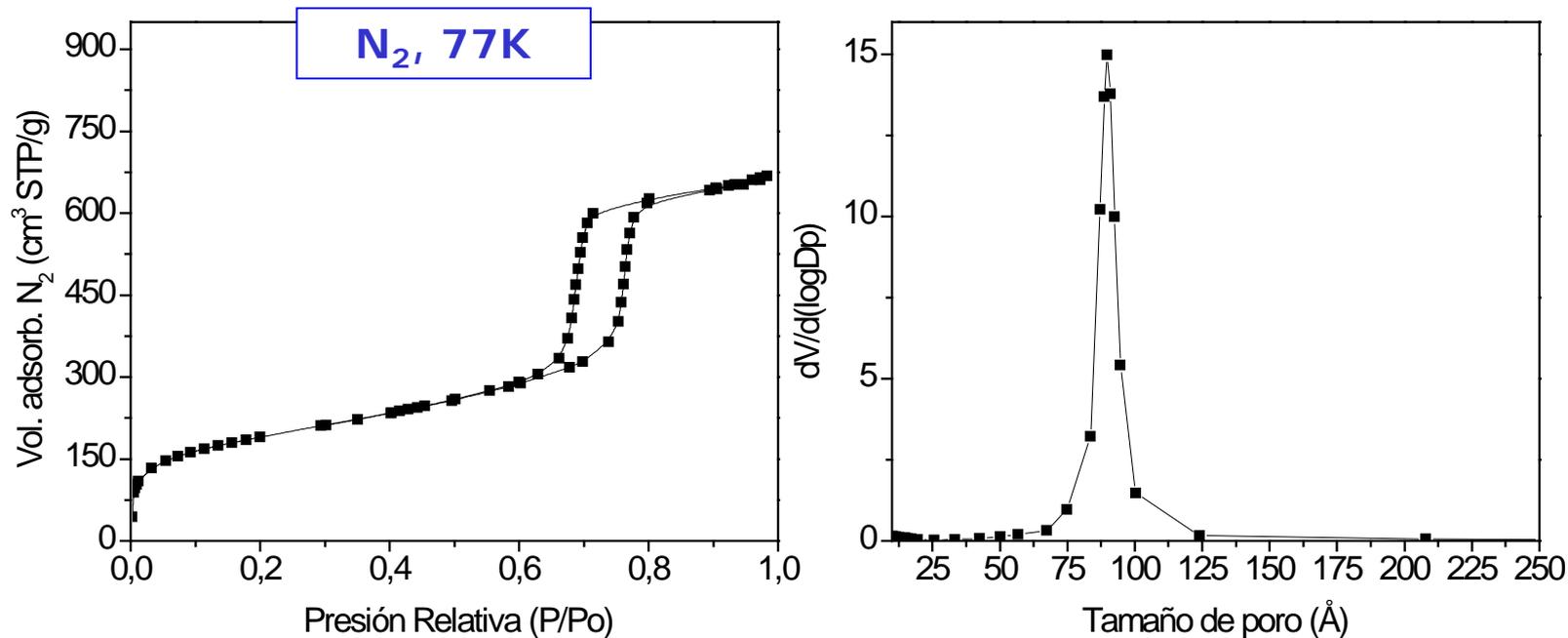


a, agentes

(Si-OH)

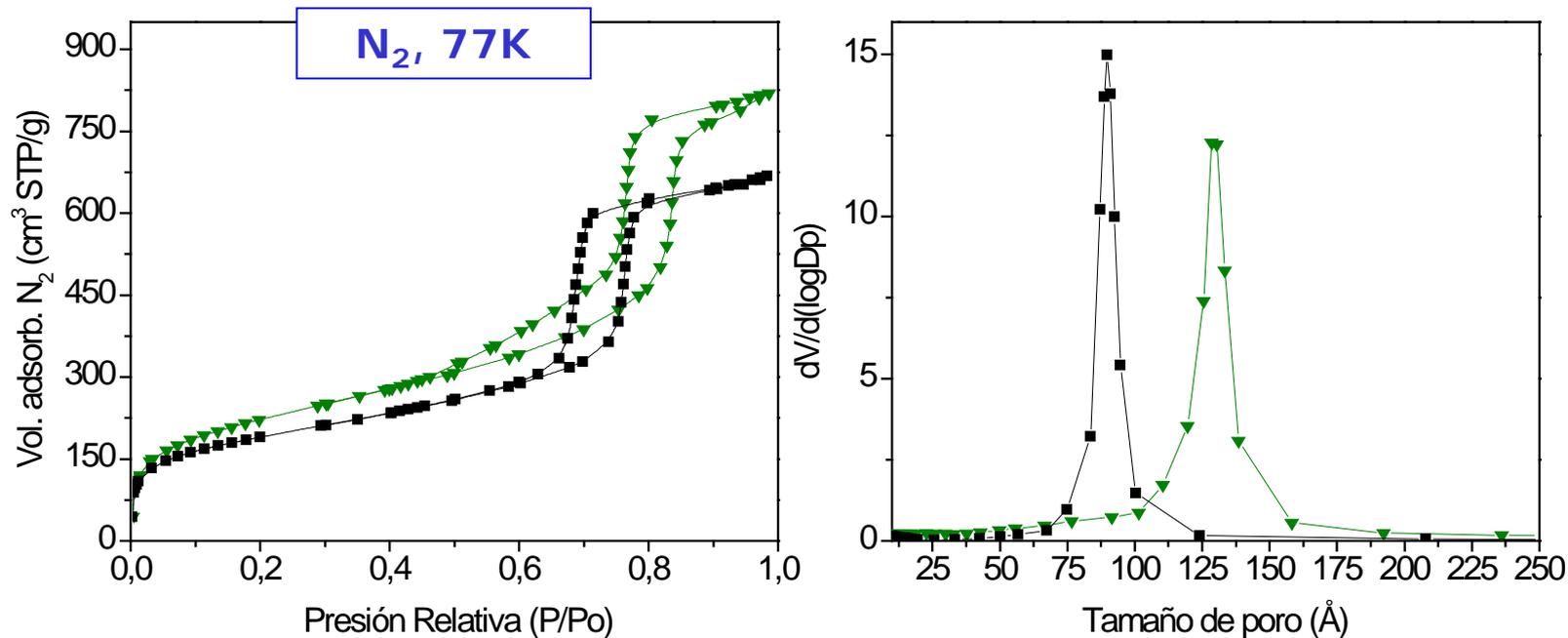


Materiales Mesoestructurados



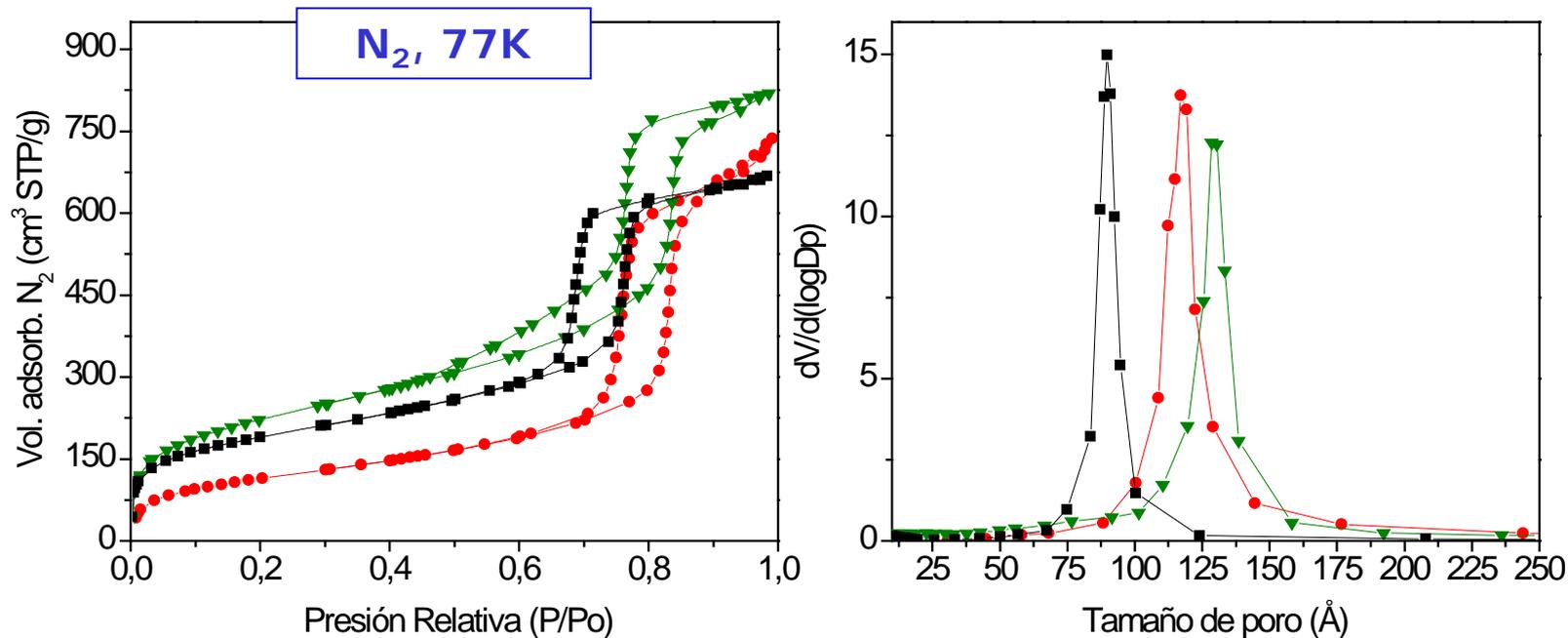
Muestra	S_{BET} (m ² /g)	D_{P} (Å)	V_{P} (cm ³ /g)
SBA-15	692	90	1,03

