

Almacenamiento de energía renovable y CO₂ en forma de combustibles sostenibles

José María Sánchez Hervás
CIEMAT

División Combustión y Gasificación,
Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible

josemaria.sanchez@ciemat.es

Curso: Tecnologías de captura, almacenamiento y usos del CO₂:
Soluciones para afrontar el cambio climático

URJC, Móstoles, 4 de julio de 2019

ÍNDICE

- *Breve presentación CIEMAT*
- *De Energía Renovable y CO₂ a Combustibles Sostenibles*
- *Actividad del CIEMAT en Conversión de Energía Renovable y CO₂ a Combustibles Sostenibles*
- *Conclusiones*

Breve Presentación CIEMAT

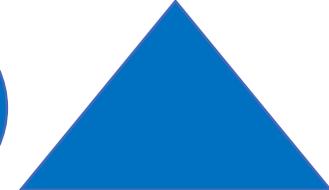
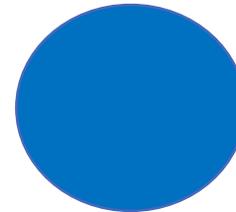
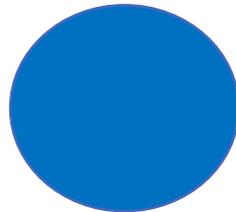


Sede Central: Ciudad Universitaria, Madrid
Centros Territoriales: CEDER, PSA, CISOT, CETA

ESTRUCTURA EN DEPARTAMENTOS



DIVISION/UNIDAD/GRUPO DE INVESTIGACIÓN



División de Combustión & Gasificación



***De Energía Renovable y CO₂ a
Combustibles Sostenibles***

¿Por qué el interés en almacenar energía renovable y reciclar CO₂ en forma de combustibles sostenibles?



Petroleo



Carbón



Gas natural

CONSUMO



EXCESIVO



CAMBIO
CLIMÁTICO

CO₂

¿Por qué el interés en almacenar energía renovable y CO₂ en forma de combustibles sostenibles?

Objetivos   **2020/2030/2050**

↑ **ENERGÍAS RENOVABLES**
↓ **GEI**
↑ **EFICIENCIA ENERGÉTICA**

ENERGÍAS RENOVABLES

↑ **DEPENDENCIA RECURSO 1º** ( , )
↓ **ENERGÍA GENERADA/POTENCIA INSTALADA**
↑ **VARIABILIDAD**

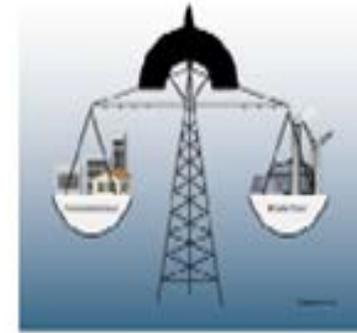
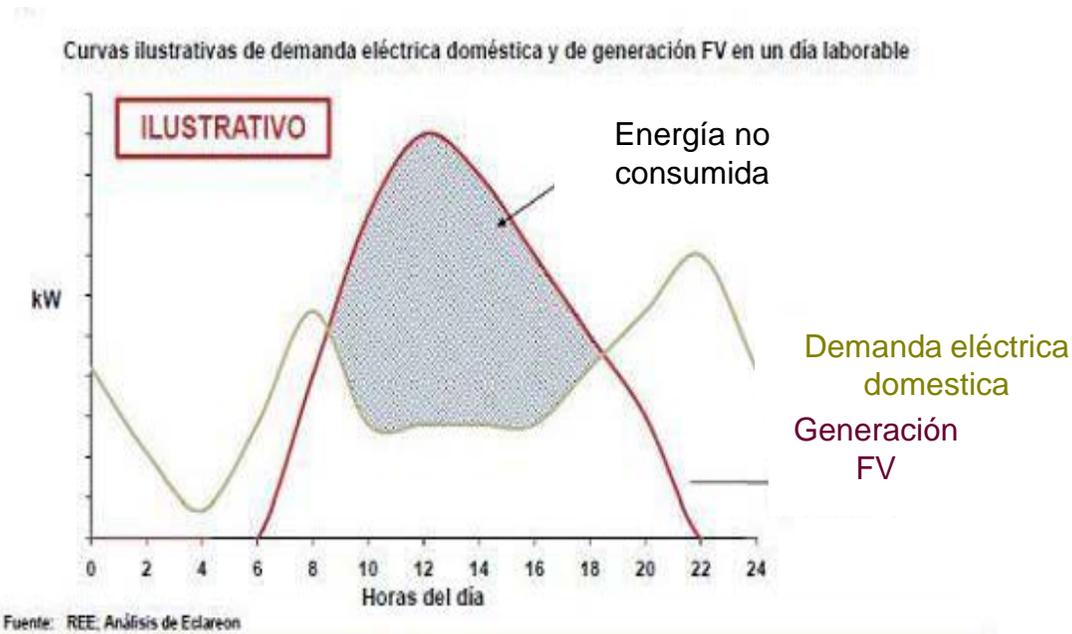
+ Energía sostenible y limpia

↑ **DEMANDA**
↓ **DEPENDENCIA C. FÓSILES**
↓ **IMPACTO MEDIOAMBIENTAL**

¿Por qué el interés en almacenar energía renovable y CO₂ en forma de combustibles sostenibles?

⇒ ↑ Capacidad de almacenamiento

Intermitencia de las energías renovables:

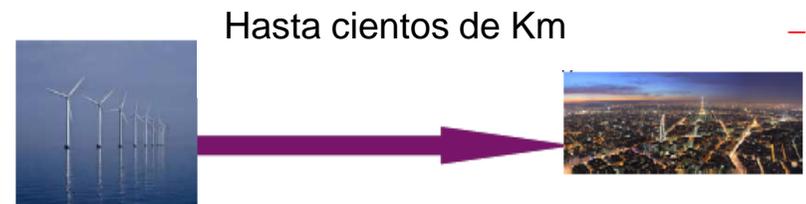


Desajuste producción vs. consumo



Excedente de producción

⇒ Infraestructura de transporte



¿Por qué el interés en almacenar energía renovable y CO₂ en forma de combustibles sostenibles?

Objetivos   2020/2030/2050

↑ ENERGÍAS RENOVABLES
↓ GEI
↑ EFICIENCIA ENERGÉTICA

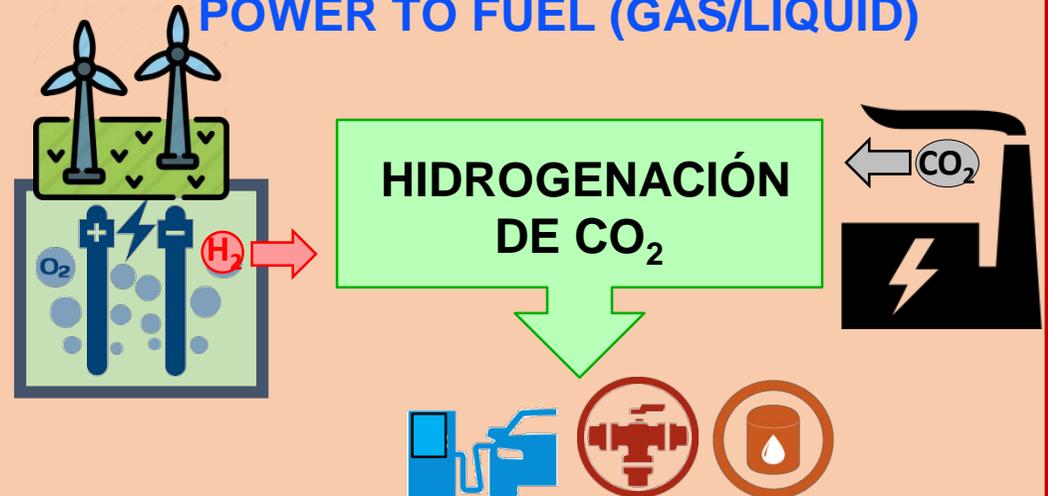
ENERGÍAS RENOVABLES

↑ DEPENDENCIA RECURSO 1º ( , )
↓ ENERGÍA GENERADA/POTENCIA INSTALADA
↑ VARIABILIDAD

+ Energía sostenible y limpia

↑ DEMANDA
↓ DEPENDENCIA C. FÓSILES
↓ IMPACTO MEDIOAMBIENTAL

POWER TO FUEL (GAS/LIQUID)



¿Por qué el interés en almacenar energía renovable y CO₂ en forma de combustibles sostenibles?

