

Modelado y simulación de la captura selectiva de dióxido de carbono empleando absorbentes sólidos

Rodríguez, M. Laura^{1*}, Borio, Daniel²

¹ Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-UNSL/CONICET), Almirante Brown 1450, 5700 San Luis, Argentina.

² Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI-UNS/CONICET) Camino La Carrindanga km. 7, 8000, Bahía Blanca, Argentina. *E-mail: mlrodri@unsl.edu.ar

Palabras Claves: captura, dióxido de carbono, absorbentes sólidos, modelado, simulación

Resumen

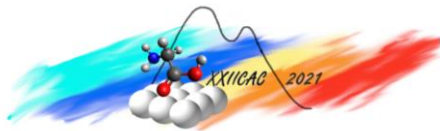
En la presente contribución se analiza el proceso de captura reactiva de CO₂ mediante un absorbente sólido (ortosilicato de litio) instalado en una columna de lecho fijo. Para simular el comportamiento de la columna se emplea un modelo unidimensional, isotérmico, en estado no estacionario, acoplado en la partícula con un modelo del núcleo decreciente que representa la reacción gas-sólido en condiciones de control difusional. Se analiza el efecto de algunas variables operativas de interés sobre la velocidad de desplazamiento del frente de reacción y la capacidad de la columna para retener el CO₂ alimentado.

Los resultados indican que el aumento de la presión favorece al proceso de captura (menores niveles de CO₂ en la corriente de salida) y además permite aumentar el tiempo de operación de la columna. Las mayores presiones de operación de la etapa de absorción pueden a su vez resultar beneficiosas para el proceso de regeneración del sólido (desorción), considerando para ello la despresurización del lecho. La temperatura de operación deberá seleccionarse en un valor intermedio, a partir de la consideración simultánea de los aspectos cinéticos y de equilibrio termodinámico.

Abstract

In this contribution, the CO₂ capture process in a fixed-bed column packed with spherical particles of a solid absorbent (lithium orthosilicate) is analyzed. To simulate the column behavior, a one-dimensional, isothermal, non-steady state model is used, coupled in the particle with the unreacted shrinking core model to represent the gas-solid reaction. The effect of the main operating conditions on the rate of displacement of the reaction front and the CO₂ absorption capacity is analyzed.

The results indicate that an increase in pressure favors the CO₂ capture process, leading to lower outlet CO₂ concentrations and higher operation times. The higher operating pressures of the absorption stage can in turn be favorable for the regeneration stage (desorption), considering for this the depressurization of the bed. The operating temperature must be selected in an intermediate value, from the simultaneous consideration of kinetic and thermodynamic aspects.



Introducción

El crecimiento poblacional, el aumento del consumo energético global y un modelo de generación basado en el uso mayoritario de combustibles fósiles han provocado un aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero. Según el Informe del Panel Intergubernamental para el Cambio Climático de Naciones Unidas (IPCC), la Captura y Almacenamiento de CO₂ (CAC) aportará entre el 15 y el 55% al esfuerzo mundial de mitigación acumulativo hasta el año 2100. Por lo tanto, se presenta como una tecnología de transición que puede contribuir a mitigar el cambio climático [1]. La aplicación de las técnicas de CAC es especialmente interesante para grandes fuentes estacionarias de CO₂, como centrales térmicas, cementeras y refinerías, así como las industrias del hierro y el acero o la petroquímica [2].

La generación eléctrica en Argentina es fuertemente dependiente de las centrales térmicas, que en 2019 aportaron el 63% de la energía nacional [3]. Por su parte, las centrales térmicas de ciclo combinado (CTCC) son una alternativa superadora a la tecnología convencional. En las CTCC la energía térmica del gas natural se transforma en electricidad mediante el uso de dos ciclos termodinámicos consecutivos: el de una turbina de gas (ciclo de Brayton) y el de una turbina de vapor (ciclo de Rankine) [4]. En 2019 las CTCC participaron del 45 % de la energía eléctrica generada por las centrales térmicas del país [3].