Materiales Mesoestructurados



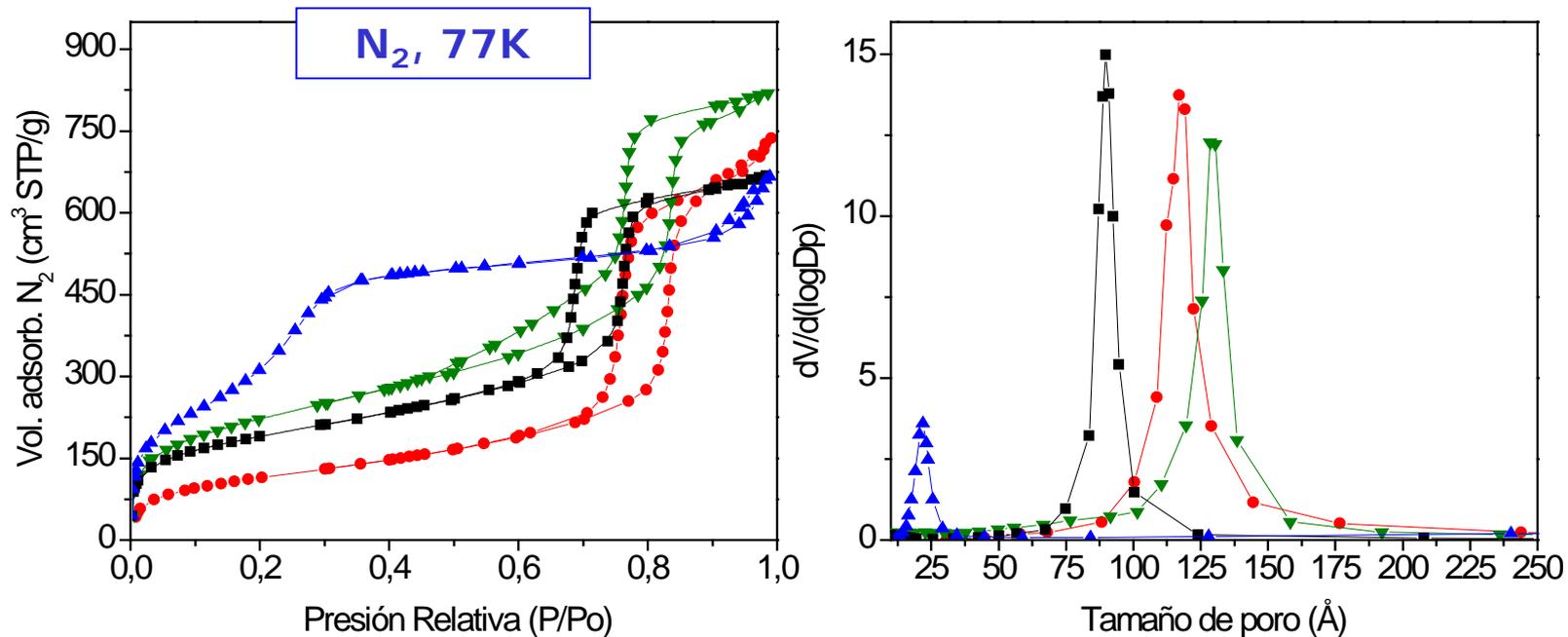
Muestra	S_{BET} (m ² /g)	D_{P} (Å)	V_{P} (cm ³ /g)
SBA-15	692	90	1,03
Al-SBA (60)	813	130	1,26

Materiales Mesoestructurados



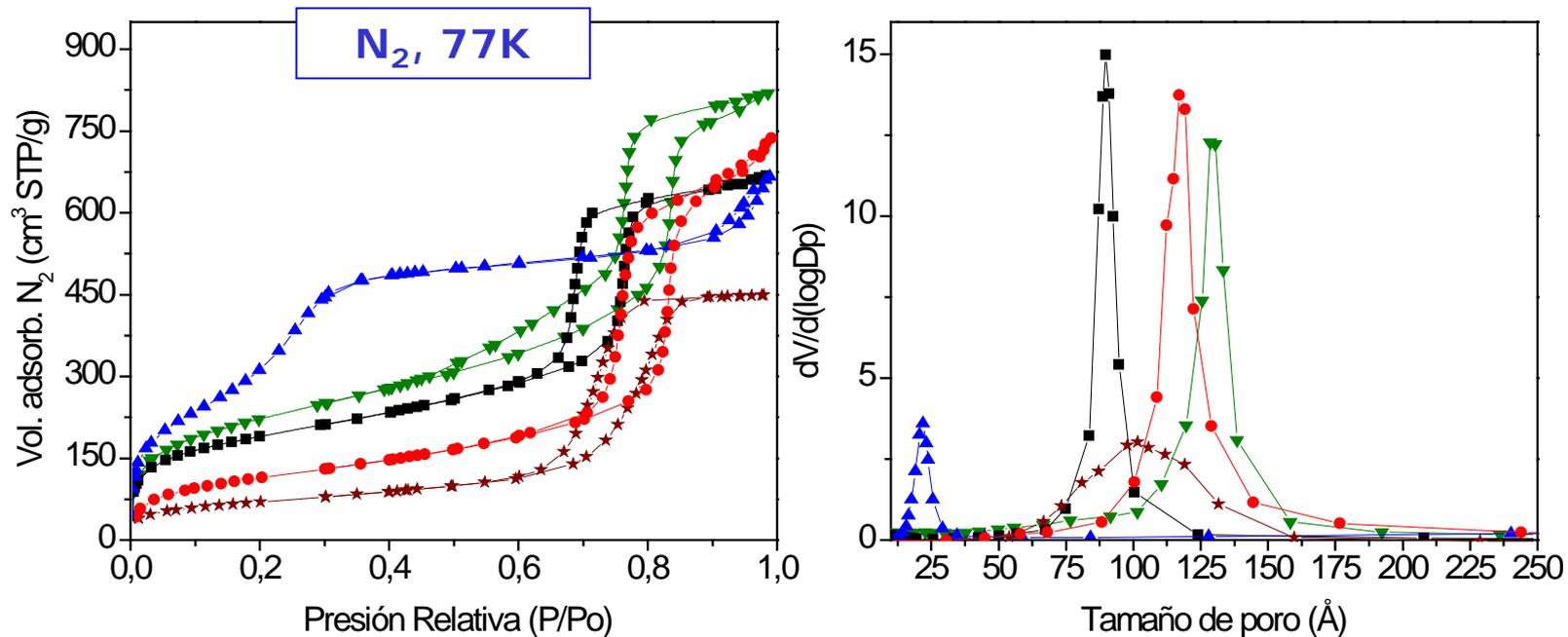
Muestra	S _{BET} (m ² /g)	D _P (Å)	V _P (cm ³ /g)
SBA-15	692	90	1,03
Al-SBA (60)	813	130	1,26
SBA-PE-17 e	428	152	1,18

Materiales Mesoestructurados



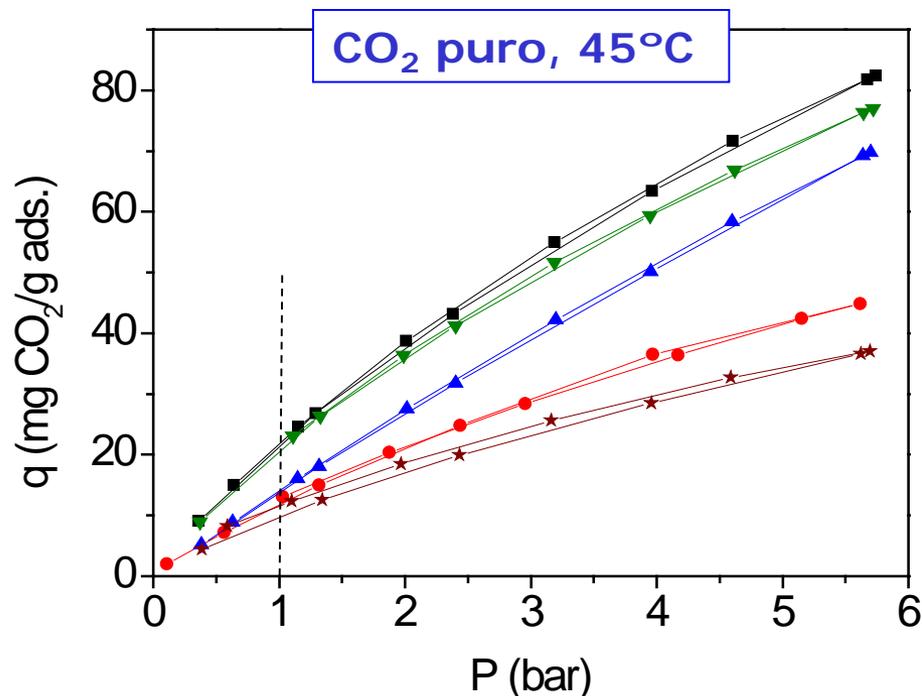
Muestra	S _{BET} (m ² /g)	D _P (Å)	V _P (cm ³ /g)
SBA-15	692	90	1,03
Al-SBA (60)	813	130	1,26
SBA-PE-17 e	428	152	1,18
HMS-12 c	1181	21	0,96

Materiales Mesoestructurados



Muestra	S _{BET} (m ² /g)	D _P (Å)	V _P (cm ³ /g)
SBA-15	692	90	1,03
Al-SBA (60)	813	130	1,26
SBA-PE-17 e	428	152	1,18
HMS-12 c	1181	21	0,96
GS	263	102	0,70

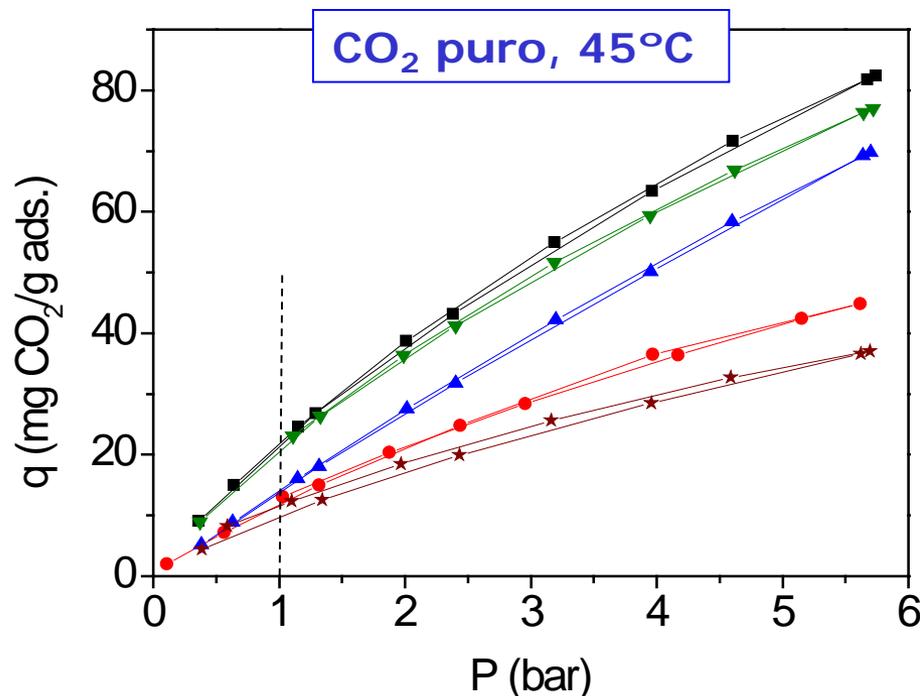
Materiales Mesoestructurados



- Isothermas características de la adsorción física
- Capacidad de adsorción dependiente de las prop. texturales
- Capacidades de adsorción bajas