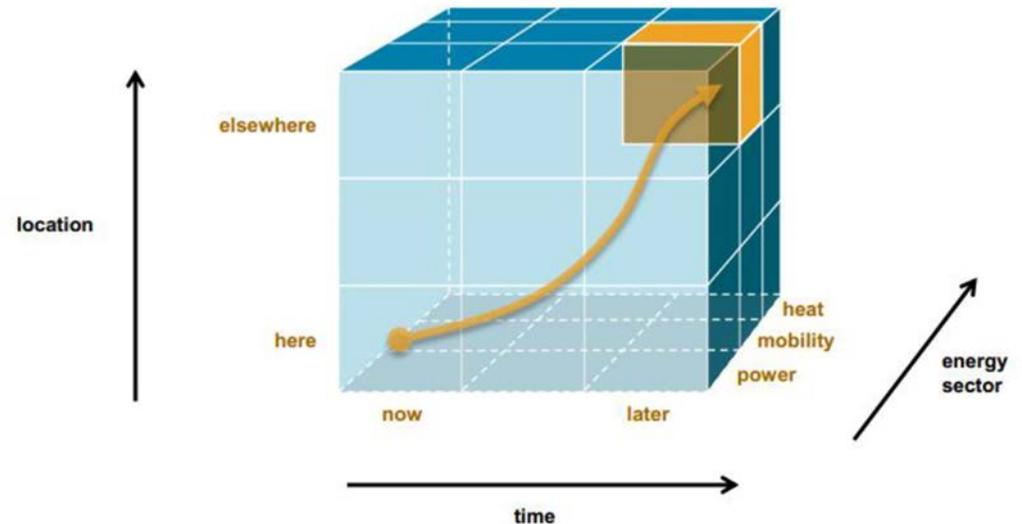
Objetivos   **2020/2030/2050**

- ↑ **ENERGÍAS RENOVABLES**
- ↓ **GEI**
- ↑ **EFICIENCIA ENERGÉTICA**

ENERGÍAS RENOVABLES

- ↑ **DEPENDENCIA RECURSO 1º** ( , )
- ↓ **ENERGÍA GENERADA/POTENCIA INSTALADA**
- ↑ **VARIABILIDAD**

Flexibilidad del Power-to-Fuel

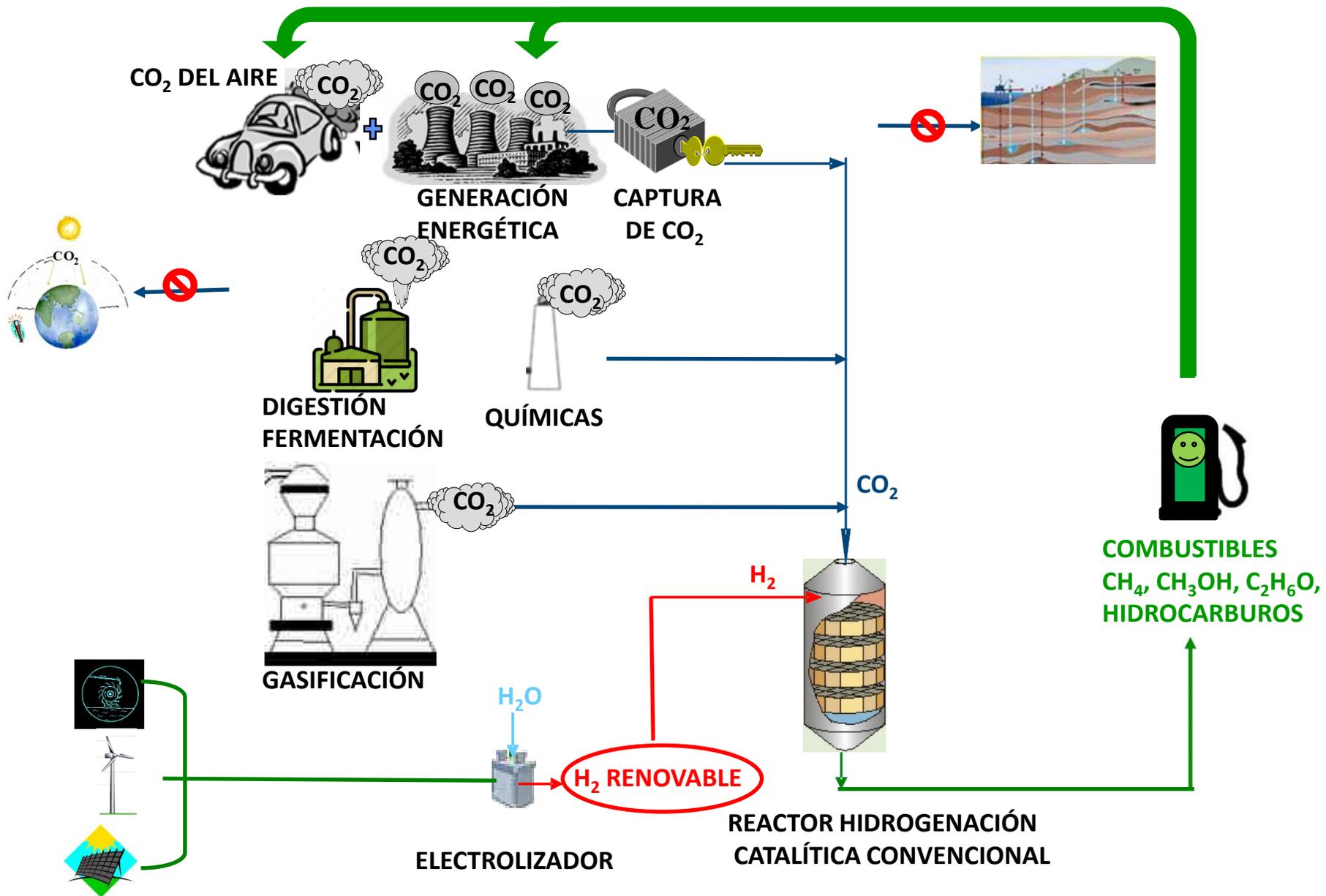


Fuente: ETOGAS 2013

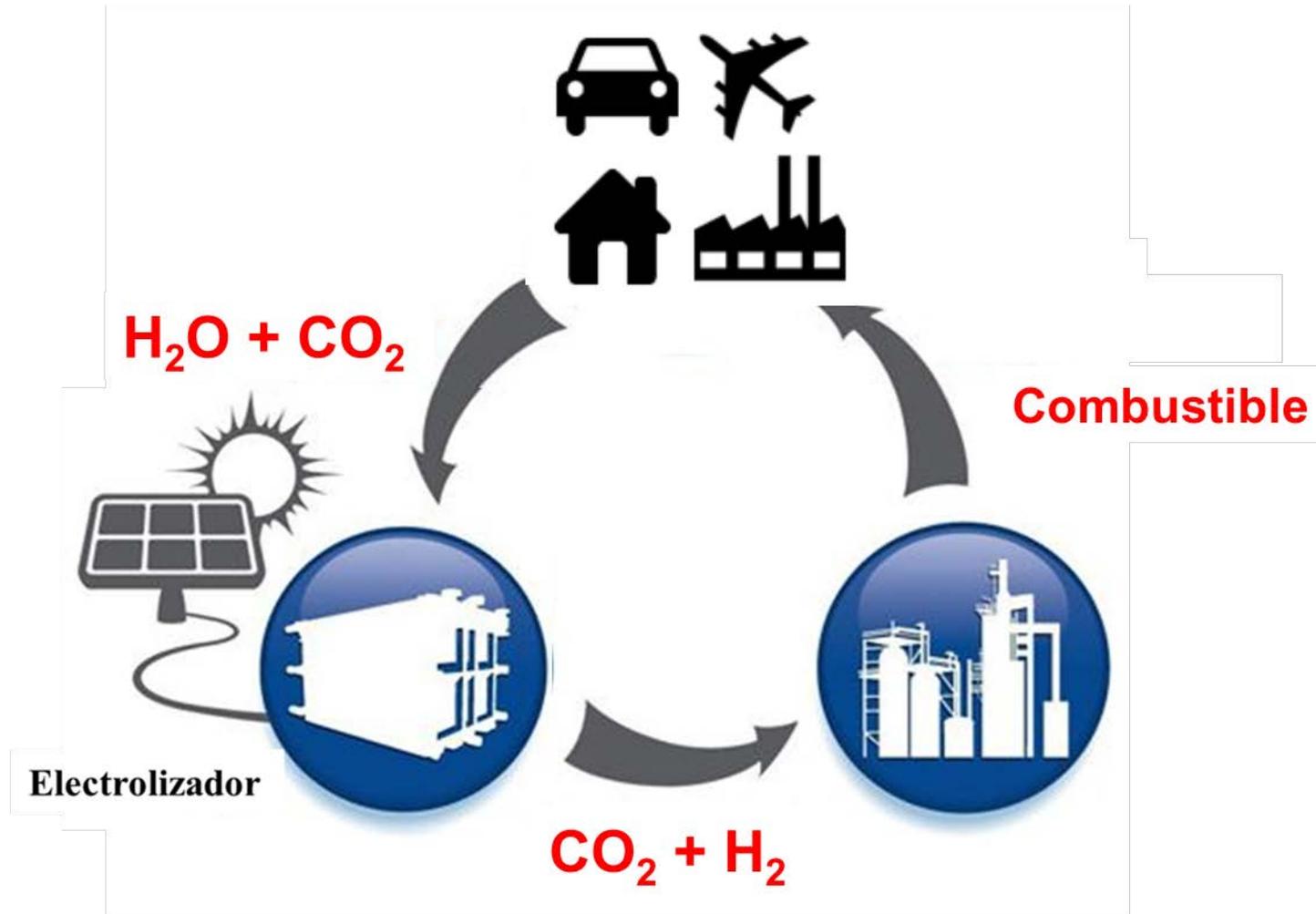
+ Energía sostenible y limpia

- ↑ **DEMANDA**
- ↓ **DEPENDENCIA C. FÓSILES**
- ↓ **IMPACTO MEDIOAMBIENTAL**

Concepto de almacenamiento energético y reciclado de CO₂

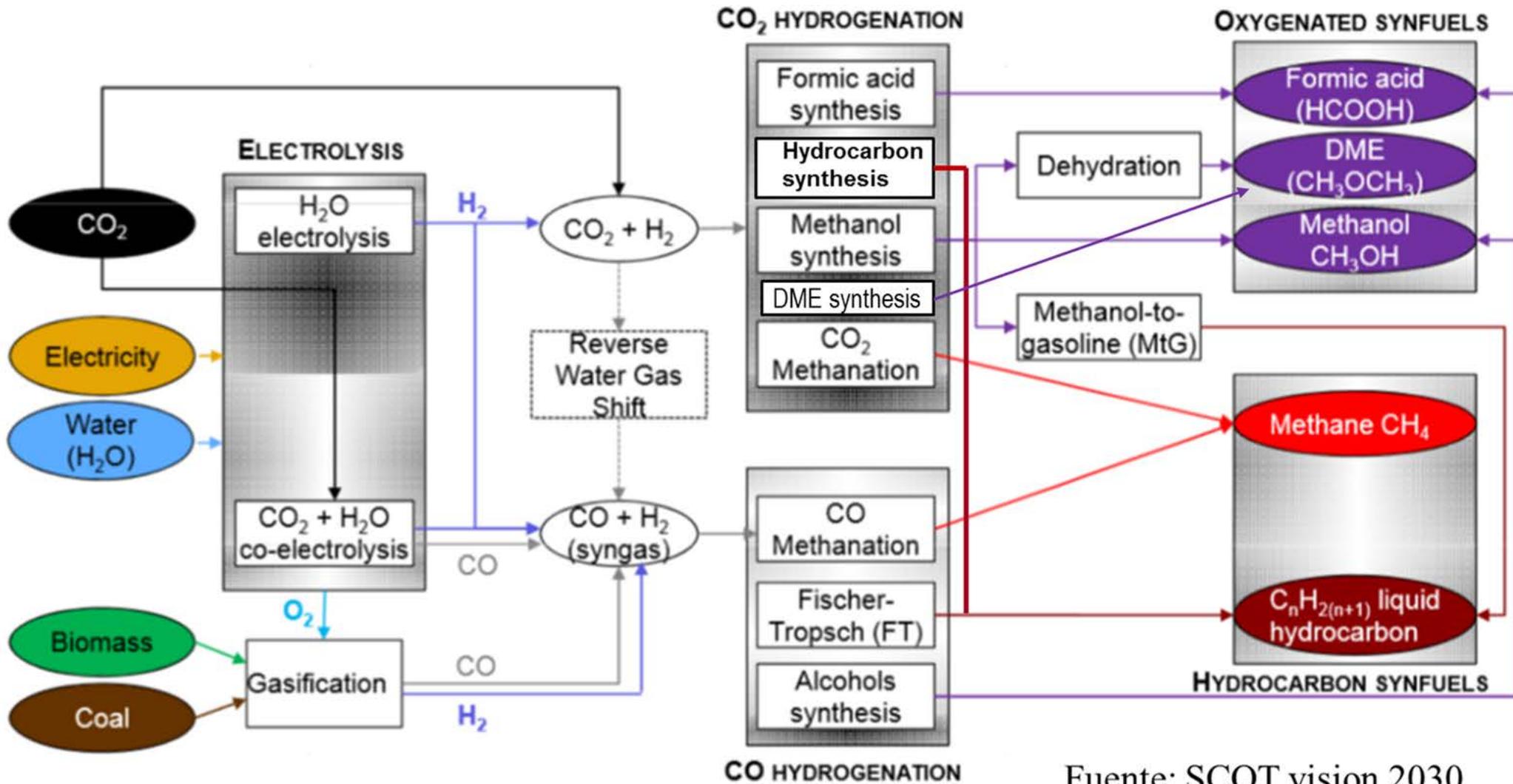


Concepto de almacenamiento energético y reciclado de CO₂



HIDROGENACIÓN DE CO₂ – ESTADO DEL ARTE

Synthetic fuels developed using CO₂

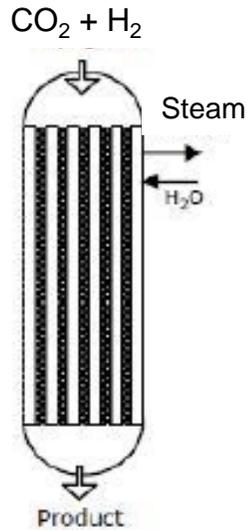


Fuente: SCOT vision 2030

HIDROGENACIÓN DE CO₂– ESTADO DEL ARTE

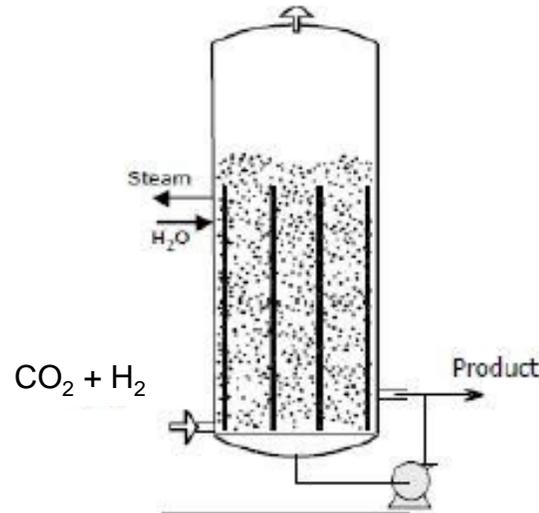
Reacción (ΔH° en <i>kJ/mol</i>)	Catalizadores	Aplicación
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (-165.0)	Ni/ Fe/Co/Ru/Rh/Mo.. sobre MeO_x ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/ \text{ZrO}_2\dots$).	Inyección red gas natural
$\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (-49.4)	Cu/ZnO-Al₂O₃ Cu/ MeO_x ($\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2,\dots$) Pd o Ag sobre ZnO, $\text{ZrO}_2\dots$	Pilas de combustible Mezcla gasolina (5-85 %) Mezcla diésel (< 100 %)
$2 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (-122.2)	Bi-funcionales: Cu/ZnO .. (síntesis CH_3OH) γ - $\text{Al}_2\text{O}_3\dots$ (deshidratación)	Alternativo a LPG Generación energética Alternativo diésel
$2 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{H}_2\text{O}$ (-86.7)	Fe, Rh, Ru y combinación	Mezcla gasolina (10-85 %)
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_x\text{H}_y - (\text{FT-HC}) + \text{H}_2\text{O}$ (<0)	Fe sobre $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/$ $\text{TiO}_2/\text{zeolita}$	Alternativo a gasolina Alternativo a diésel Alternativo a comb. aviación
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$ (-31.4)	Organometálicos	Pilas de combustible