La captura de CO₂ post-combustión resulta promisoría en el tratamiento de los gases de escape (*off-gas*) de dichas centrales debido a su relativa facilidad de integración a las mismas, incluso en las ya construidas [5]. Los sistemas de captura de CO₂ en procesos de postcombustión se basan fundamentalmente en ciclos de absorción/desorción química. Las tecnologías más ampliamente investigadas corresponden a la absorción con solventes líquidos (especialmente a base de aminas), absorbentes sólidos, membranas, entre otros [6]. Los procesos basados en absorbentes sólidos constituyen una tecnología de separación eficiente para la captura de CO₂, especialmente para aplicaciones de alta temperatura [7,8] como son las CTCC. Su principal ventaja es que pueden capturar CO₂ a altas temperaturas de trabajo (> 400 °C) sin necesidad de enfriar los gases de combustión. Esto ayuda potencialmente a ahorrar energía y mejorar la eficiencia de la planta, especialmente cuando se utiliza como fuente de calor la corriente de CO₂ extraído a alta temperatura. En los últimos años, la utilización de absorbentes de óxidos de litio como aceptores de CO₂ de alta temperatura (450-700 °C) ha sido ampliamente estudiado [9]. Particularmente, el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄) se considera un material prometedor para aplicaciones de captura a alta temperatura, debido a su buena capacidad de captura de CO₂ (hasta 36,7% en peso) y menor temperatura de regeneración (< 750 °C), además de su elevada estabilidad cíclica y térmica [10]. Cuando el Li₄SiO₄ se expone a una corriente de CO₂ a temperatura adecuada, el absorbente capta CO₂ a través de la siguiente la reacción gas-sólido, exotérmica y reversible:



La absorción de CO₂ se divide principalmente en dos pasos [11]: el primer paso consiste en la reacción entre Li₄SiO₄ y CO₂, que conduce a la formación de una capa de productos en la superficie de la partícula que consiste en carbonato de litio, Li₂CO₃ y metasilicato de litio, Li₂SiO₃ (Ec. 1); el segundo paso implica la difusión de CO₂, Li⁺ y O²⁻ a través de la capa sólida formada.

La configuración del lecho para el sistema absorbente tiene una gran influencia en la eficiencia del proceso. Las configuraciones estudiadas para poner en contacto corrientes de CO₂ con absorbentes sólidos han sido lecho fijo, lecho fluidizado y lecho móvil [12]. Si bien los lechos fluidizados ofrecen algunas ventajas inherentes al mejor contacto gas-sólido frente a los lechos fijos, la agitación vigorosa de las partículas absorbentes podría dañarlas. Para absorbentes que no resisten las condiciones de lecho fluidizado, se pueden emplear lechos fijos. Resulta prioritario en estos casos un manejo eficiente del calor en el lecho. La operación de los lechos rellenos con sólido reactivo constituye un proceso en estado no estacionario, en donde la composición de las partículas va cambiando no sólo a lo largo de la posición axial sino con el tiempo, hasta que se produce la saturación de la columna y la consiguiente emisión indeseada de CO₂ en la corriente de salida. Previo a ese instante, la operación del absorbedor debe interrumpirse para llevar a cabo el proceso inverso de desorción del CO₂, que permite la regeneración del sólido reactivo. Para lograr un funcionamiento continuo, el proceso debe llevarse a cabo en varias columnas de absorción operando en paralelo, en forma cíclica.

La presente contribución tiene como objetivo estudiar el proceso de captura reactiva de CO_2 en un lecho fijo mediante un modelo unidimensional en estado no estacionario, acoplado en la partícula con un modelo del núcleo decreciente para representar la reacción gas-sólido. Como una primera etapa del análisis, y por simplicidad, se asume que la absorción reactiva se lleva a cabo en una columna isotérmica. Se analiza el efecto de algunas variables operativas de interés sobre la velocidad de desplazamiento del frente de reacción y la capacidad de la columna para retener el CO_2 alimentado.