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	D_{P} (Å)	V_{P} (cm ³ /g)	q_{CO_2} (mg/g)	C_{BET}
SBA-15	692	90	1,03	21,8	145
Al-SBA (60)	813	130	1,26	20,4	97
SBA-PE-17 e	428	152	1,18	11,7	76
HMS-12 c	1181	21	0,96	16,2	38
GS	263	102	0,70	9,7	119

Materiales Mesoestructurados



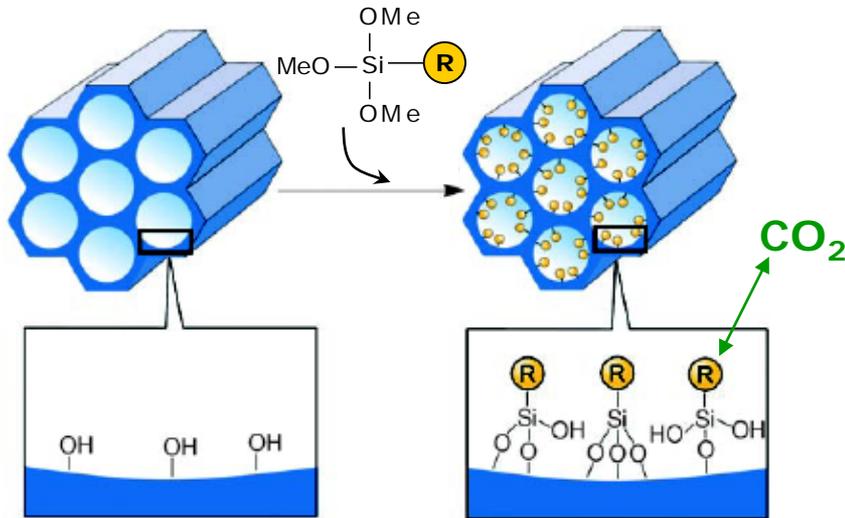
- Isotermas características de la adsorción física
- Capacidad de adsorción dependiente de las prop. texturales
- Capacidades de adsorción bajas



Funcionalización con grupos amino

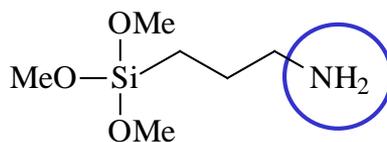
Muestra	S _{BET} (m ² /g)	D _P (Å)	V _P (cm ³ /g)	q _{CO₂} (mg/g)	C _{BET}
SBA-15	692	90	1,03	21,8	145
Al-SBA (60)	813	130	1,26	20,4	97
SBA-PE-17 e	428	152	1,18	11,7	76
HMS-12 c	1181	21	0,96	16,2	38
GS	263	102	0,70	9,7	119

Funcionalización de Soportes [1/2]. Anclaje

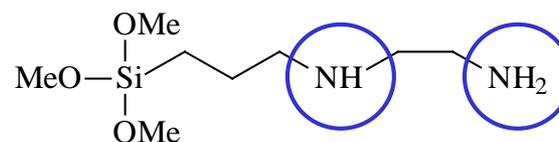


Anclaje /Grafting

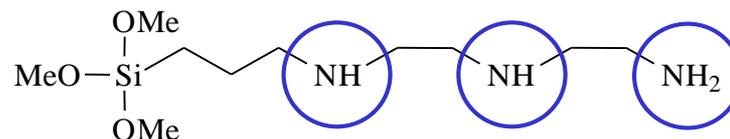
- Enlaces covalentes con grupos $\equiv\text{Si-OH}$ superficiales.
- Grupos amino disponibles para reacciones.



AP (N)



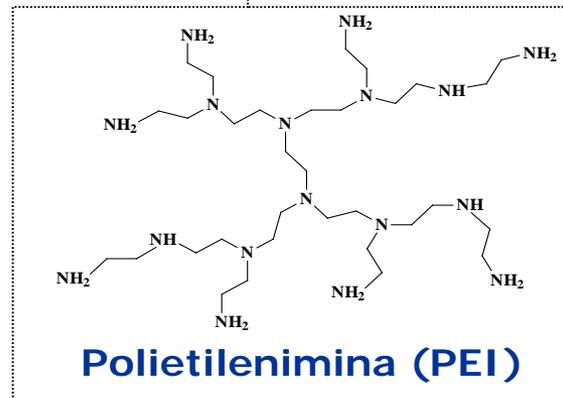
ED (NN)



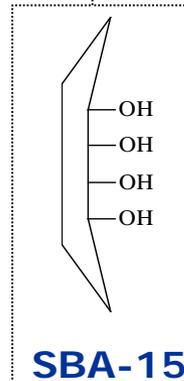
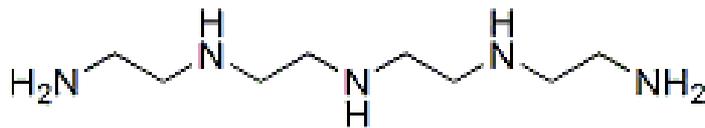
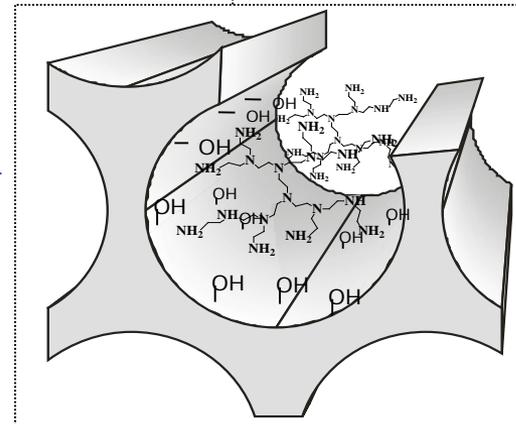
DT (NNN)

Funcionalización de Soportes [2/2]. Impregnación

Agente de funcionalización + Soporte \longrightarrow Material adsorbente



+

 \longrightarrow 

Tetraetilenpentamina (TEPA)

- Incorporación física en todo el volumen de poro
- La superficie específica o la concentración de grupos $\equiv\text{SiOH}$ no limitan la incorporación
- Mayor incorporación orgánica
- Posibilidad de emplear cualquier molécula

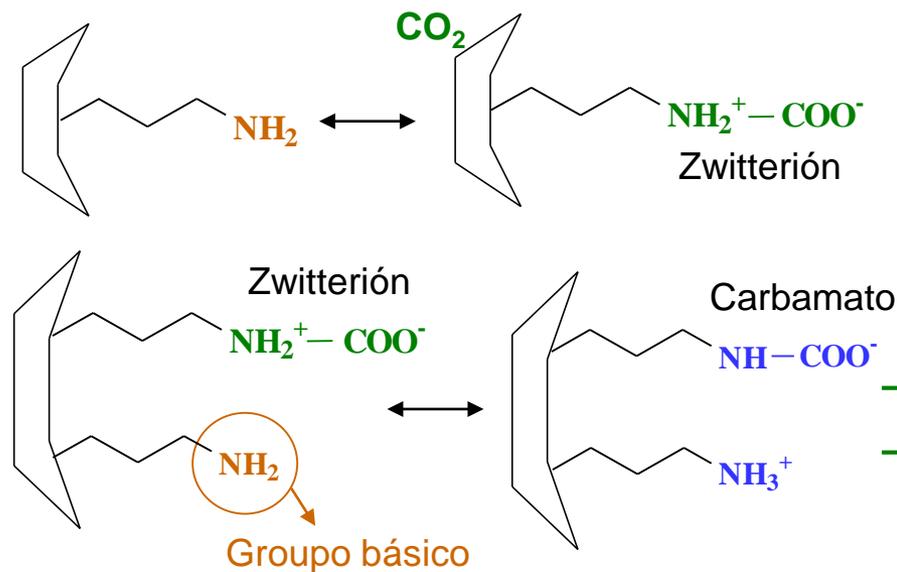
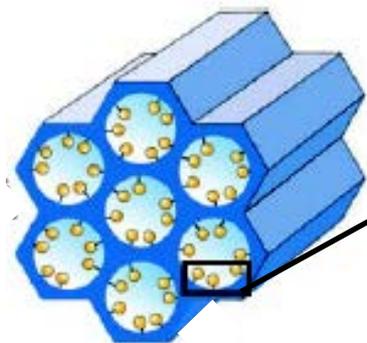
Funcionalización de Soportes [3/3]. Mecanismo de RO

Mecanismo de adsorción de CO_2 (ausencia de humedad)