HIDROGENACIÓN DE CO₂– ESTADO DEL ARTE



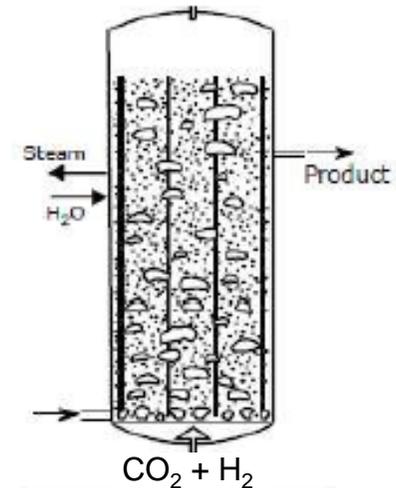
Fixed Bed Reactor

- ▲ Mechanical design
- ▲ Easy Liquid/Solid separation
- ▲ High productivity
- ▼ Heat removal management
- ▼ Mass transfer limitation
- ▼ Catalyst make-up
- ▼ High pressure drop (depending on particle size)



Ebullating Bed Reactor

- ▲ Thermal control
- ▲ Easy Liquid/Solid separation (compared to SBCR)
- ▼ Mass transfer limitation (more efficient compared to FBR)
- ▼ Solid concentration

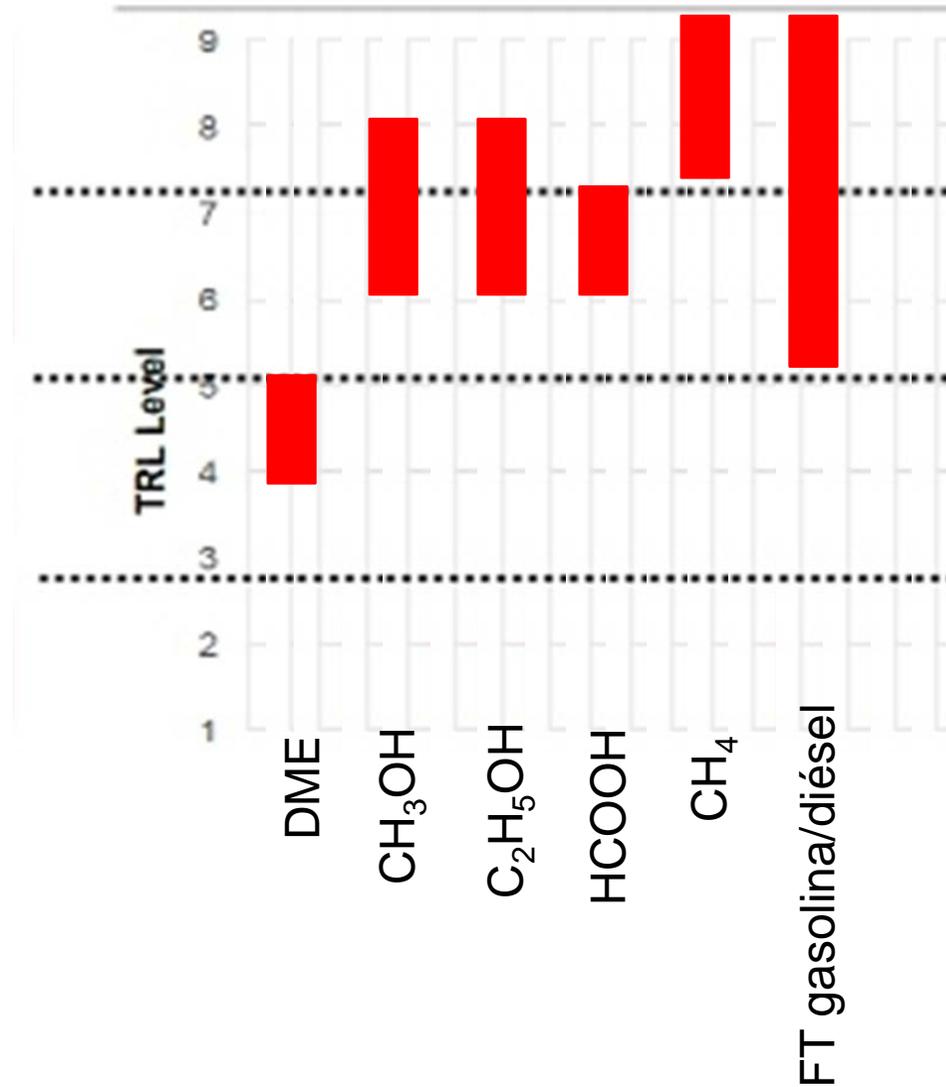


Slurry Bubble Column Reactor

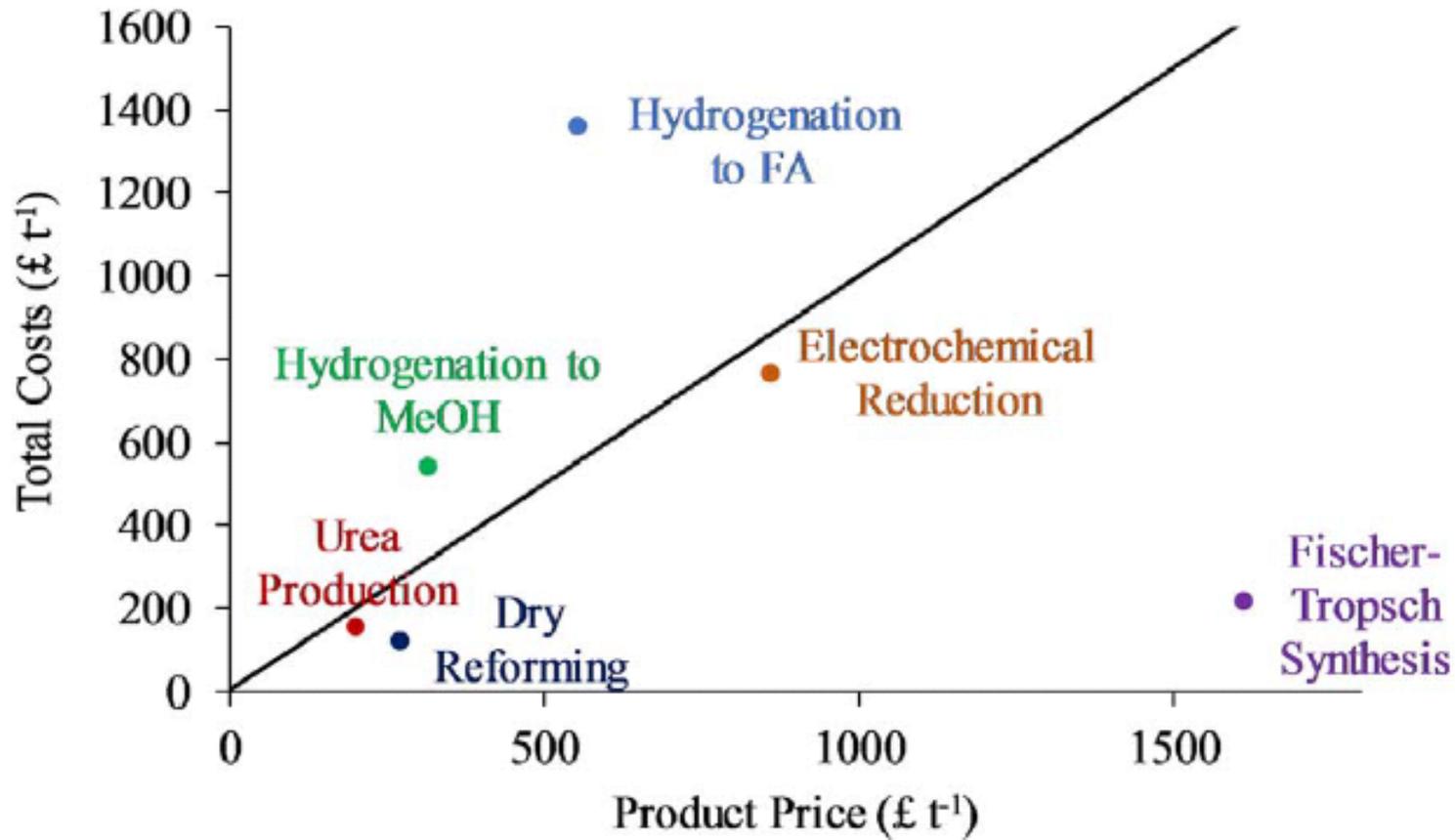
- ▲ Thermal control
- ▲ Low mass transfer limitations
- ▲ Catalyst make-up
- ▲ Low pressure drop
- ▲ Large capacities
- ▼ Mechanical design
- ▼ Liquid/Solid separation

HIDROGENACIÓN DE CO₂– ESTADO DEL ARTE

GRADO DE MADUREZ DE LA TECNOLOGÍA TRL



HIDROGENACIÓN DE CO₂– ESTADO DEL ARTE

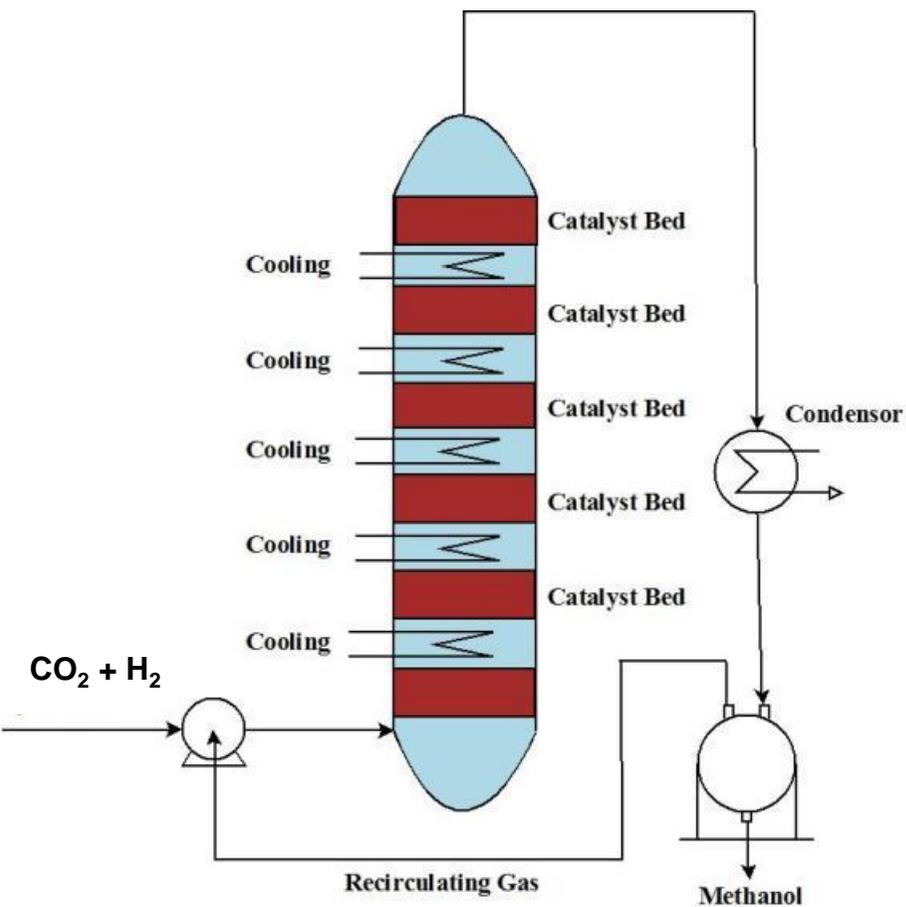


Fuente: S. M. Jarvis & S. Samsatli Renewable and Sustainable Energy Reviews 85 2018 46-68