Modelo Matemático

La Figura 1.a muestra la representación esquemática de la columna de absorción reactiva en operación. Hacia la entrada de la columna en donde el sólido reactivo está en permanente contacto con la corriente fresca de *off gas* se alcanza la completa formación de los productos sólidos ($\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$) y al agotamiento del núcleo de ortosilicato de litio (Li_4SiO_4). En zonas intermedias el núcleo está siendo aún consumido y hacia la salida de la columna el sólido permanece sin reaccionar debido a que el CO_2 ha sido capturado aguas arriba. El núcleo del reactivo sólido va decreciendo medida que pasa el tiempo a lo largo de toda la columna hasta llegar a condiciones de saturación, en donde el CO_2 ya no puede ser retenido. El modelo de núcleo decreciente es potencialmente útil para simular el comportamiento del absorbente sólido. La Figura 1.b muestra un esquema de dicho modelo para un pellet poroso esférico. Este modelo comprende tres capas esféricamente simétricas: una capa de película gaseosa externa, una capa de producto y una capa de núcleo. La reacción tiene lugar sólo en la superficie del núcleo y el transporte de masa de CO_2 a través de la película de gas y las capas de producto se rige por un mecanismo unidimensional de difusión en un sistema de coordenadas esféricas bajo la hipótesis de estado pseudoestable.

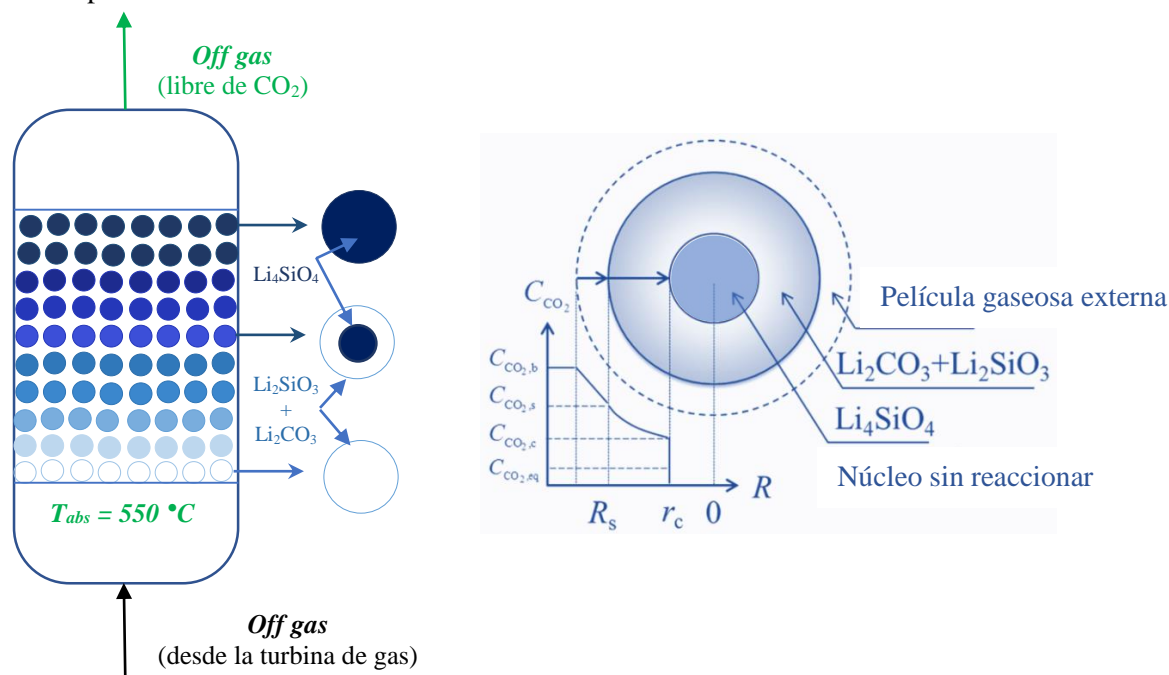


Figura 1: a) Figura esquemática del lecho fijo relleno, b) Modelo del núcleo decreciente para un pellet esférico