- CO_2 : molécula ácida
- **Grupos amino**: carácter básico

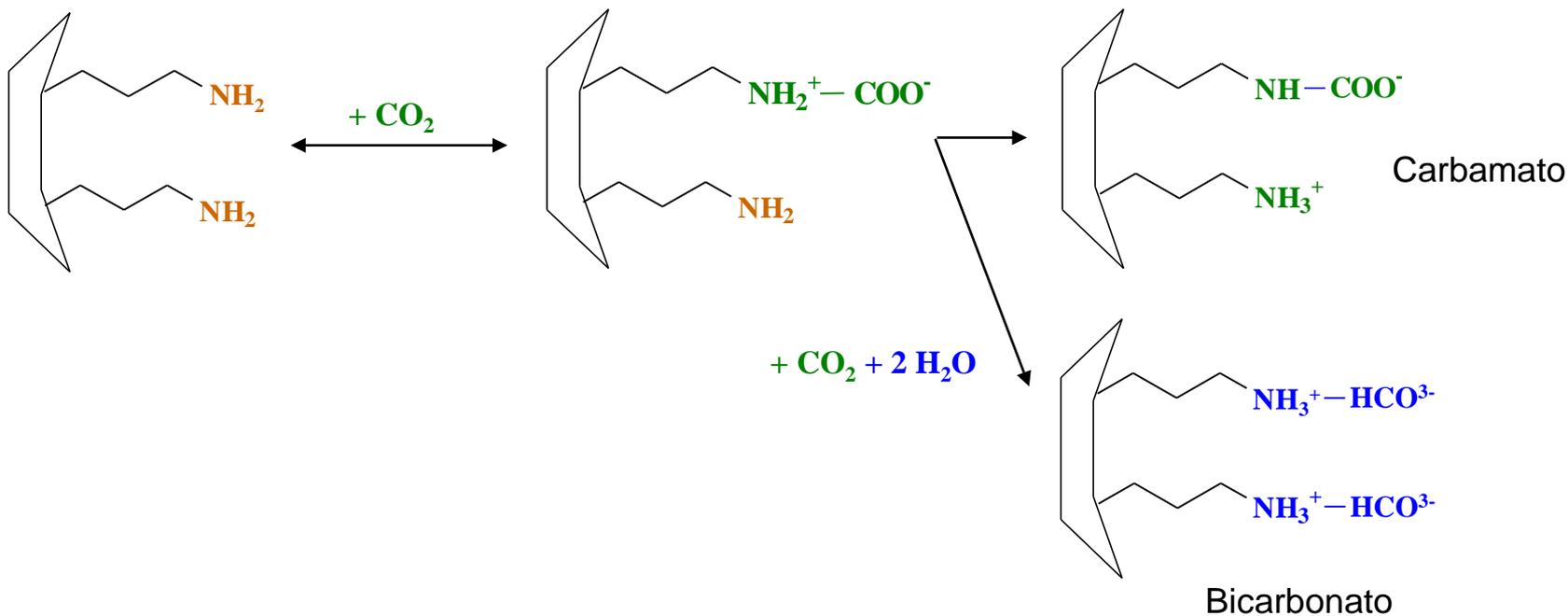
Máxima relación CO_2/N

0,50 mol CO_2 /mol N



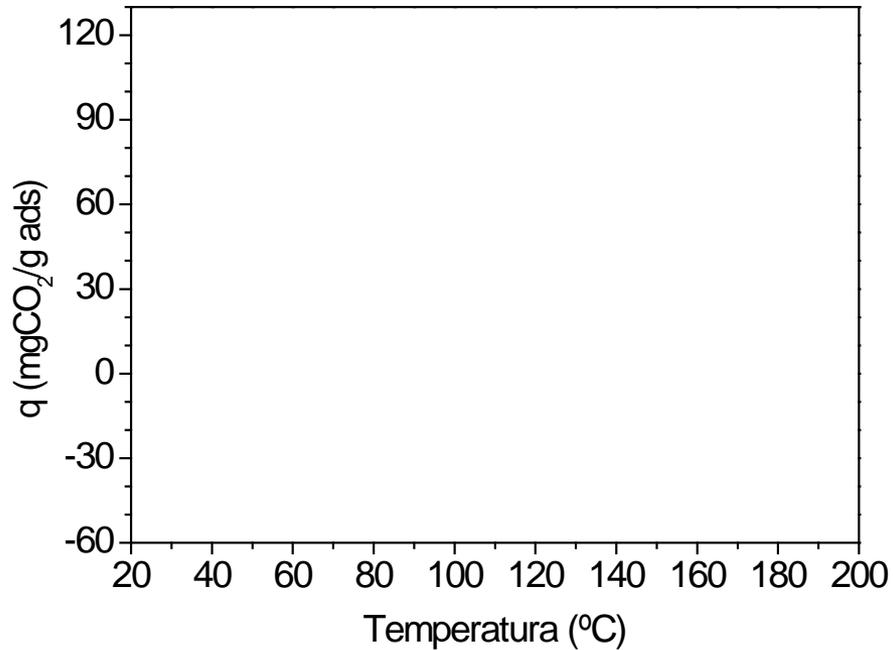
Condiciones Industriales. Presencia de Humedad

0,50 mol CO₂/mol N



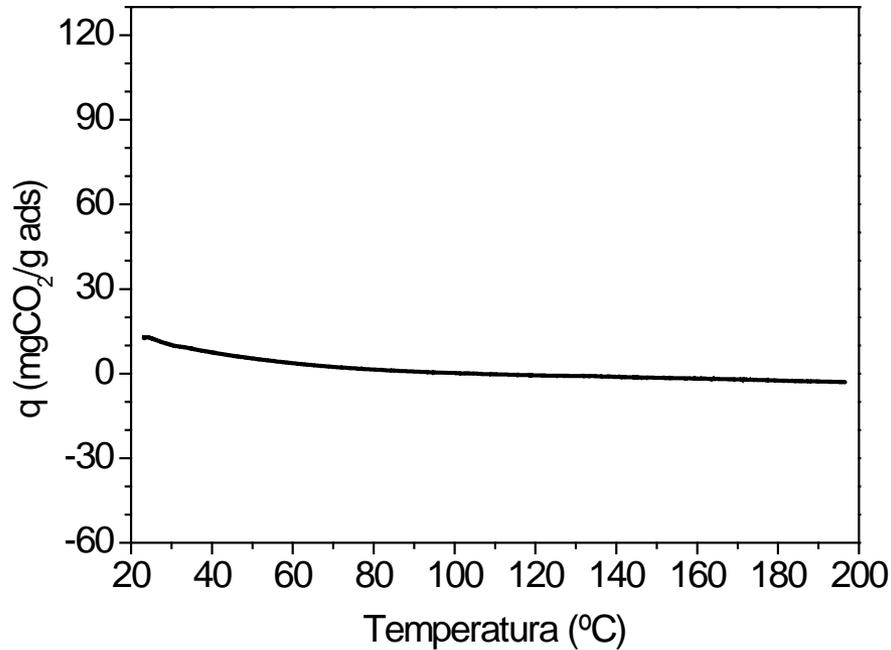
1,0 mol CO₂/mol N

Influencia de la Temperatura en la Adsorción de CO₂



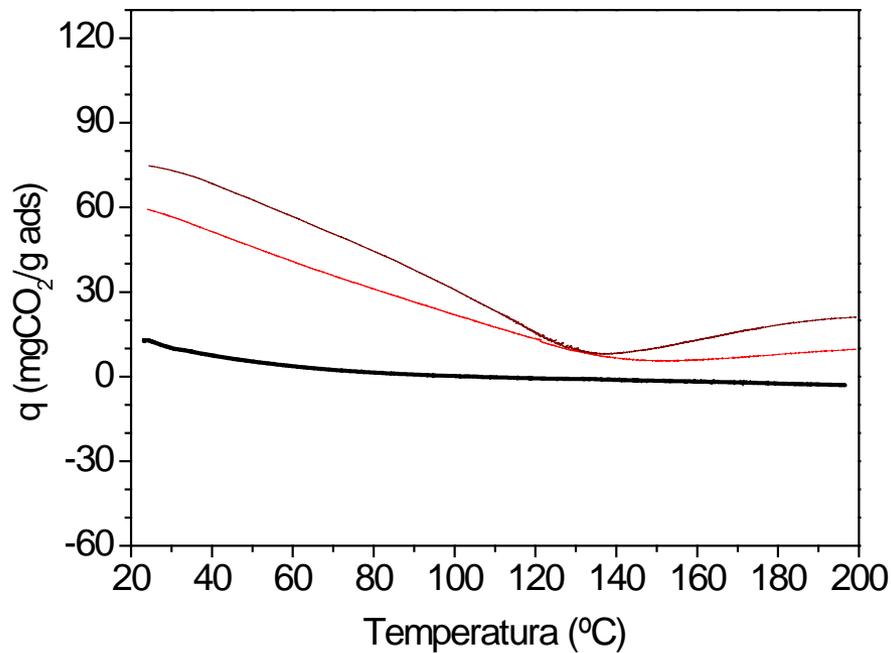
Muestra	N (% p/p)	q (mg CO ₂ /g ads)		
		25 °C	110 °C	Δq_T (%)

Influencia de la Temperatura en la Adsorción de CO₂



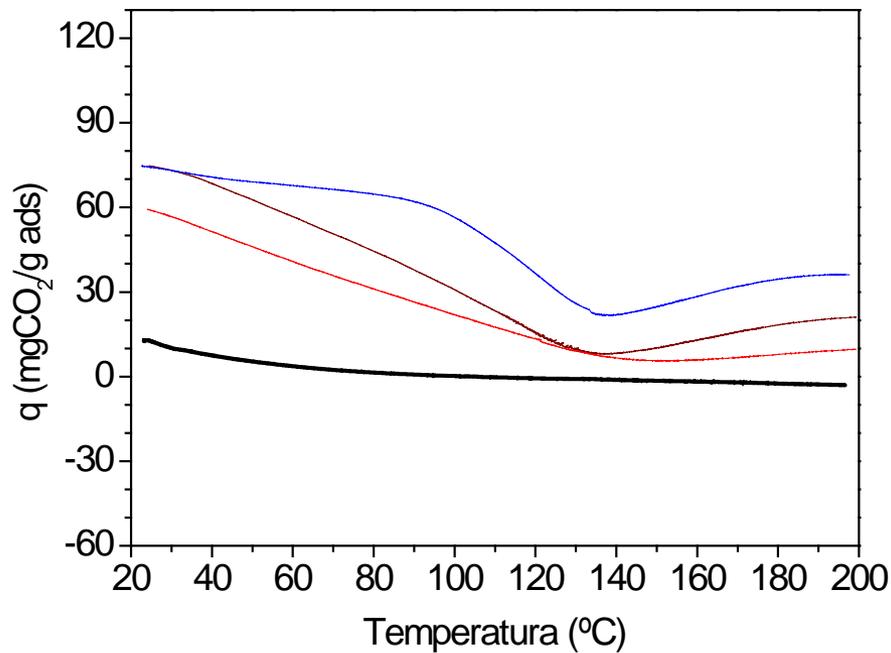
Muestra	N (% p/p)	q (mg CO ₂ /g ads)		
		25 °C	110 °C	Δq_T (%)
SBA-15	-	14,2	1,2	-92