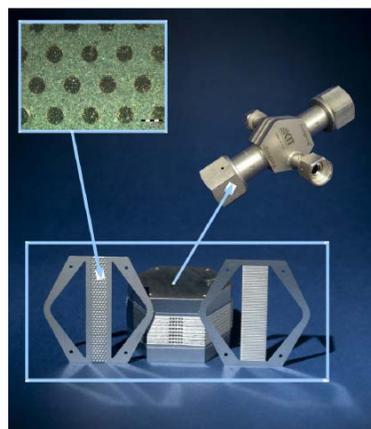
HIDROGENACIÓN DE CO₂ – ESTADO DEL ARTE

Producto	TRL	Operación	CAPEX/OPEX	Precio	Electricidad MWh/t	Utilización tCO ₂ /t
CH ₄ (SNG)	7-9	250-550 °C 1-100 bar H ₂ /CO ₂ = 4	853/6854 £/t	282.2 £/t	15.2	1
CH ₃ OH	6-8	200-300 °C 50-100 bar H ₂ /CO ₂ = 3	19.5/520 £/t	520 £/t	0.4	1.3
DME (directa)	4-5	275-300 °C 30 bar H ₂ /CO ₂ = 3	-	360 £/t	-	1.9
Ácido fórmico	6-7	60 °C 100 bar H ₂ /CO ₂ = 1	58/1301 £/t	554 £/t	4.1	0.95
FT-diésel /gasolinas	5-9	200-350 °C 10-40 bar H ₂ /CO ₂ = 3	134/81 £/t	1612 £/t	6.8	2.6
C ₂ H ₅ OH	6-8	250-350 °C 50-100 bar H ₂ /CO ₂ = 3	-	-	0.4	1.3

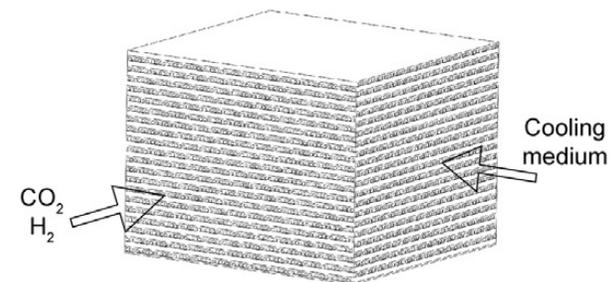
HIDROGENACIÓN DE CO₂ – OPTIMIZACIÓN DISEÑO REACTOR



Recirculación/ enfriamiento intermedio

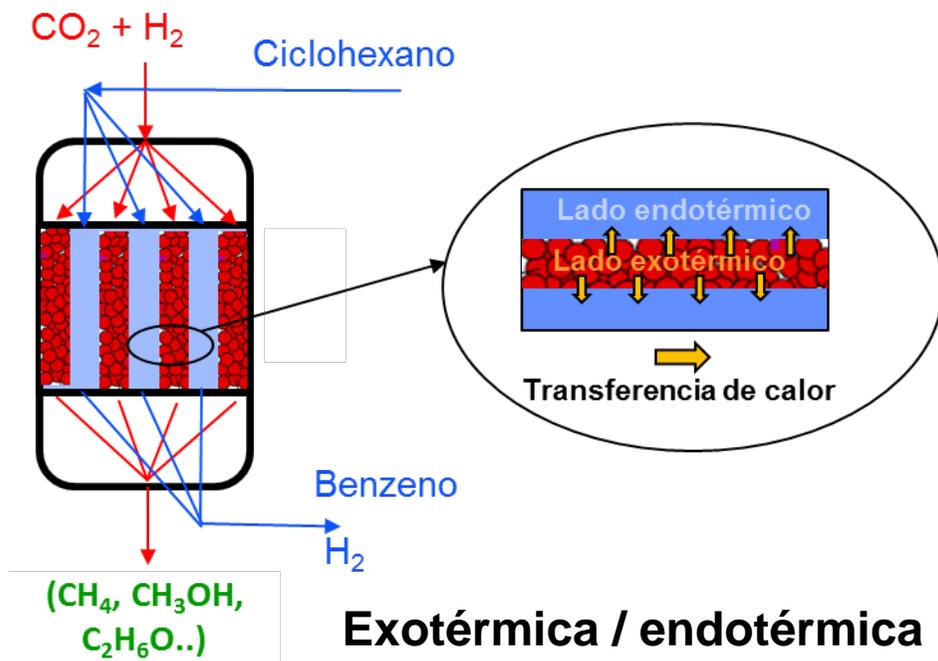


*Source: KIT, http://www.imvt.kit.edu/532_645.php



Source: K. Ghajib et AL., Renewable and Sustainable Energy reviews 81 2018 433-446

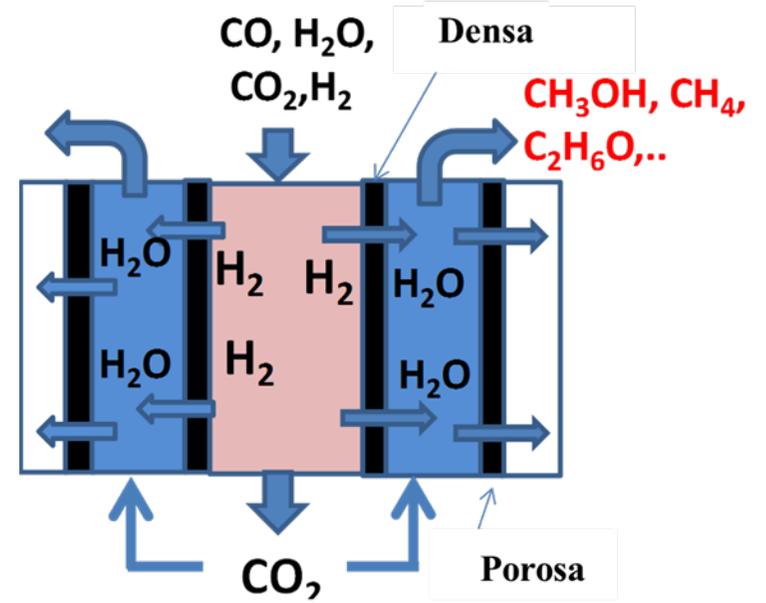
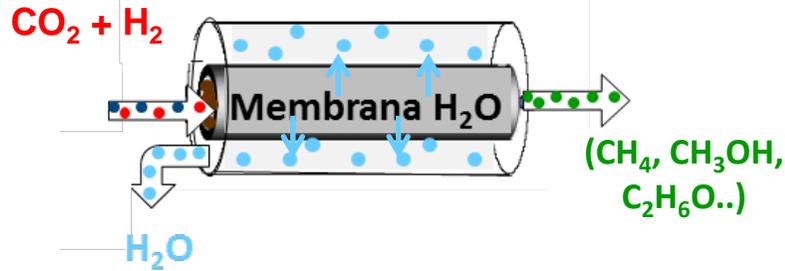
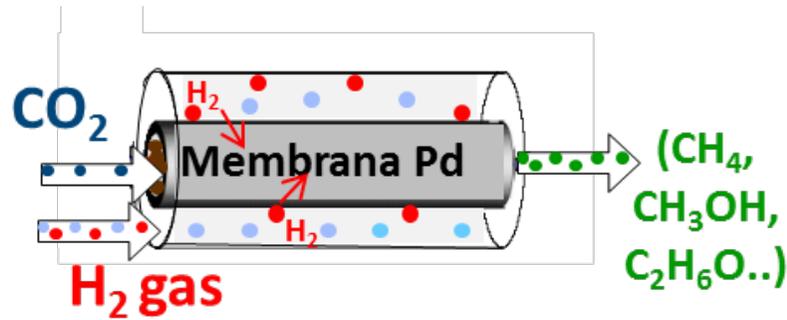
Microcanales



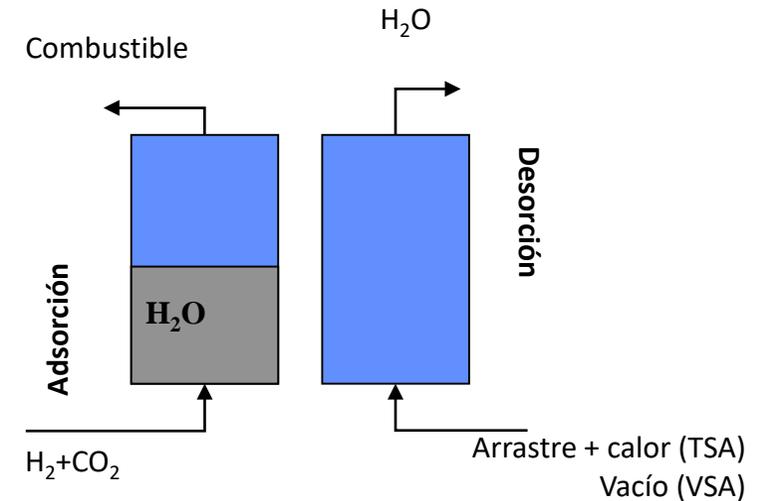
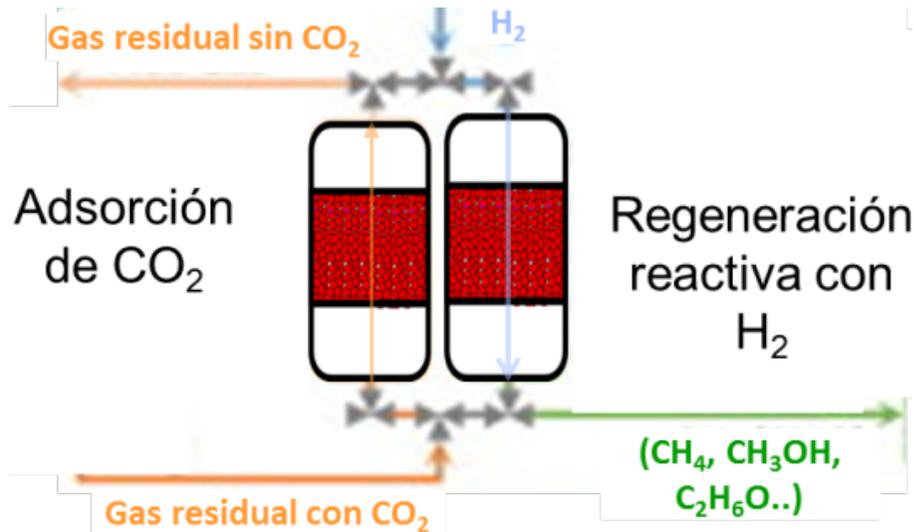
Exotérmica / endotérmica