Este modelo se acopla con un modelo 1D en estado no estacionario de la columna que asume que: 1) los pellets de reactivo son esféricos y su tamaño no cambia durante el curso de la reacción química; 2) tanto el lecho como los pellets son isotérmicos y 3) la concentración de gas a través del lecho cambia sólo en la dirección axial. Para resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales parciales que describen los balances de masa globales y del componente CO_2 en la columna se realiza la discretización de la coordenada axial mediante diferencias finitas de primer orden hacia atrás. Las ecuaciones diferenciales ordinarias resultantes, junto con la ecuación diferencial que describe la posición del núcleo, se integran en el tiempo por medio de un algoritmo de Gear. Se considera un radio de poro del absorbente sólido de

0.881 μm y una porosidad de 0.45 [13]. Se adopta la cinética de absorción reportada por Tanaka et. al, 2014 [13]. Las condiciones operativas y parámetros geométricos de la columna se listan en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones operativas y parámetros geométricos de la columna.

Parámetros	Valor	Parámetros	Valor
Fracciones molares de entrada:		Temperatura de operación, T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	525-575
$y_{\text{CO}_2,0}$	0.1399	Densidad de flujo másico, G_0 ($\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$)	0.75
$y_{\text{O}_2,0}$	0.0235	Presión de operación, P_0 (atm)	1-10
$y_{\text{N}_2,0}$	0.7438	Diámetro de la columna, D_c (m)	1
$y_{\text{Ar},0}$	0.0089	Longitud de la columna, L_c (m)	1.4
$y_{\text{H}_2\text{O},0}$	0.084	Radio de la partícula, R_p (m)	0.0035

Resultados y discusión

La Figura 2a muestra los perfiles axiales de la fracción molar de CO_2 en el seno de la fase gas. En el inicio del proceso de captura ($t = 20\text{s}$), la fracción molar de CO_2 decae rápidamente hasta la fracción molar de equilibrio ($y_{\text{CO}_2,eq}$) en zonas próximas a la entrada de la columna, debido a que el gas se encuentra en contacto con pellets frescos del absorbente sólido. A medida que transcurre el tiempo, el núcleo del reactivo sólido en zonas cercanas a la entrada comienza a reducirse, dando lugar a la formación de productos sólidos que se ubican en la periferia de los pellets esféricos. En esa zona el consumo de CO_2 decae tanto por efecto del aumento de la resistencia a la transferencia de masa en la zona ocupada por el producto sólido (que aumenta de espesor) como por la disminución de la velocidad