Influencia de la Temperatura en la Adsorción de CO₂



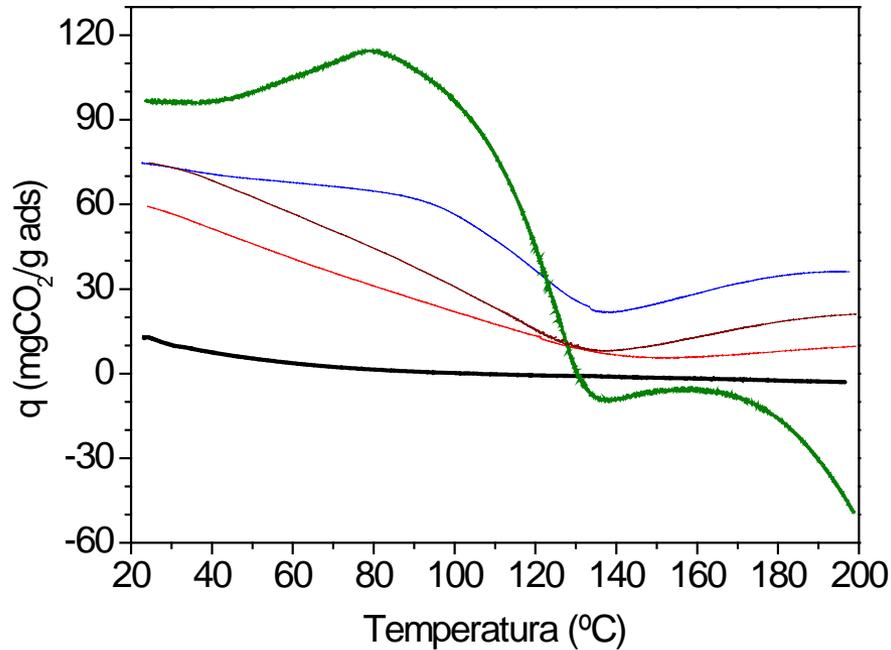
Muestra	N (% p/p)	q (mg CO ₂ /g ads)		
		25 °C	110 °C	Δq_T (%)
SBA-15	-	14,2	1,2	-92
SBA-AP (N)-6	3,7	61,8	20,5	-67
SBA-DT (NNN)-6	7,3	76,6	25,9	-66

Influencia de la Temperatura en la Adsorción de CO₂



Muestra	N (% p/p)	q (mg CO ₂ /g ads)		
		25 °C	110 °C	Δq _T (%)
SBA-15	-	14,2	1,2	-92
SBA-AP (N)-6	3,7	61,8	20,5	-67
SBA-DT (NNN)-6	7,3	76,6	25,9	-66
SBA-PEI (50)	13,5	75,8	51,0	-33

Influencia de la Temperatura en la Adsorción de CO₂



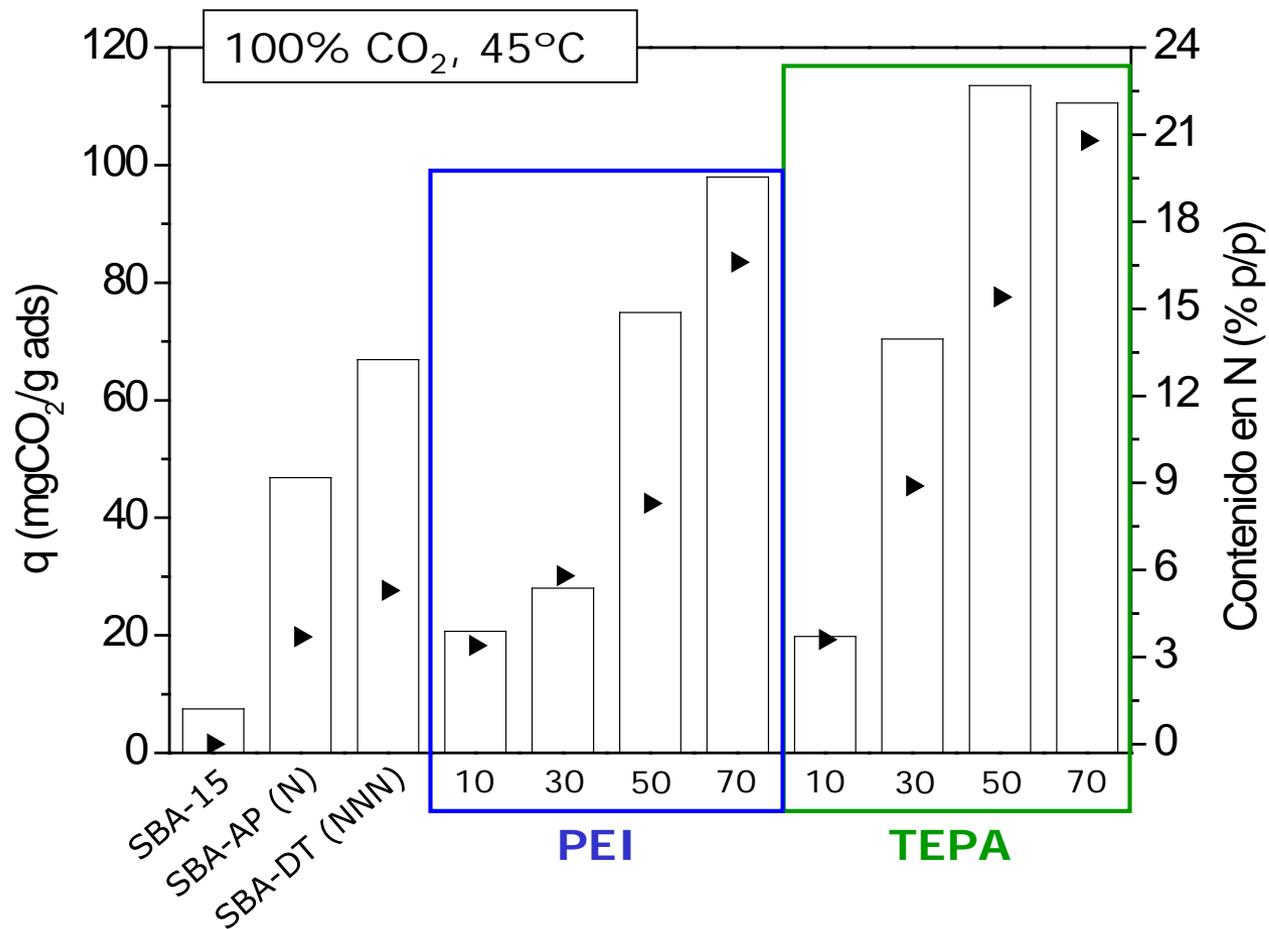
Efectos de la Temperatura

↓ **Negativos:** Equilibrios de adsorción física y química.

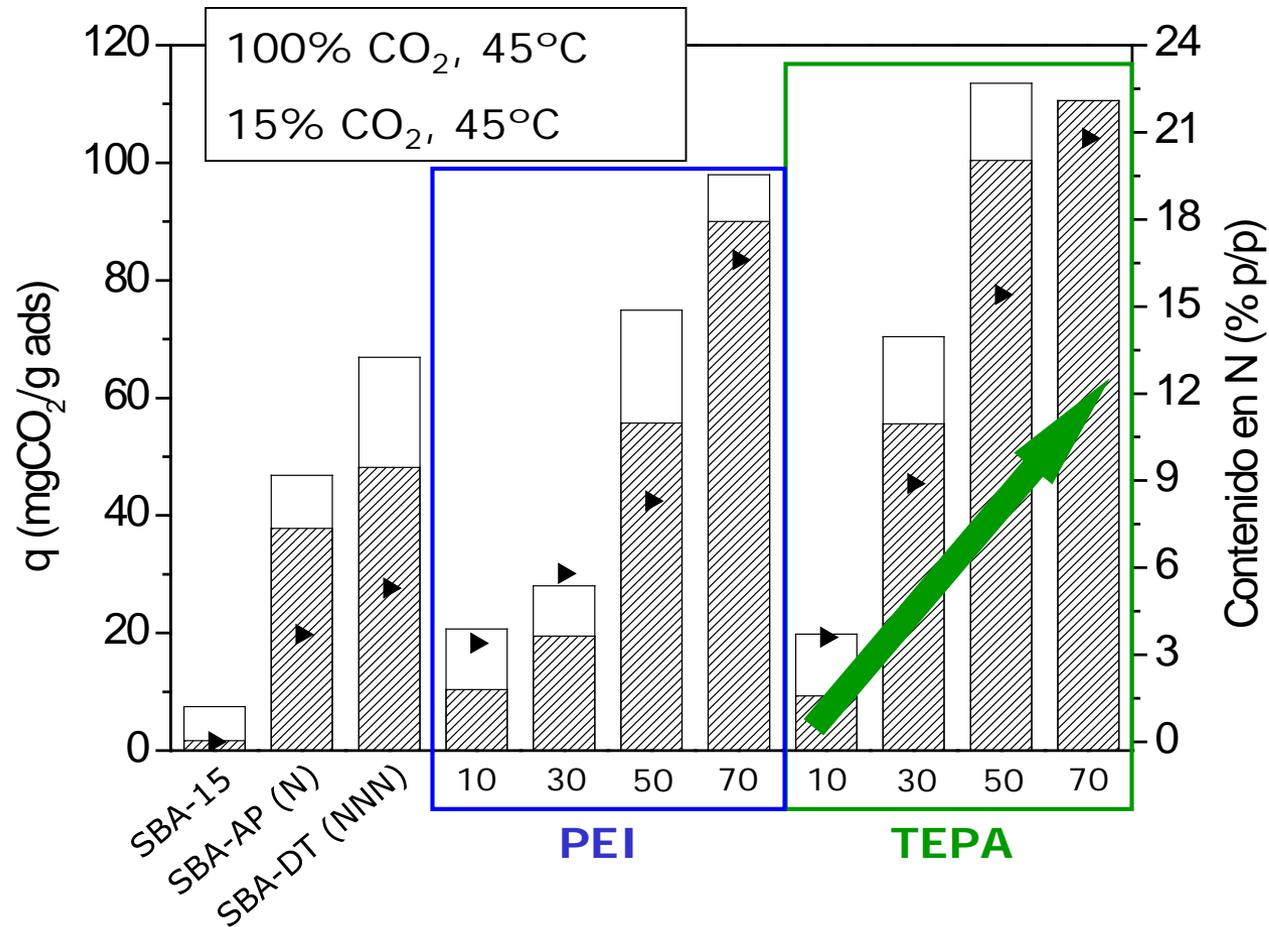
↑ **Positivos:** Velocidad de reacción, disposición y movilidad de los grupos amino, difusión del CO₂.