HIDROGENACIÓN DE CO₂ – INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS

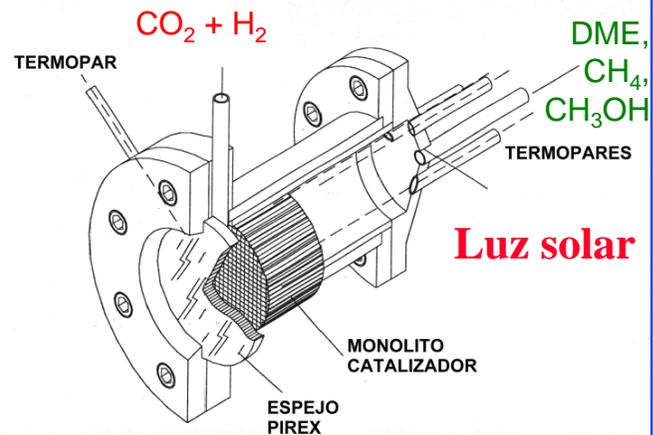
Reacción/separación



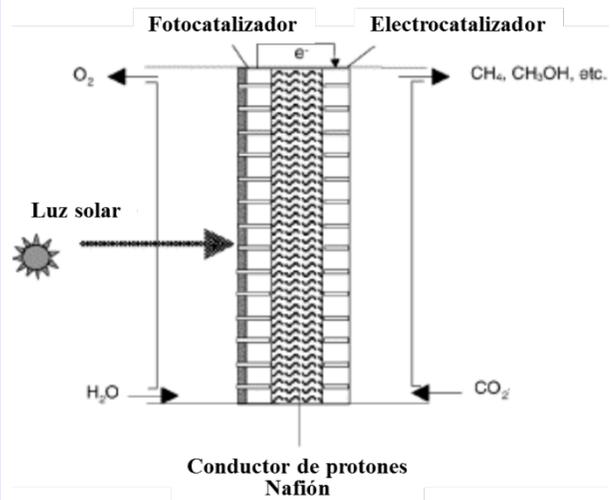
Reacción/Adsorción



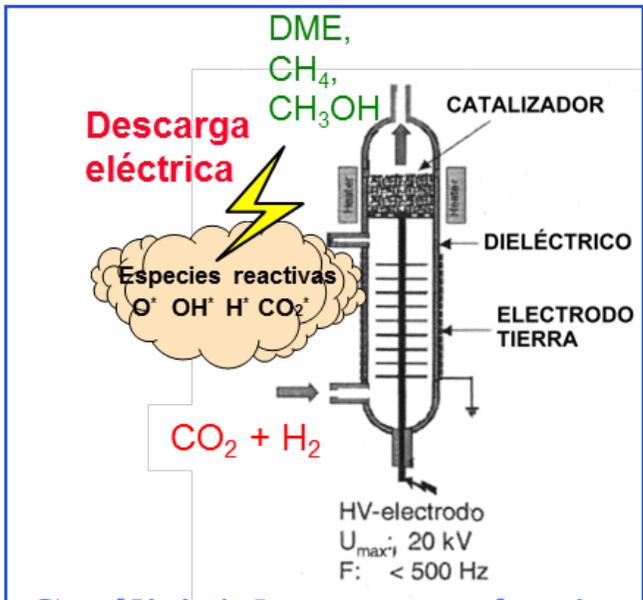
HIDROGENACIÓN DE CO₂ - ACTIVACIÓN SELECTIVA



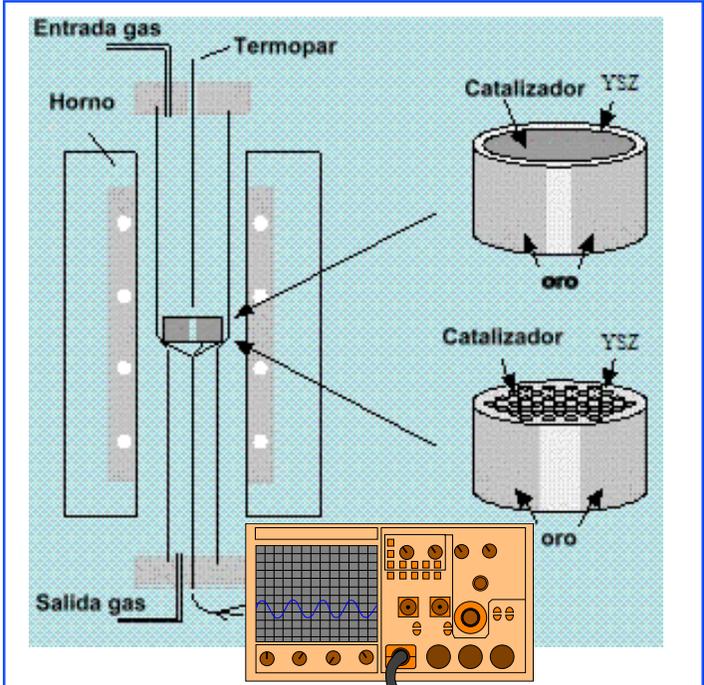
Fotocatálisis



Fotoelectrocátalisis



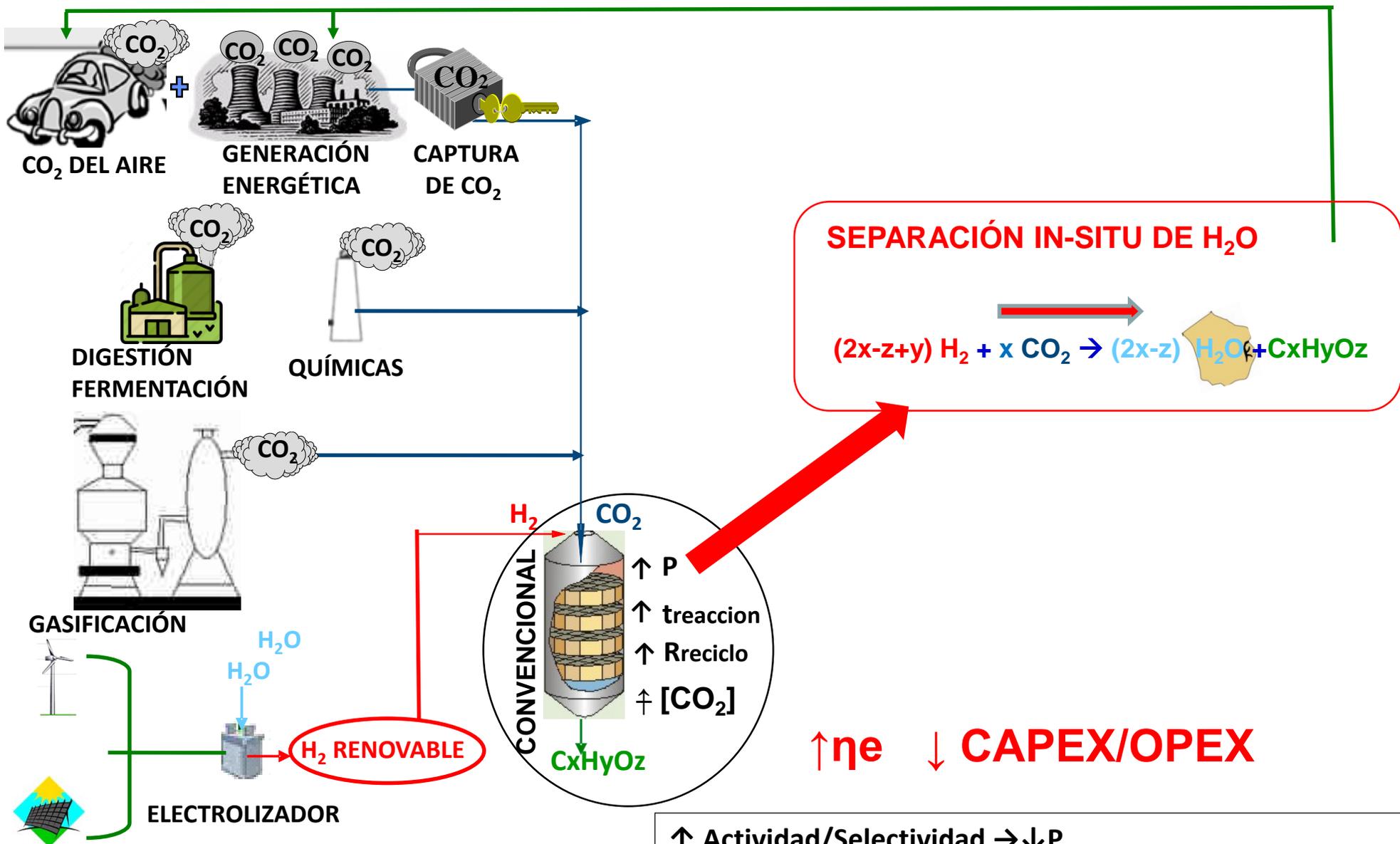
Catálisis/plasma no térmico



Potencial/corriente eléctrica
Electrocátalisis

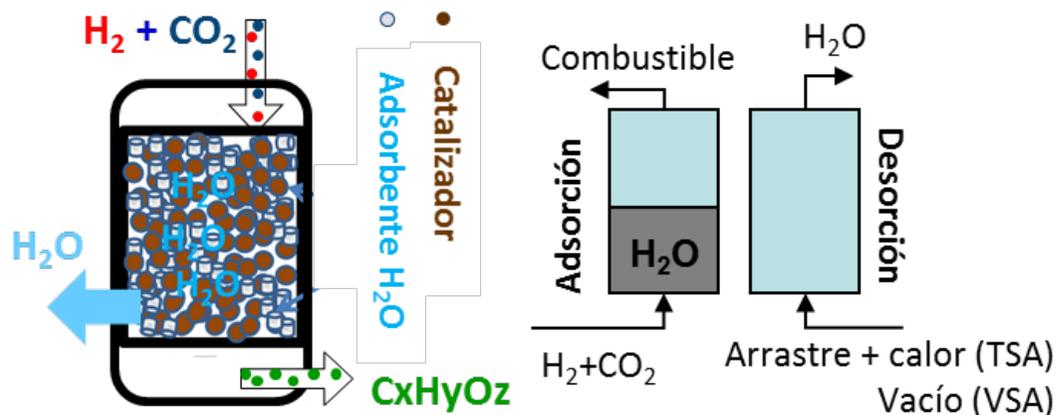
***Actividad del CIEMAT en
Conversión de Energía Renovable
y CO₂ a Combustibles Sostenibles***

HIDROGENACIÓN DE CO₂ – MEJORADA SEPARACIÓN H₂O



↑ Actividad/Selectividad → ↓ P
→ ↓ treacción/Rreciclo/Vreactor
↑ tvida (↓ H₂O inhibición/desactivación) & ↓ purificación

HIDROGENACIÓN DE CO₂– MEJORADA SEPARACIÓN H₂O



Mejorada por adsorción de H₂O

+ *Adsorbente (zeolitas..)* :

↑ Selectividad

Capacidad limitada ⇒ regeneración

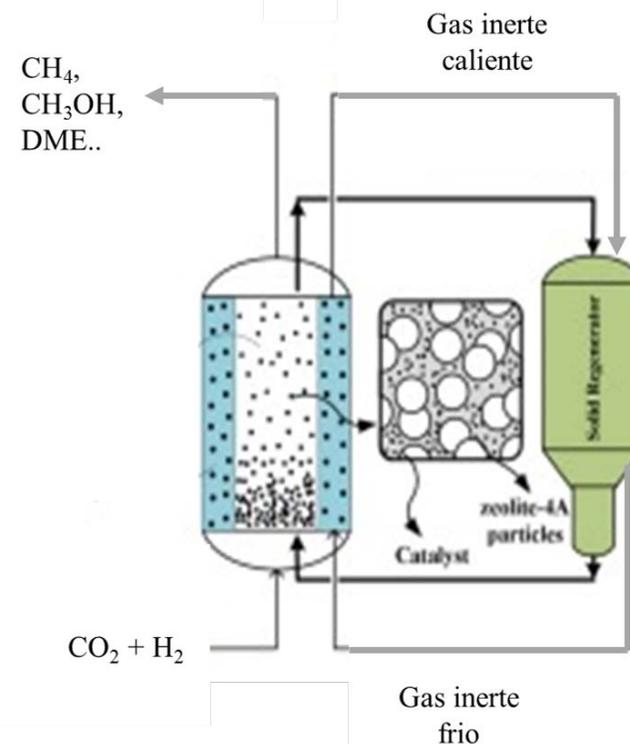
Oportunidades I+D+i:

- Mejora adsorbente & catalizador
- Mejora diseño reactor ↑ η e:

Lecho fluidizado (exotermicidad)

$$\Delta Q_{\text{reacción}} \leftrightarrow \Delta Q_{\text{regeneración}}$$

- Estudio en condiciones realistas a escala piloto



HIDROGENACIÓN DE CO₂– MEJORADA SEPARACIÓN H₂O

Investigación y desarrollo en nuevos conceptos para el uso limpio del carbón y emisiones cero.
(PROYECTO CAC-BON)

Unidad de ensayos de catalizadores y adsorbentes

- ✓ 4500 mlN/min gases
- ✓ Hasta 5 ml/min liquido
- ✓ 650 ° C
- ✓ 25 bar
- ✓ Reactor de lecho fijo tubular