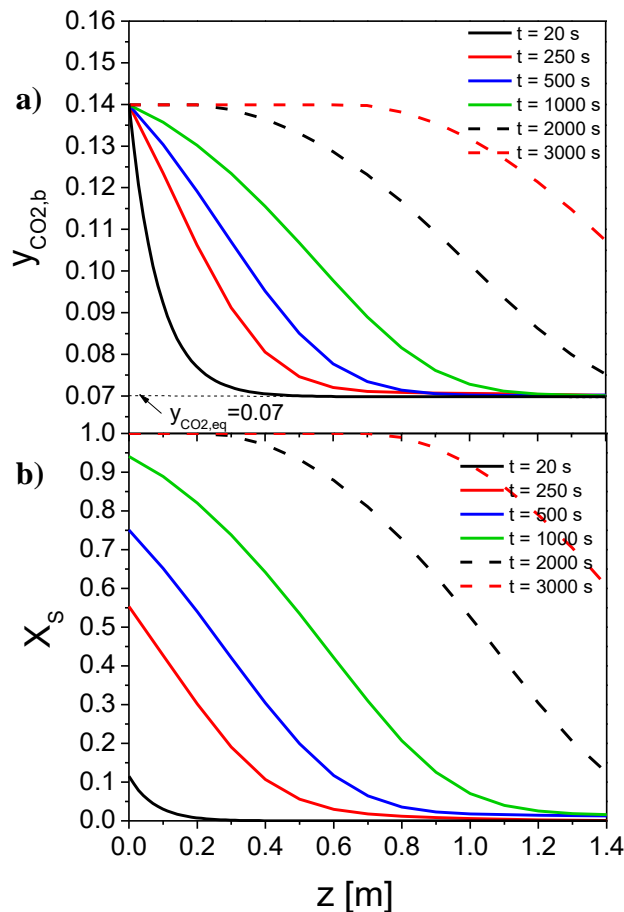


Figura 2: Perfiles axiales de: **a)** fracción molar de CO_2 , **b)** conversión del reactivo sólido, a distintos tiempos de operación. $P_0 = 1 \text{ atm}$. $T_0 = 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$. $G_0 = 0.75 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$.

de reacción que es proporcional al cuadrado del radio del núcleo decreciente del sólido no reaccionado. El frente de reacción se va desplazando hacia la salida de la columna, de manera que a $t = 2000 \text{ s}$ ya la fracción de CO_2 a la salida se ha apartado de su valor de equilibrio. Cuando han transcurrido 3000 s , la concentración de CO_2 en el gas ($y_{\text{CO}_2,b}$) permanece invariante e igual a la concentración de entrada en la primera mitad de la columna, dado que el sólido se ha consumido totalmente. Esto se confirma en la Figura 2b, en donde para $t = 3000 \text{ s}$ la conversión del sólido es casi completa para $z < 0.7\text{m}$. Se observa además que el frente de reacción avanza hacia la salida a una velocidad sensiblemente inferior a la de la mezcla gaseosa, que se mueve con una velocidad superficial del gas, $u_s = 1.7 \text{ m/s}$ aprox. Es claro que en estas condiciones el equilibrio químico supone una limitante importante para el proceso de captura, si se advierte que la recuperación de CO_2 en la columna es del orden del 50% (ver Fig. 2a). Después de transcurridos 2000 s , cae incluso por debajo de ese valor, acompañando el agotamiento del sólido reactivo.

Influencia de la presión

La presión de operación en la columna absorbidora tiene un efecto importante sobre la eficacia del proceso de captura de CO_2 . La Figura 3 muestra perfiles axiales de fracción molar de CO_2 a distintos tiempos, para el caso de una presión de trabajo $P = 10$ atm. El aumento de la presión provoca un incremento en la presión parcial de CO_2 en el gas, que acelera la velocidad de reacción. Adicionalmente la fracción molar de equilibrio a 10 atm ($y_{\text{CO}_2,eq}=0.007$) es sustancialmente menor que a $P = 1$ atm ($y_{\text{CO}_2,eq}=0.07$), porque la reacción ocurre con disminución en el número de moles en fase gas.

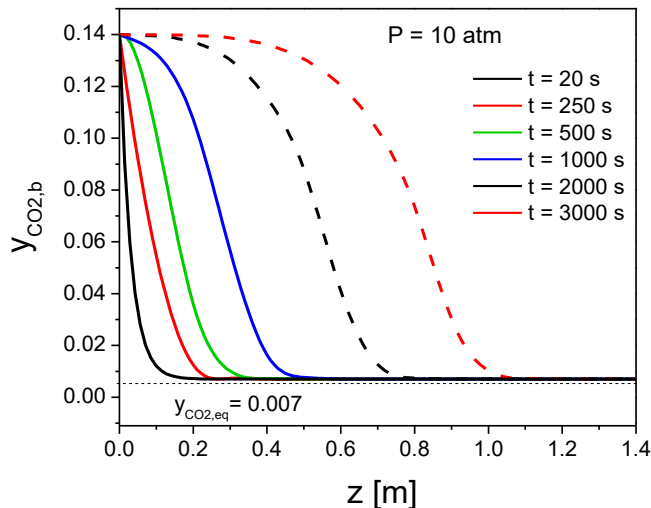


Figura 3: Perfiles axiales de fracción molar de CO_2 a distintos tiempos. $P_0 = 10$ atm, $T_0 = 550$ °C, $G_0 = 0.75$ kg/(m² s).