Muestra	N (% p/p)	q (mg CO ₂ /g ads)		
		25 °C	110 °C	Δq _T (%)
SBA-15	-	14,2	1,2	-92
SBA-AP (N)-6	3,7	61,8	20,5	-67
SBA-DT (NNN)-6	7,3	76,6	25,9	-66
SBA-PEI (50)	13,5	75,8	51,0	-33
SBA-TEPA (50)	15,4	97,7	81,9	-16

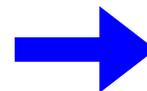
Condiciones Industriales. Dilución del CO₂



Condiciones Industriales. Dilución del CO₂

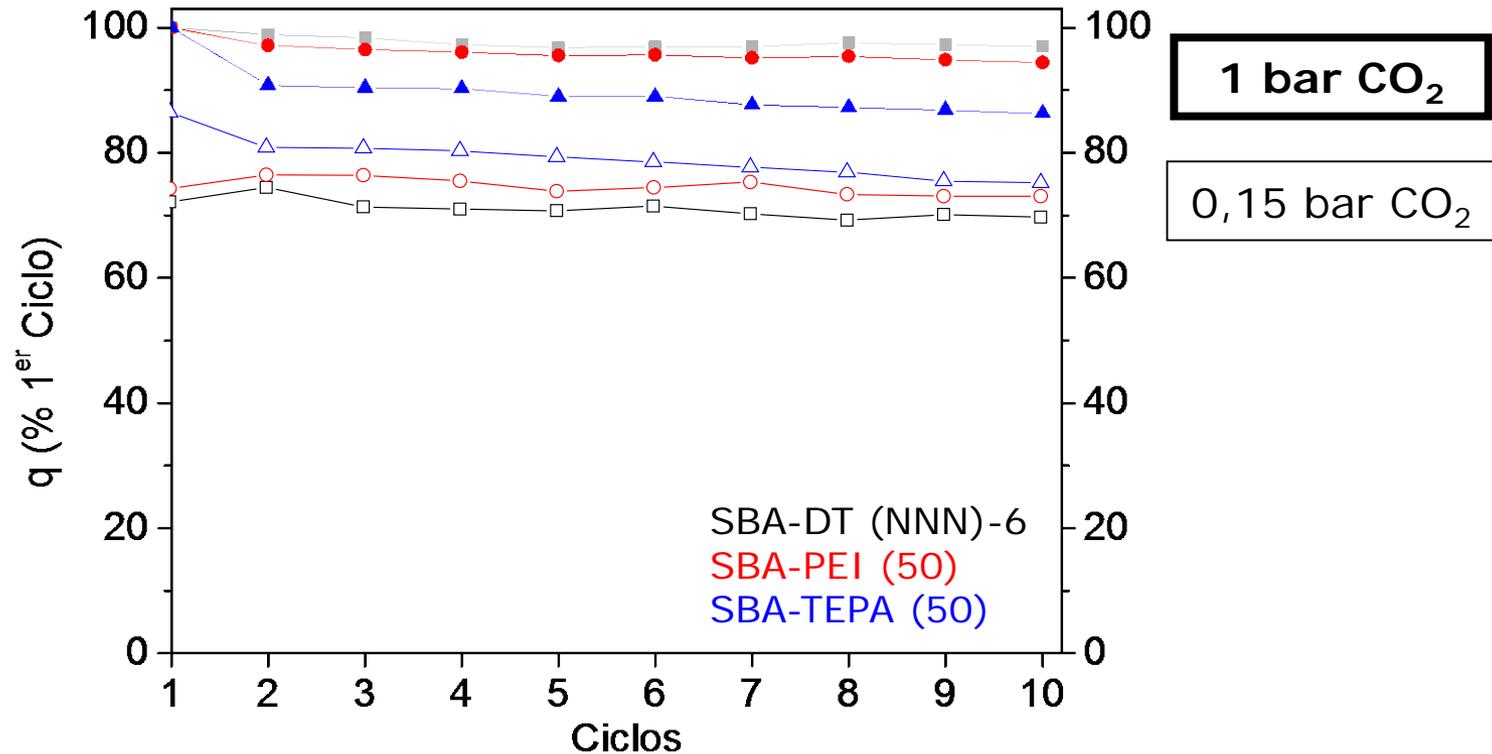


La relación q_{DIL}/q_{PURO}
aumenta con el
contenido de nitrógeno



Mayor influencia de la
adsorción química

Condiciones Industriales. Ciclos de reutilización

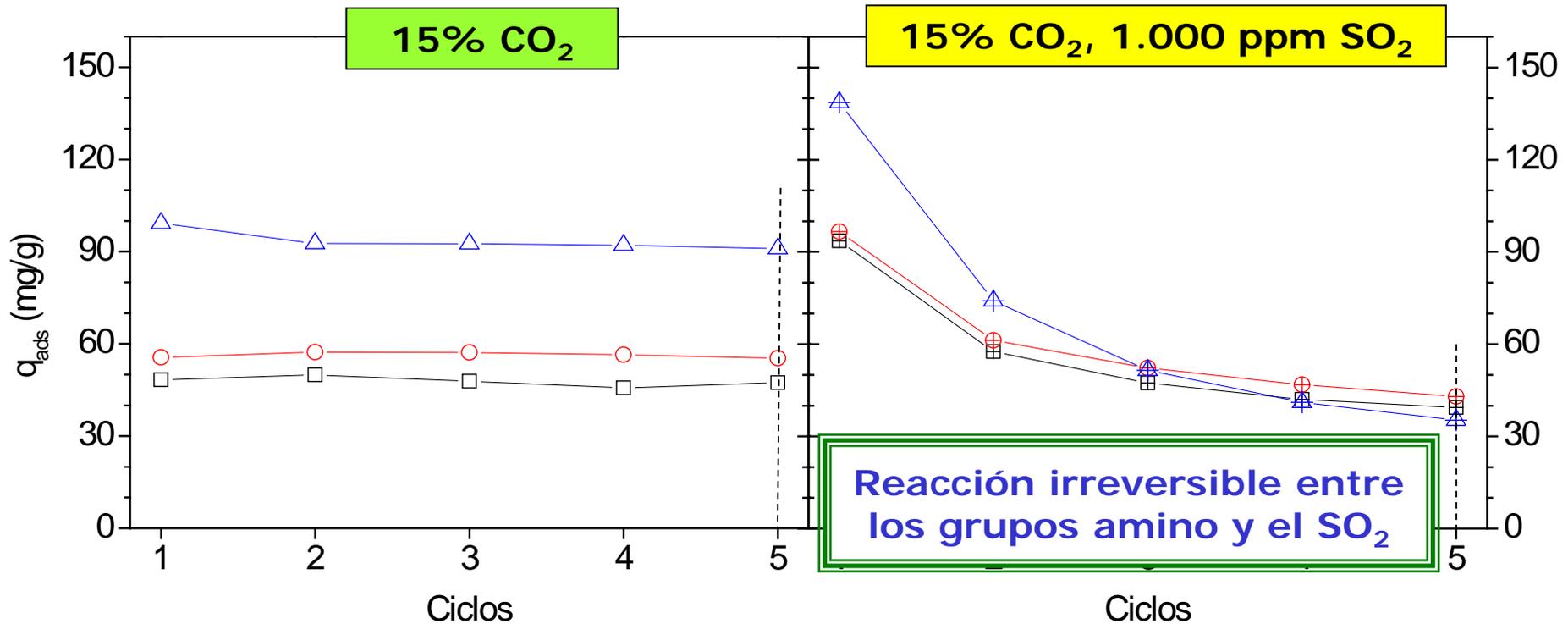


La capacidad de adsorción de CO₂ se mantiene tras 10 ciclos

SBA-TEPA

- La estabilidad no es total
- Elevada selectividad

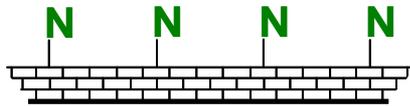
Condiciones Industriales. Presencia de SO₂



Muestra	N (% p/p)	q (mg/g ads); 5° Ciclo		
		Mezcla "limpia"	1.000 ppm SO ₂	Δq (%)
SBA-DT (NNN)-6	5,3	47,4	39,4	-17
SBA-PEI (50)	8,3	55,3	43,0	-22
SBA-TEPA (50)	15,4	91,0	35,3	-61