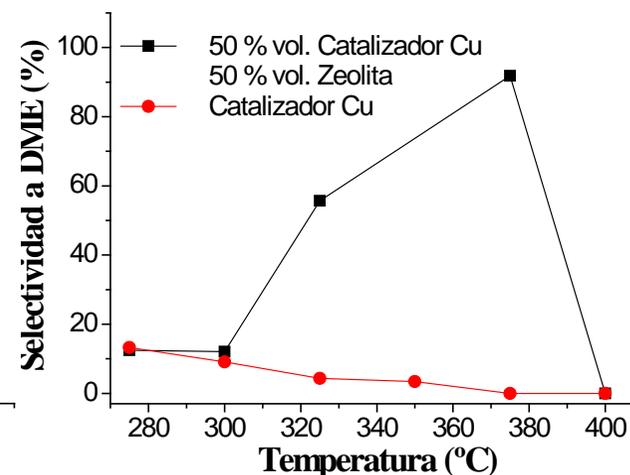
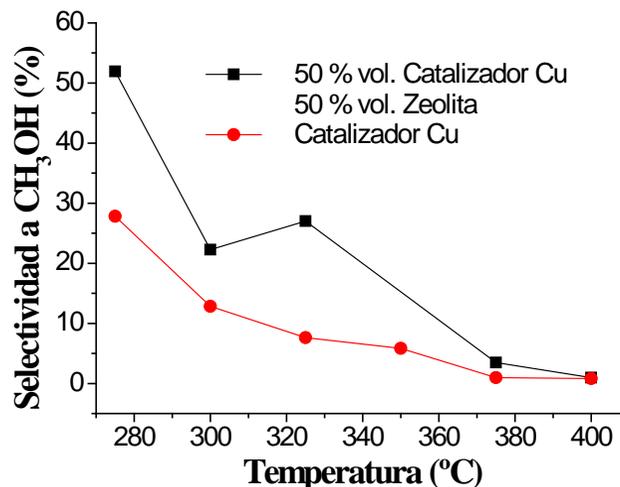
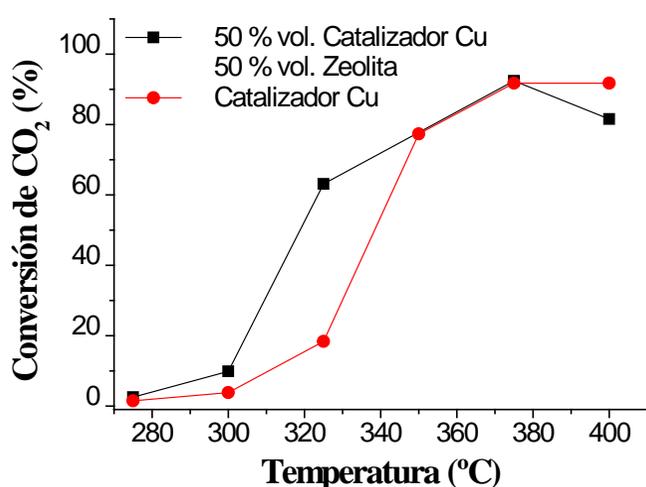


Micro-GC



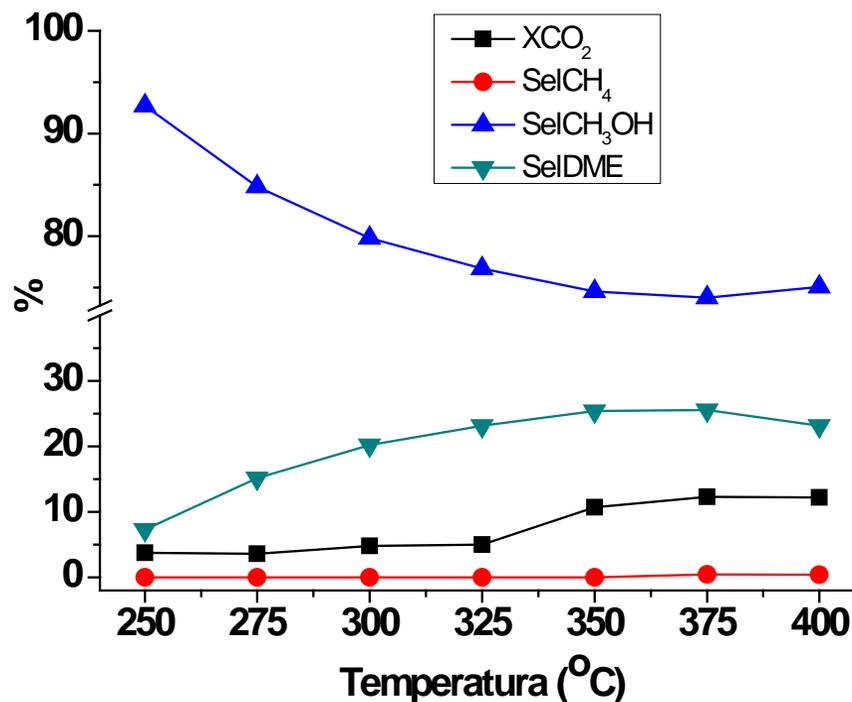
GC-MS

Hidrogenación catalítica de CO₂ convencional vs. mejorada por adsorción de agua:
Selección de catalizador/+adsorbente, GHSV, T, P, H₂/CO₂ (laboratorio)



HIDROGENACIÓN DE CO₂– MEJORADA SEPARACIÓN H₂O

Hydrogenation catalytic of CO₂ improved by adsorption of water with H₂ of electrolyzer



HIDROGENACIÓN DE CO₂– MEJORADA SEPARACIÓN H₂O

Hydrogenación catalítica de CO₂ mejorada por adsorción de agua: Escalado del proceso

Planta piloto de limpieza de gases a alta temperatura y alta presión



- Caudal: 20 Nm³/h
- Temperatura: 700 ° C
- Presión: 25 bar
- Reactor tubular de lecho fijo/fluidizado burbujeante



GC-MS



Micro-GC



GC-FID



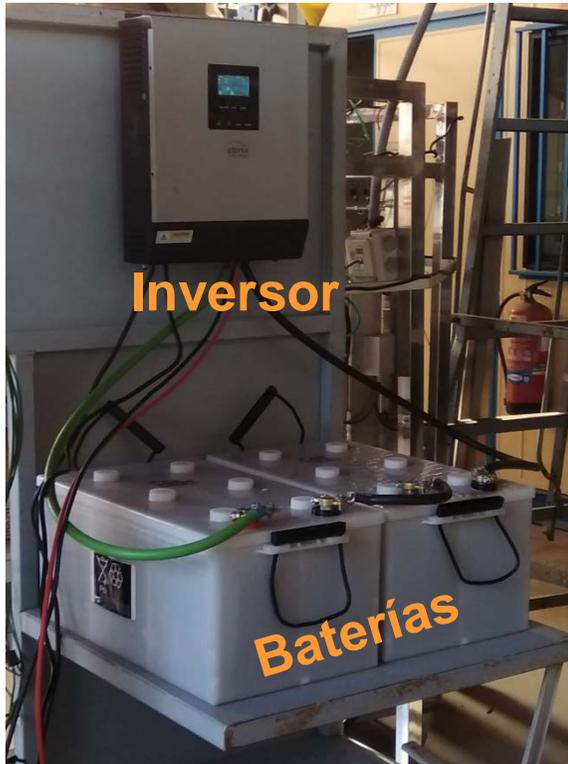
NDIR CO₂/CO



TCD-H₂

HIDROGENACIÓN DE CO₂– MEJORADA SEPARACIÓN H₂O

Hidrogenación catalítica de CO₂ convencional /mejorada adsorción con aporte de H₂ renovable



HIDROGENACIÓN DE CO₂ – MEJORADA SEPARACIÓN H₂O



Mejorada por separación de H₂O

+Membrana (zeolita, sílice amorfa, etc.):

↑ Permeabilidad, selectividad

Oportunidades I+D+i:

- Mejora membranas:

Sin defectos

↓ Costes & ↑ escalabilidad (fabricación)

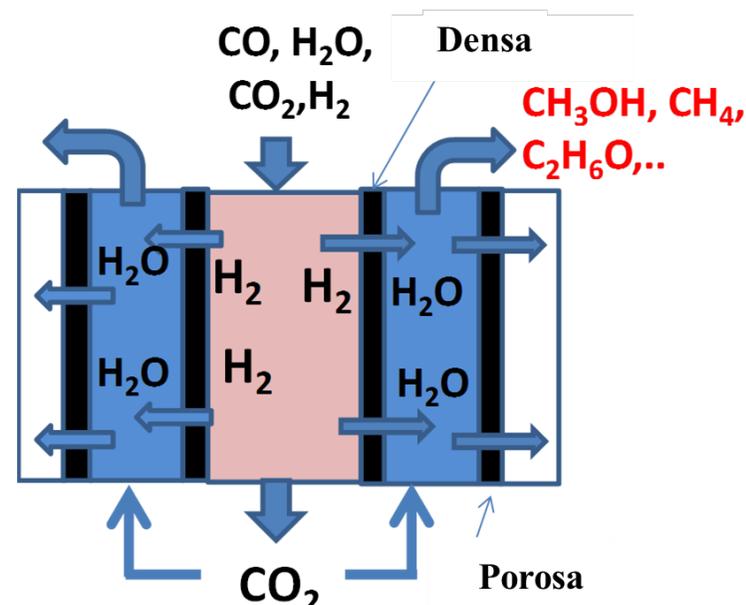
- Mejora diseño reactor ↑ η e:

Lecho fluidizado (exotermicidad)