Como resultado de ambos efectos el consumo de CO_2 se ve favorecido y los perfiles axiales muestran rápidos descensos hasta el valor de equilibrio. El menor valor de $y_{\text{CO}_2,eq}$ permite una mayor captura de CO_2 y, adicionalmente, el sólido reactivo demora más tiempo en saturarse. Nótese que a $t = 3000$ s, la fracción molar de CO_2 a la salida de la columna aún es la de equilibrio, lo que indica que la recuperación de CO_2 se mantiene aún en su máximo termodinámico. De todas maneras, una operación adecuada de la columna ordenaría interrumpir la operación para tiempos algo superiores a los 3000 s, para enviar la alimentación a otro lecho en paralelo y pasar a regenerar el actual.

La Figura 4 muestra las curvas de *breakthrough* (evolución temporal de la fracción molar de CO_2 de salida), para diferentes presiones de operación. Debe advertirse que a medida que aumenta P aumenta también la densidad del gas. Dado que se asume un caudal másico alimentado constante en los cuatro casos analizados ($G = \rho u_s$), las mayores presiones definen mayores densidades y por tanto menores velocidades superficiales del gas (u_s). Esto afecta la velocidad de propagación del frente de reacción.

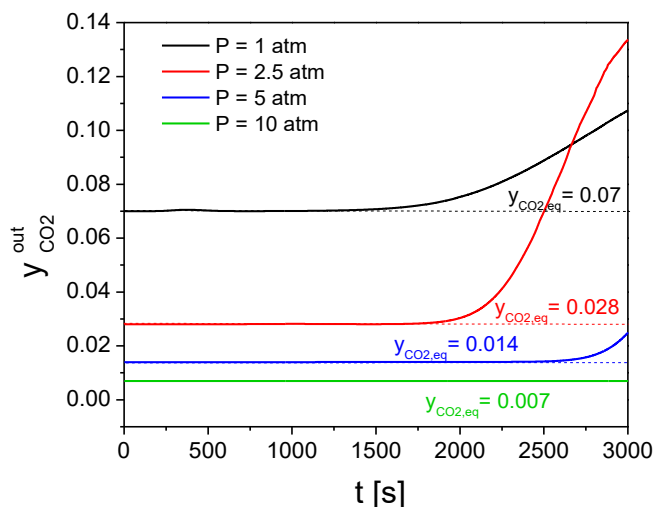


Figura 4: Curvas de *breakthrough* para diferentes presiones de operación: 1, 2.5, 5 y 10 atm. $T_0 = 550$ °C, $G_0 = 0.75$ kg/(m² s)

El tiempo de operación de la columna (sin que se produzcan emisiones de CO_2 por arriba del valor de equilibrio) se prolonga a mayores presiones y se alcanzan concentraciones de salida de CO_2 tanto más bajas cuanto mayor sea la presión, por el efecto favorable de P sobre el equilibrio químico. Es claro de las Figuras 3 y 4 que el aumento de la presión favorece al proceso de captura, al permitir trabajar a mayores recuperaciones de CO_2 y además aumentar la duración posible de la etapa de absorción reactiva. Por supuesto, presurizar la corriente de *off-gas* supondrá además aumentar los gastos de energía del proceso, si la corriente de gases de escape estuviera a baja presión. La elección de la presión de operación óptima surgirá de un análisis integral de todo el proceso.

Influencia de la temperatura

La Figura 5 muestra las curvas de *breakthrough* a tres diferentes temperaturas, para una presión de 5 atm. Si bien la temperatura tiene un efecto favorable sobre la velocidad de reacción, afecta al equilibrio de manera desfavorable. Por lo tanto, la fracción molar de salida de CO₂ en condiciones de equilibrio crece con la temperatura. En el rango analizado ($T > 500$ °C) la recuperación de CO₂ aumenta a medida que decrece la temperatura a la que se lleva a cabo la absorción reactiva.