El descenso en la masa adsorbida es proporcional al contenido en N

Doble Funcionalización



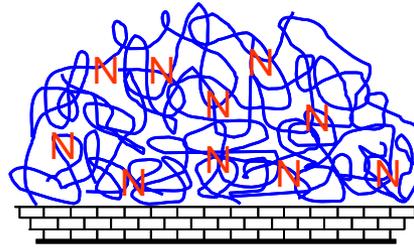
Anclaje

- ✗ Bajo contenido en N
- ✓ Elevada eficacia
- ✓ Grupos amino fijos



Aumentar
contenido anclado

+



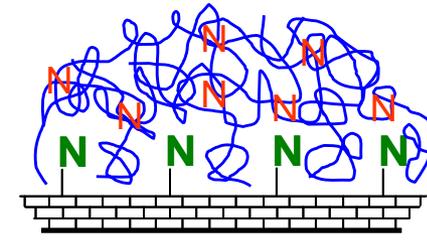
Impregnación

- ✓ Alto contenido en N
- ✗ Baja eficacia
- ✗ Grupos amino móviles



Aumentar contenido
impregnado

=

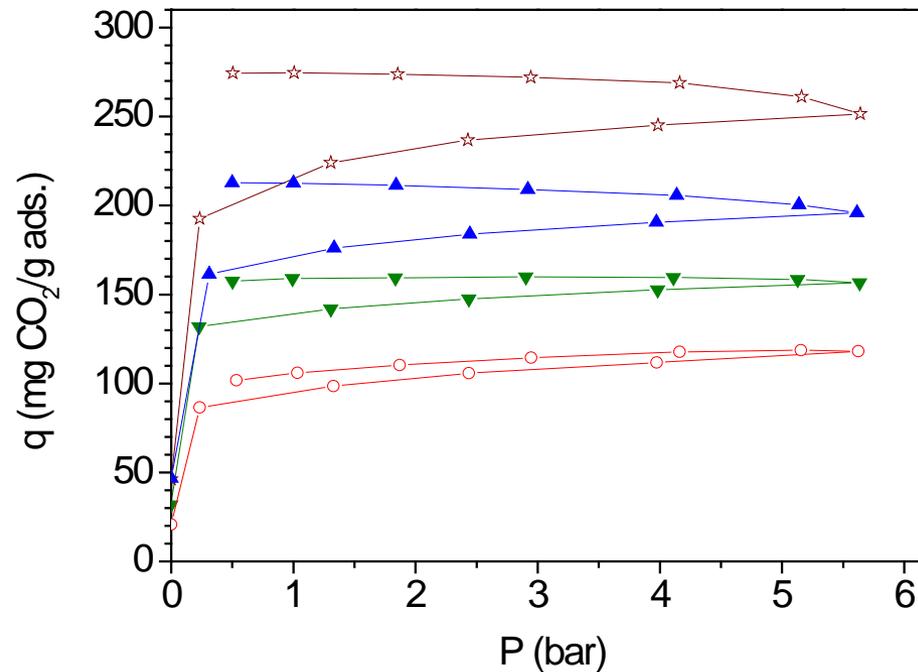


Doble Funcionalización

- ✓ Alto contenido en N
- ✓ Elevada eficacia
- ✓ Grupos amino fijos y móviles

**Estrategias para
aumentar capacidad y
eficacia de adsorción**

Doble Funcionalización. TEPA

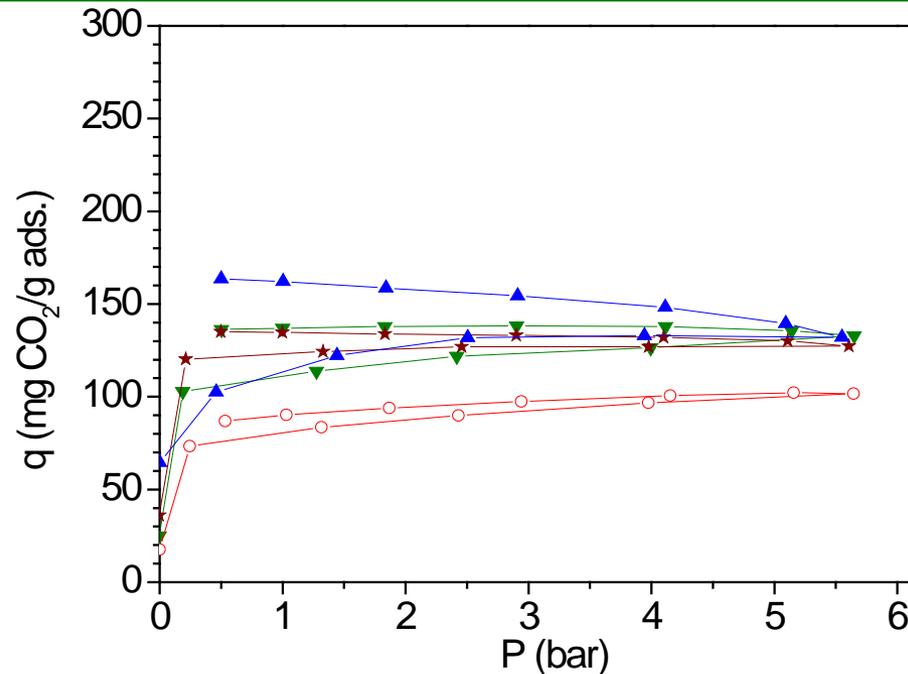


Muestra	N (% p/p)	q_{CO_2} (mg/g)	q_m (molCO ₂ / molN)
SBA-PE-17 e	-	21,8	-
SBA-PE-17 e-TEPA (30)	9,4	94,9	0,32
AP (N)-6-TEPA (30)	11,1	139,1	0,40
DT (NNN)-6-TEPA (30)	13,0	171,3	0,42
AP (N)-6-TEPA (50)	15,3	215,0	0,45



La eficacia
aumenta con el
contenido en N

Doble Funcionalización. PEI

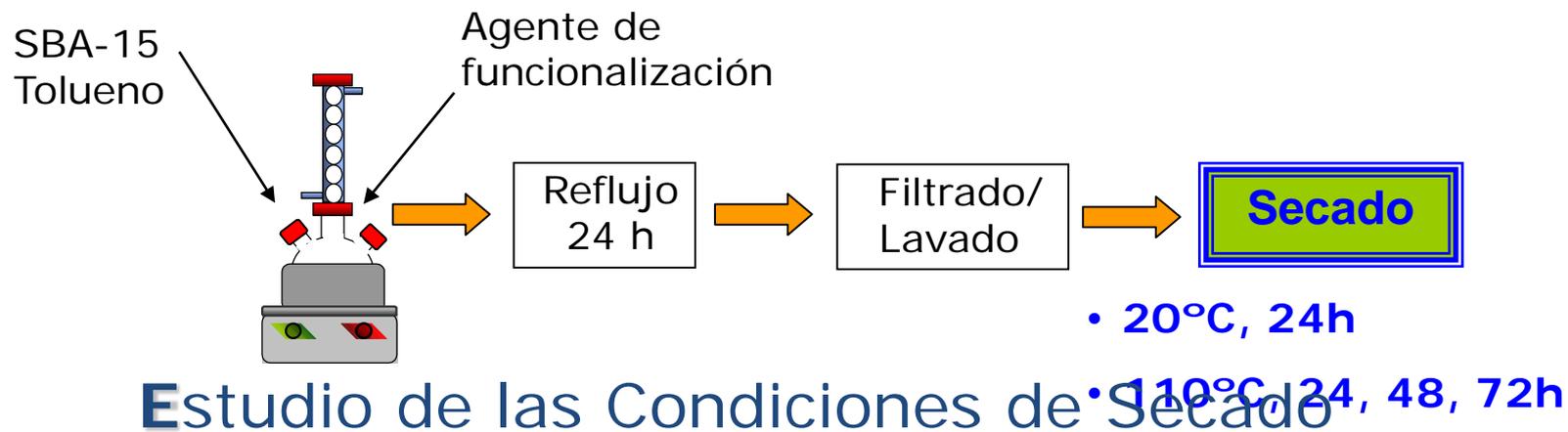


Muestra	N (% p/p)	q_{CO_2} (mg/g)	q_m (molCO ₂ / molN)
SBA-PE-17 e	-	21,8	-
SBA-PE-17 e-PEI (30)	9,0	80,5	0,28
AP (N)-6-PEI (30)	10,7	111,1	0,33
DT (NNN)-6-PEI (30)	9,3	113,3	0,39
AP (N)-6-PEI (50)	15,0	123,1	0,26

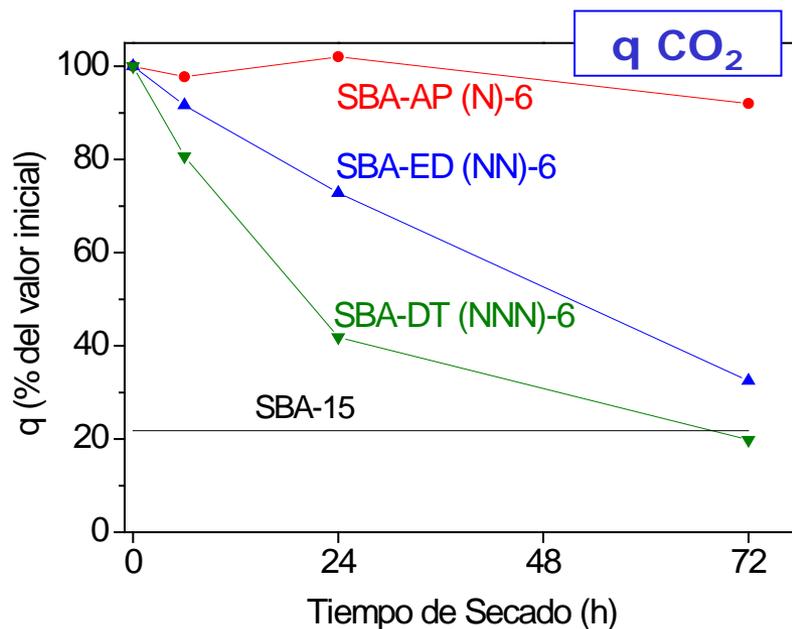
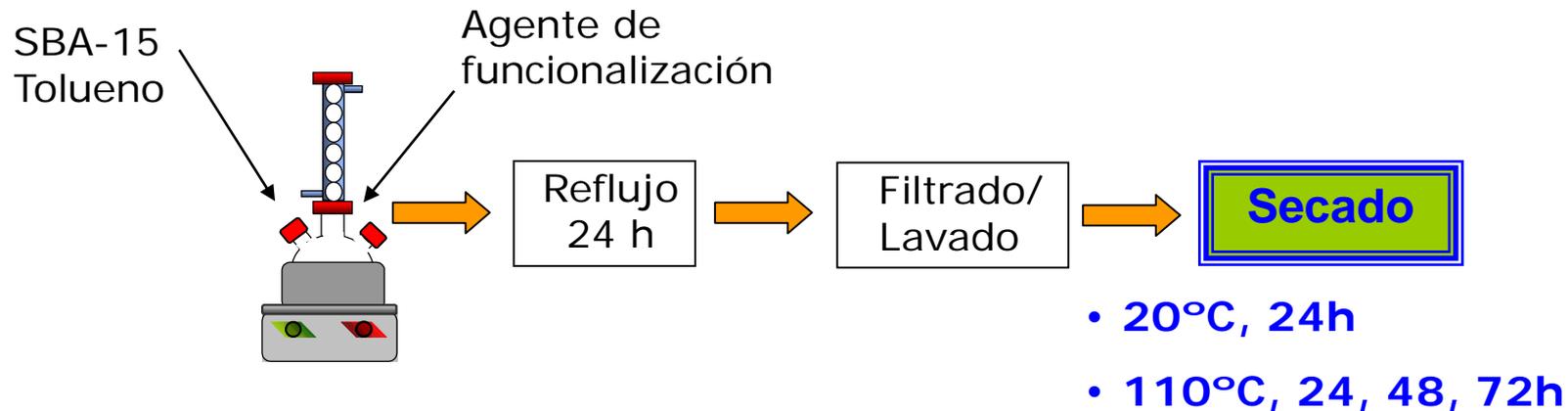