Membranas multi-tubulares

+ Membrana H₂

- Estudio en condiciones realistas a escala piloto

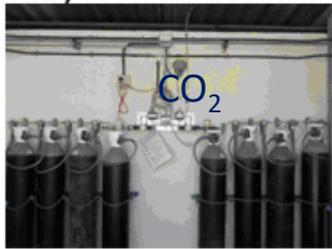


HIDROGENACIÓN DE CO₂– MEJORADA SEPARACIÓN H₂O

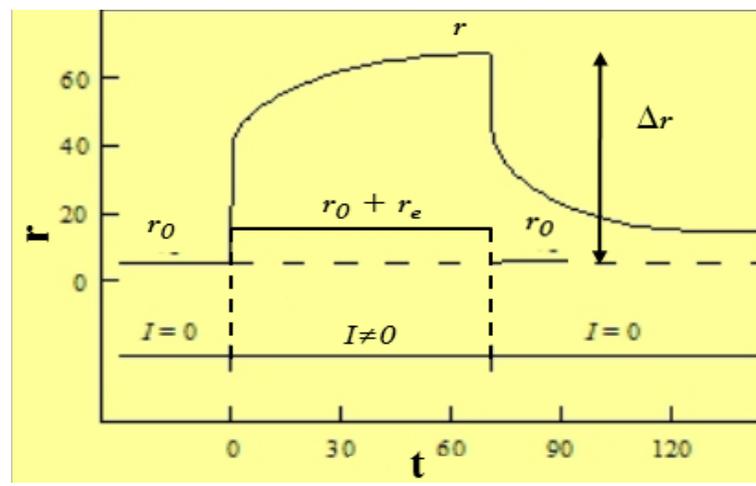
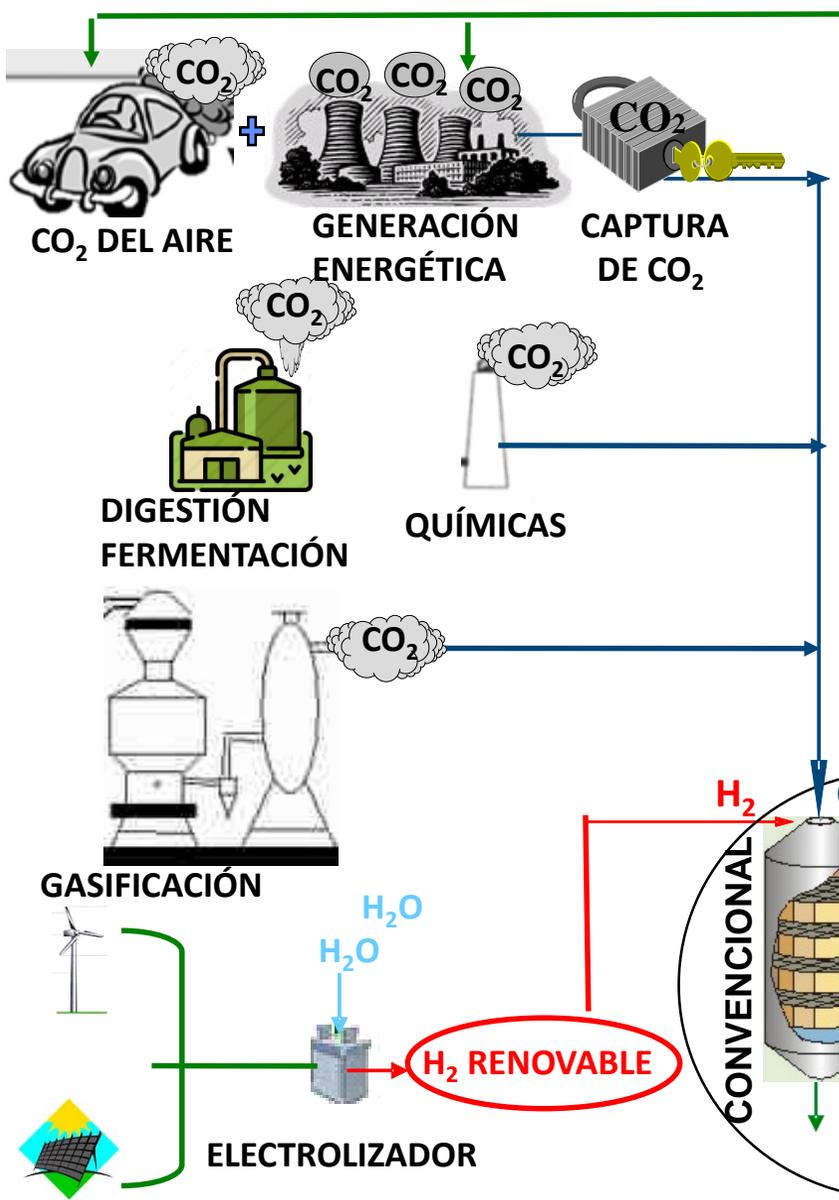
Hidrogenación de CO₂ en reactor catalítico de membrana de separación de H₂O

- ✓ Estudio del proceso utilizando membranas comerciales de separación de H₂O.
- ✓ Membrana separación H₂-membrana de separación de H₂O/-adsorbente H₂O (intensificación de procesos)
- ✓ Estudio en condiciones representativas de su potencial aplicación final

Planta Piloto de separación de gases con membranas



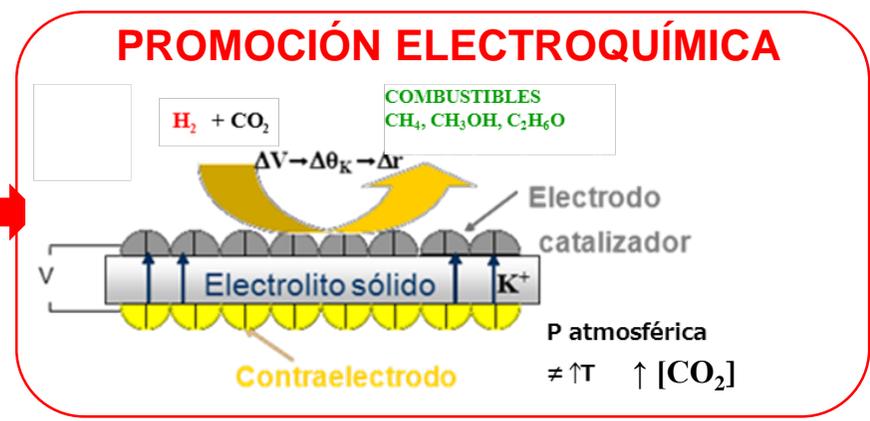
HIDROGENACIÓN DE CO₂ MEJORADA POR VIA ELECTROQUÍMICA



$$r \gg r_0 \quad \Delta r \gg r_e; \quad r_e = I/nF$$

Stoukides & Vayenas, J. Catal. 70 (1981) 137

C_xH_yO_z

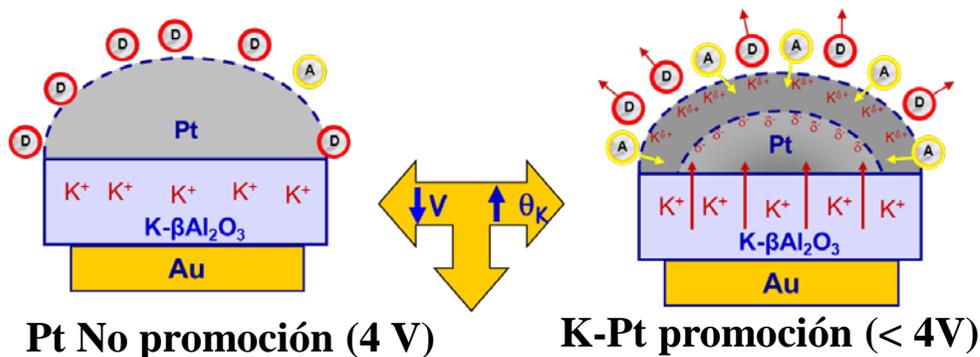


↑ η_e ↓ CAPEX/OPEX

HIDROGENACIÓN DE CO₂ MEJORADA POR VIA ELECTROQUÍMICA

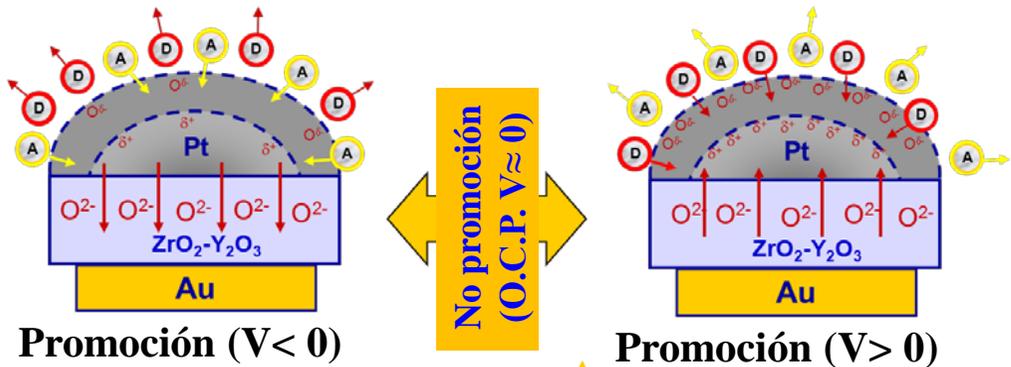
SEMR – Cámara sencilla (PROMOCIÓN ELECTROQUÍMICA)

Hidrogenación CO₂

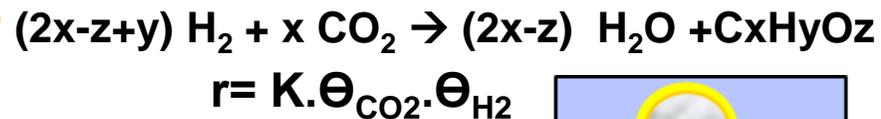


↑ Adsorción aceptor e⁻ (CO₂): CO₂ + e → CO₂^{*-} (a)
 ↓ Adsorción donador e⁻ (H₂): H₂ → 2H⁺(a) + 2 e

ΔV → Modificación quimisorción relativa →



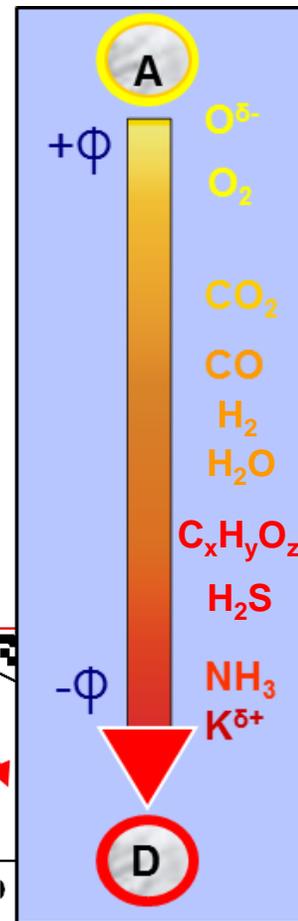
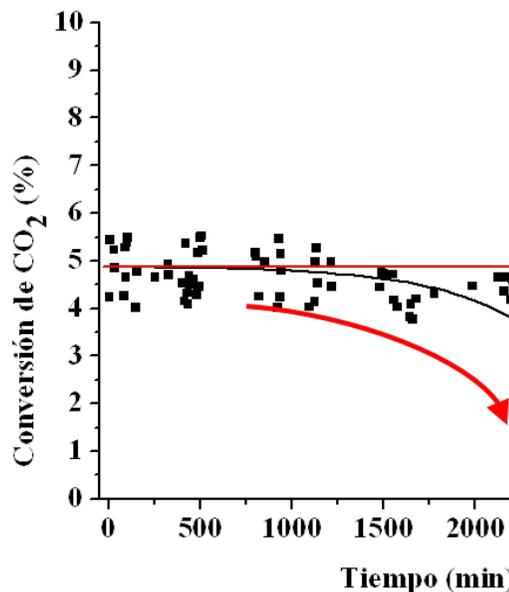
↑ Adsorción aceptor e⁻ (CO₂) ↑ Adsorción donador e⁻ (H₂)



Actividad:

↑ θ_{CO₂} & θ_{H₂}
 ↑ r (↓ P & T) & ↑ η_e

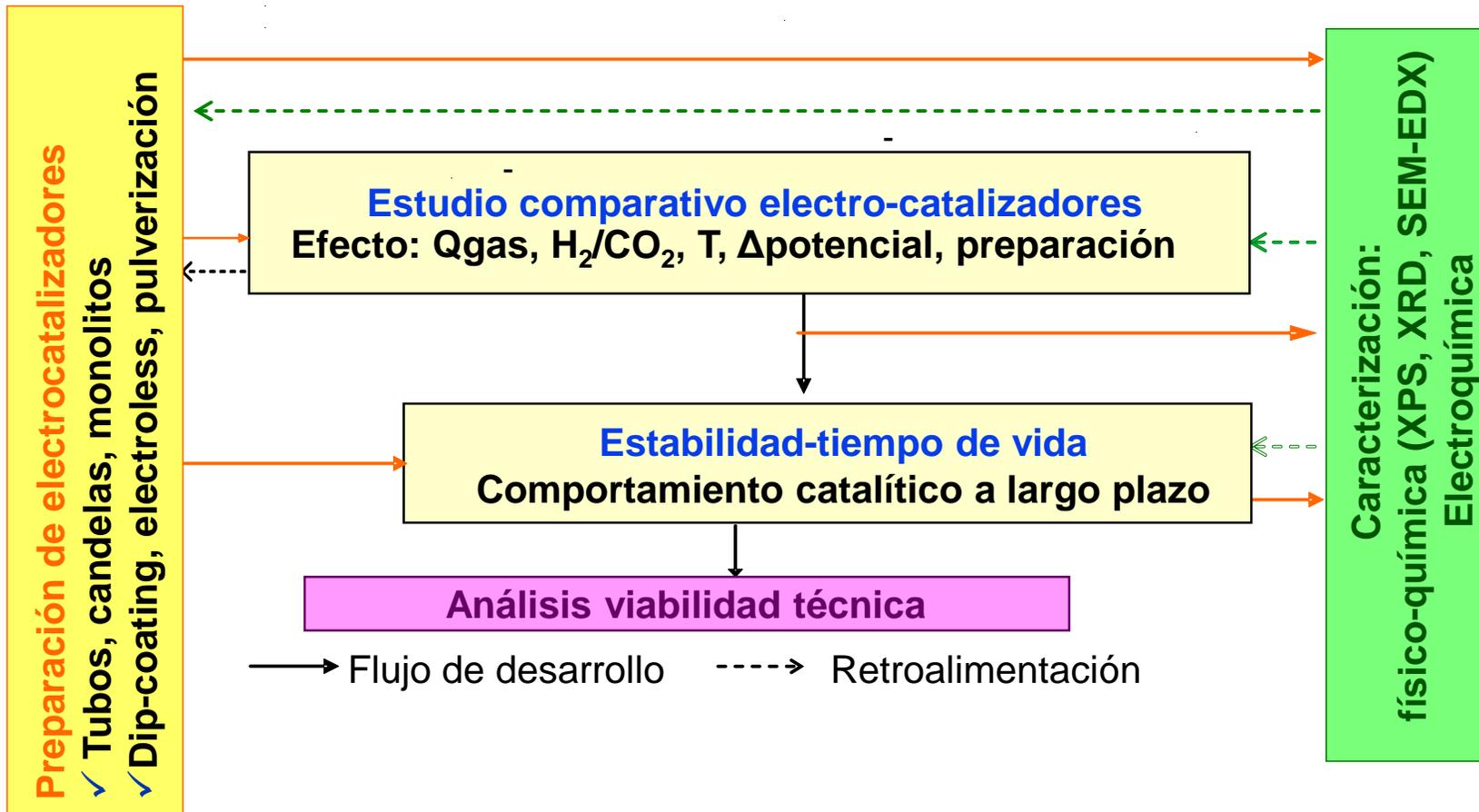
100% Cu/K-βAl₂O₃



HIDROGENACIÓN DE CO₂ MEJORADA POR VIA ELECTROQUÍMICA

SEMR – Cámara sencilla (PROMOCIÓN ELECTROQUÍMICA)

Desarrollo y Estudio de Sistemas de Promoción Electroquímica para la Captura y Valorización de CO₂ en Gases de Combustión (PROYECTO PROMOCAP).