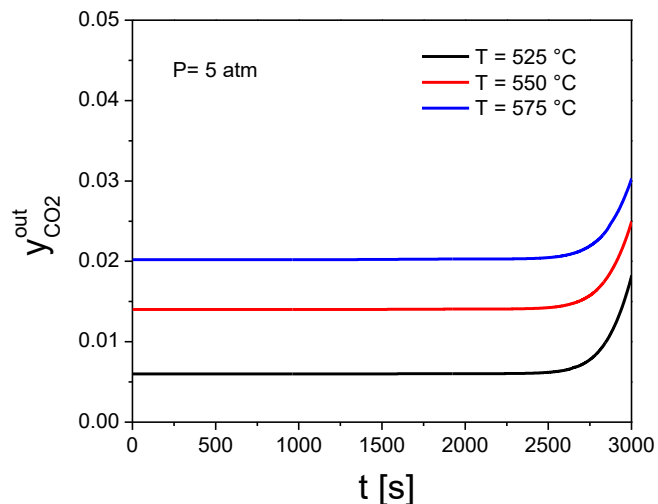


Figura 5: Curvas de *breakthrough* para diferentes temperaturas de operación. $P_0 = 5$ atm, $G_0 = 0.75$ kg/(m² s).

Conclusiones

Los resultados permiten concluir que el aumento de la presión favorece al proceso de captura de CO₂, al permitir trabajar a niveles de concentración de salida de más bajos, y además aumentar el tiempo de operación de la columna debido a un avance prácticamente plano del frente de reacción. Las mayores presiones de operación de la etapa de absorción pueden a su vez resultar beneficiosas en el proceso de regeneración del sólido (desorción) considerando para ello la despresurización del lecho. La temperatura de operación debe atender al doble objetivo de favorecer el equilibrio termodinámico sin que se desaceleren las velocidades de absorción.

Agradecimientos

Los autores agradecen a UNSL, UNS, CONICET y ANPCyT por la ayuda financiera recibida.

Referencias

- [1] IPCC, 2005; B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer (Eds.) Cambridge Univ. Press, UK.
- [2] T. Harada and T. A. Hatton, J. Mater. Chem. A, 2017, DOI: 10.1039/C7TA06167F
- [3] Potencia Instalada Energía Eléctrica, <https://www.argentina.gob.ar/economia/energia/planeamiento-energetico/panel-de-indicadores/potencia-instalada>
- [4] M.P. Boyce, 1- Combined cycle power plants, Ed: Ashok D. Rao, In Woodhead Publishing Series in Energy, Combined Cycle Systems for Near-Zero Emission Power Generation, Woodhead Publishing 2012, pp 1-43
- [5] Y. Wang, Li Zhao, A. Otto, M. Robinius, D. Stolten, Energy Procedia 114 (2017), 650 – 665.
- [6] S. A. Rackley, Carbon capture and storage; Butterworth, Heinemann: 2017.
- [7] E. Ochoa-Fernandez, M. Rønning, T. Grande, D. Chen, Chem. Mater. 2006, 18 (25), 6037–6046.
- [8] J. Wang, L. Huang, R. Yang, Z. Zhang, J. Wu, Y. Gao, Q. Wang, D. O'Hare, Z. Zhong, Energy Environ. Sci. 2014, 7 (11), 3478–3518.
- [9] D. Berstad, R. Anantharaman, R. Blom, K. Jordal, B. Arstad, Int. J. Greenhouse Gas Control 2014, 24, 43–53.
- [10] M.B.I. Chowdhury, M.R. Quddus, H.I. de Lasa, Chem. Eng. J. 232 (2013) 139–148.
- [11] H. Xu, W. Cheng, X. Jin, G. Wang, H. Lu, H. Wang, D. Chen, B. Fan, T. Hou and R. Zhang, Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52, 1886-1891.
- [12] D. Abdelghafour Zaabout, S. Cloete, S. Amini, Ind. Eng. Chem. Res. 2021, 60, 10, 3779–3798
- [13] T. Tanaka, E. Tabata, T. Nakagaki, M. Mizunuma, Y. Y. Maruo, J. of Chem. Eng. of Japan, Vol. 47, No. 7, pp. 561–568, 2014