La eficacia tiene un aumento menor

Saturación del soporte 52



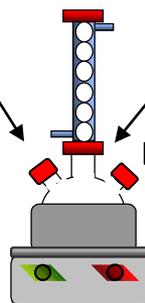
Estudio de las Condiciones de Secado



Estudio de las Condiciones de Secado

SBA-15
Tolueno

Agente de
funcionalización

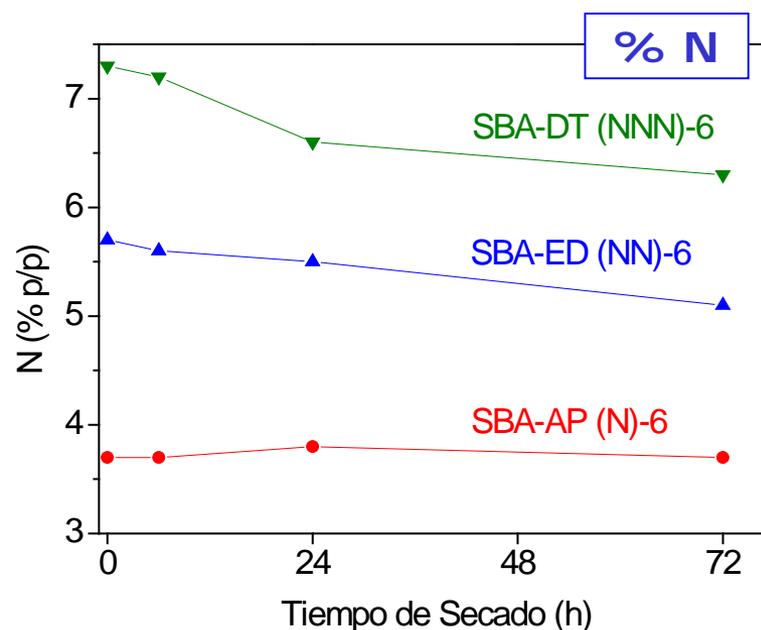
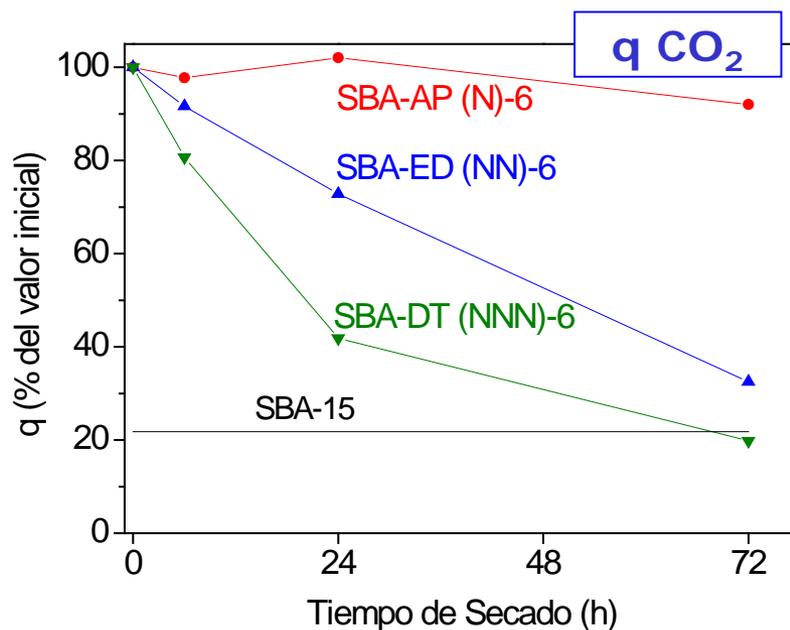


Reflujo
24 h

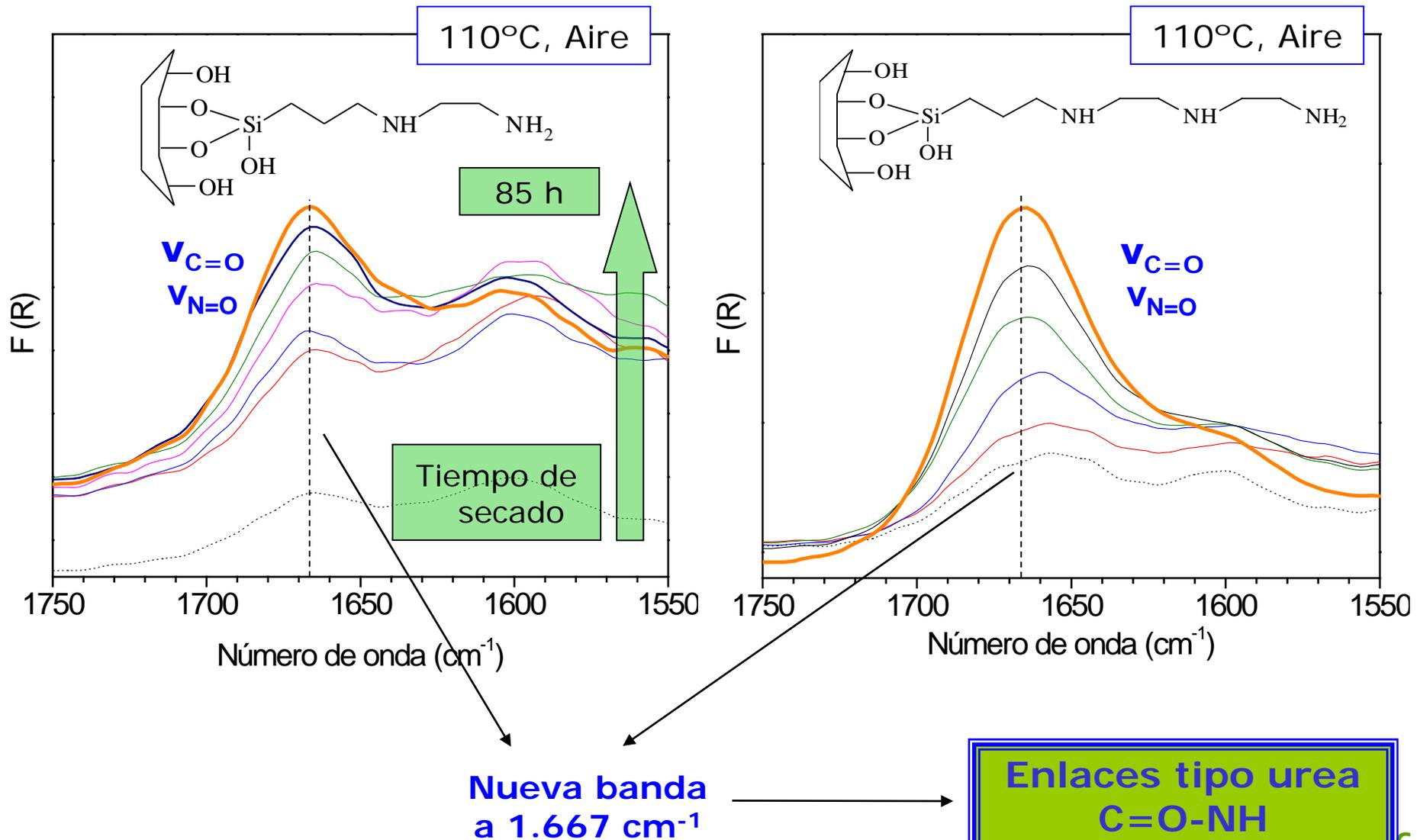
Filtrado/
Lavado

Secado

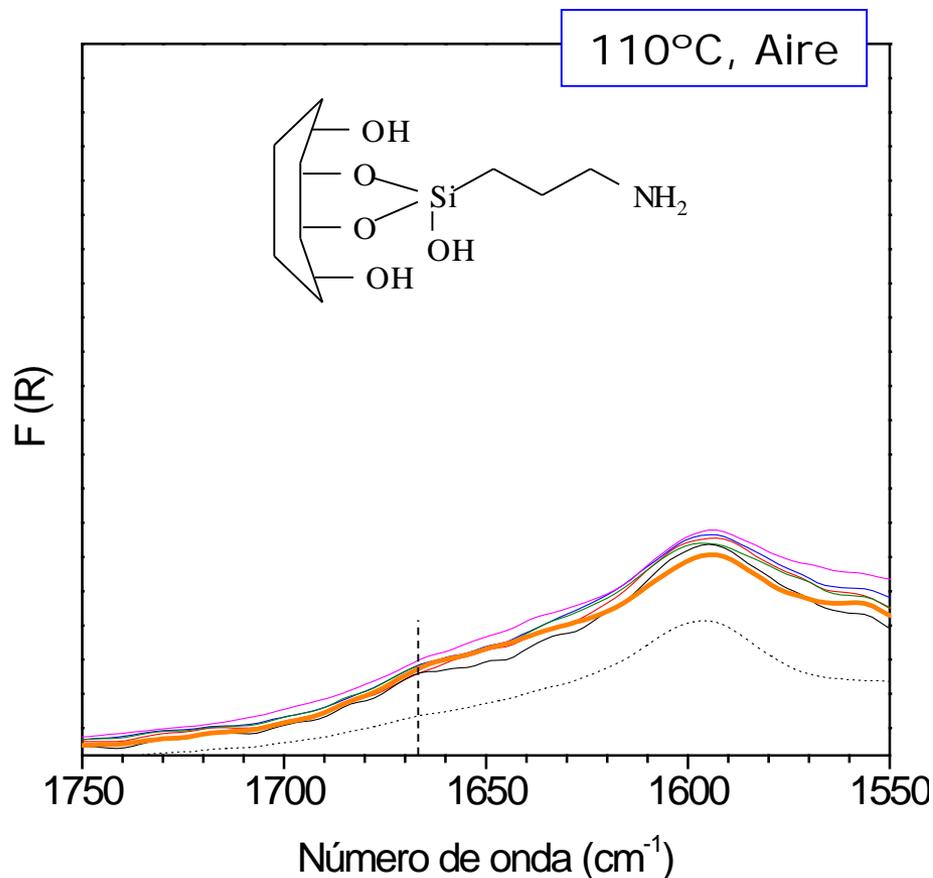
- 20°C, 24h
- 110°C, 24, 48, 72h



Estudio de las Condiciones de Secado

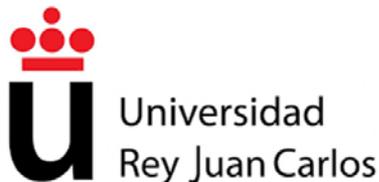


Estudio de las Condiciones de Secado



Los grupos primarios son estables a 110°C en aire.

Equipo CO₂ URJC



Plataforma Tecnológica Española del CO₂

Mejor Tesis en Tecnologías de Captura y Almacenamiento de CO₂ (CCS) 2012-2014.

Universidad Rey Juan Carlos
Premio Extraordinario de Doctorado.

Premios

IChemE

Institution of Chemical Engineers

Institution of Chemical Engineers (IChemE). Medalla Nicklin 2017 a la investigación en ingeniería



European Federation of Chemical Engineering
Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen
Fédération Européenne de Génie Chimique

European Federation of Chemical Engineering (EFCE) Excellence Award. Mejor Tesis en Separación 2010-2013.

Gracias por vuestra atención

www.giqa.es/eloy.sanz