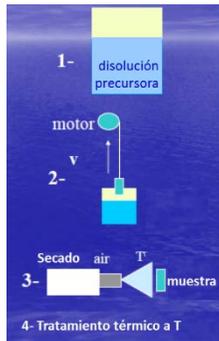
HIDROGENACIÓN DE CO₂ MEJORADA POR VIA ELECTROQUÍMICA

PROYECTO PROMOCAP

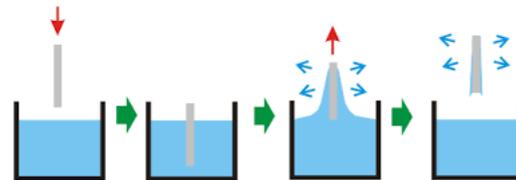
Diseño, preparación & optimización de configuraciones electrolito sólido (Na-/K-βAl₂O₃, YSZ) /electrodo-catalizador (Pt, Pd, Cu, Ni Fe-TiO₂, PtC, PtC-Ru, etc.):

- Fácilmente adaptables a dispositivos existentes (lecho fijo): tubulares, bipolares, de cámara sencilla
- Procedimientos fácilmente escalables de deposición de películas delgadas de mejor conductividad eléctrica y basadas en metales baratos y ampliamente disponibles.

“**Dip coating**”: Metales (Pt, Pd, Fe), óxidos metálicos (TiO₂), cermets (Pt-C, Fe-TiO₂), etc. L<1 m.



PATENTADO



Pt/K-βAl₂O₃



Pt/YSZ



Fe-TiO₂/YSZ

“**Electroless**”: metales (Cu, Pd, Ni..).



PATENTADO



Cu/K-βAl₂O₃



Ni/YSZ

“**Pulverización**”: (Pt/C, Pt/Ru/C..).



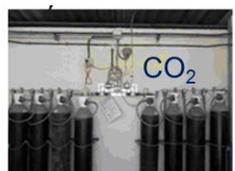
PtRu-C/YSZ

HIDROGENACIÓN DE CO₂ MEJORADA POR VIA ELECTROQUÍMICA

PROYECTO PROMOCAP

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

- ✓ 20 Nm³/h, 900 ° C, presión atmosférica
- ✓ Gases simulados o reales
- ✓ Reactor tubular de lecho fijo de cuarzo y potencióstato/galvanostato
- ✓ Control y adquisición datos a tiempo real
- ✓ Operación en continuo (500 h)
- ✓ Portátil



GC-MS



TCD-H₂



FTIR

NDIR CO₂/CO

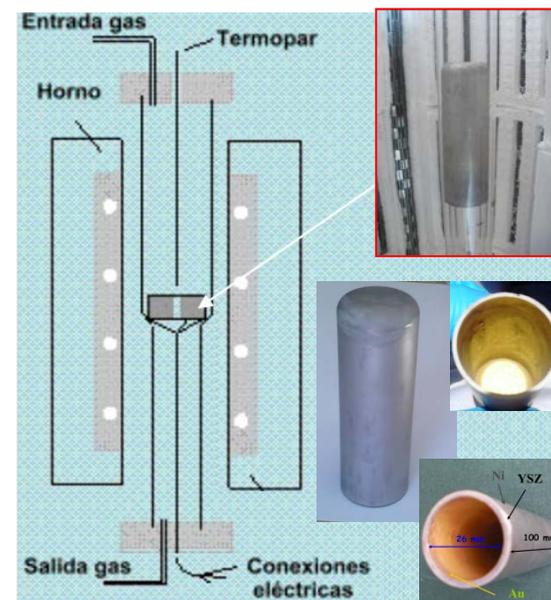


GC-TCD/ECD/FPD/FID

NOx- quemilum.



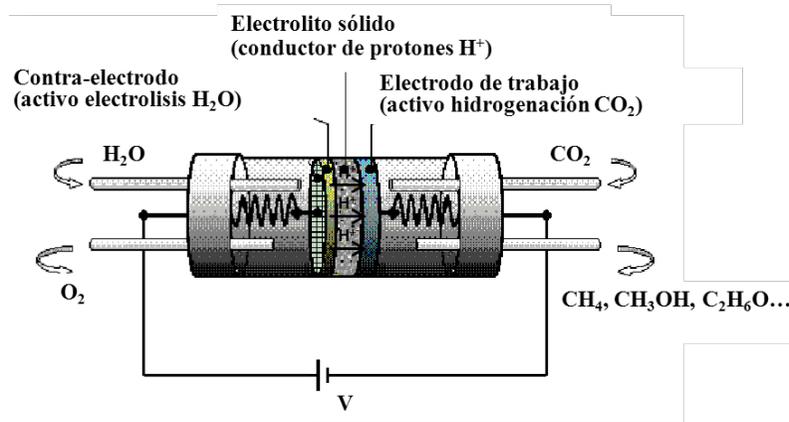
Micro-GC



Fuente: C.G. et al., Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions, 2001

HIDROGENACIÓN DE CO₂ MEJORADA POR VIA ELECTROQUÍMICA

Hidrogenación electro-catalítica de CO₂ con generación in-situ de H₂ (Cámara doble)



Cámara doble:

- Cada electrodo ≠ gas reacción
- Ambos electrodos catalíticamente activos
- Promoción + membrana electro-catalítica
- Electrolitos (H⁺)/(H⁺ & O²⁻)/(H⁺, O²⁻ & e⁻)

✓ ≅ Ventajas electropromoción en ambas cámaras

✓ Compacto → ↓ Vreactor → ↓ CAPEX

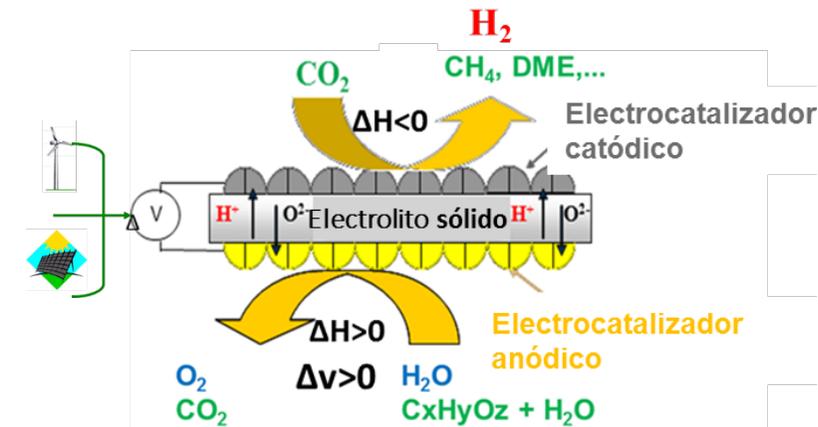
✓ Control térmico:

$$\Delta Q_{\text{ánodo}}(\text{endo.}) \leftrightarrow \Delta Q_{\text{cátodo}}(\text{exo.})$$

✓ H₂ (y O₂) in-situ → ↓ OPEX & ↑ ηe

✓ (H⁺, O²⁻ & e⁻) ⇒ e⁻ ΔT/Δ[H u O] ⇒ “sin cables”

✓ ↑ Renovables (almacenamiento energético)



HIDROGENACIÓN DE CO₂ MEJORADA POR VIA ELECTROQUÍMICA

Hydrogenation electro-catalytic of CO₂ with in-situ generation of H₂ (Double chamber)

Development of configurations of double chamber electro-catalyzers for both reactions

Study in Pilot Plant of gas treatment at high temperature and atmospheric pressure

(electroless & dip-coating)



Celdas soportadas en electrodo



Nuevo reactor de doble cámara

HIDROGENACIÓN DE CO₂ MEJORADA POR VIA ELECTROQUÍMICA

Hidrogenación electro-catalítica de CO₂ con generación in-situ de H₂ (Cámara doble)

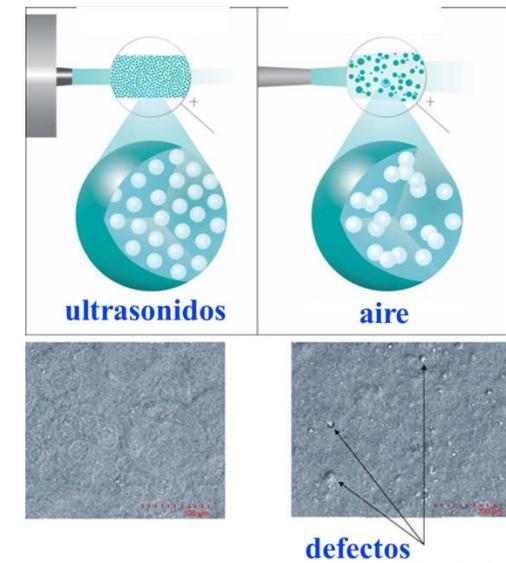
INICIANDO DESARROLLO

Desarrollo de configuraciones de doble cámara de electro-catalizadores para ambas reacciones → Nuevos métodos de deposición de películas de electrocatalizador

Pulverización ultrasónica: ↓ dp → ↑ Actividad
↓ defectos/aglomeraciones



Celdas soportadas
en electrodo



Conclusiones

CONCLUSIONES

✓ La tecnología de “Power to Fuel” (P2F) permite:

- Almacenar excedente de energía renovables \Rightarrow \uparrow penetración energías renovables.
- Disminución de la dependencia energética de las reservas fósiles.
- Asegurar el suministro de energía en el futuro.
- CO₂ de GEI a fuente de C renovable y medioambientalmente neutra para producción de combustibles.
- Uso más sostenible de recursos energéticos.
- Reciclado de CO₂ a ciclos energéticos \Rightarrow sistema energético neutro en CO₂
- Reducción neta de emisiones de GEI (CO₂)
- Evitar las dificultades, costes y riesgos del almacenamiento geológico.
- Generar un valor económico

✓ Oportunidades de investigación:

- Mejora de actividad, selectividad, estabilidad y durabilidad de catalizadores.
- Optimización diseño reactor.
- Aumento de la eficiencia energética y disminución del coste del proceso:
 - Por separación in-situ del agua generada en la reacción
 - Por activación selectiva del catalizador (foto/foto-electro/electro-catalisis, ...)

¡Gracias por su atención!

¿Preguntas?

José María Sánchez Hervás
CIEMAT

División Combustión y Gasificación,
Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible
josemaria.sanchez@ciemat.es



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE CIENCIA, INNOVACIÓN
Y UNIVERSIDADES

Ciemat
Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas