

Synthetic Calcium-based Sorbents for Pre-and Post-Combustion CO# Capture

Doctoral Thesis

Author(s):

Broda, Marcin

Publication date:

2014

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010252508>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH NO. 22181

**SYNTHETIC CALCIUM-BASED SORBENTS FOR PRE- AND POST-
COMBUSTION CO₂ CAPTURE**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

MARCIN BRODA

*M.Sc. Eng., Jan and Jędrzej Sniadeckis' University of Technology and Life Sciences
Bydgoszcz, Poland
born on 16.06.1985
citizen of Poland*

accepted on the recommendation of

*Prof. C. R. Müller, examiner
Dr. E. J. Anthony, co-examiner
Prof. J. S. Dennis, co-examiner*

2014

Abstract

A mid-term (by 2030) solution to limit the anthropogenic CO₂ emissions to the atmosphere is the capture of CO₂ at large point sources, *e.g.* fossil-fuel fired power stations, and its subsequent storage in suitable geological formations. However, the currently technologically available CO₂ capture and storage (CCS) technology, *viz.* scrubbing with amines, is associated with potentially prohibitively high costs and a large penalty on plant efficiency. One of the most promising, alternative CO₂ capture concepts is the so-called calcium looping process that utilises the following reversible reaction:



Owing to its low price and wide availability, CaO derived from naturally occurring limestone is commonly considered as a potential CO₂ sorbent. However, the main disadvantage of limestone-derived CaO is the rapid decay of its CO₂ uptake capacity with number of cycles of the repeated calcination and carbonation reactions.

In this work the influence of different operating parameters, *e.g.* calcination temperature and CO₂ partial pressure during calcination, on the cyclic CO₂ uptake of limestone has been assessed. This information is critical to perform reliable techno-economic analyses of the calcium looping process. The results indicated that the partial pressure of CO₂ during carbonation and the calcination temperature (varied in the range 920 - 980 °C) did not markedly influence the cyclic CO₂ capture capacity of limestone. On the other hand, increasing the carbonation time yields higher CaO conversions in the second stage of the carbonation reaction and, in turn, a higher overall CO₂ uptake. However, owing to the typically short contacting times (< 5 min) in industrial fluidised bed reactors, the CO₂ uptake in the second, diffusion limited reaction stage of the carbonation reaction is of little practical relevance.

Furthermore, different synthesis protocols including sol-gel, re-crystallisation or co-precipitation have been developed to manufacture CaO-based CO₂ sorbents that possess a high and cyclically stable CO₂ uptake. This was achieved by developing materials that possess a nano-structured morphology minimising the quantity of CO₂ captured in the slow, diffusion limited reaction regime of the carbonation reaction. The advantageous morphology of the materials was stabilised by a high Tammann temperature support, *i.e.* Al₂O₃, MgO or (Al:Mg)O_x. After 30 cycles the best synthetic material developed here showed a CO₂ uptake that is ~ 120% higher than that of the reference limestone.

Finally, the performance of synthetic CaO-based CO₂ sorbents for the so-called sorption-enhanced steam methane reforming (SE-SMR) process was assessed. This process allows for the production of high-purity hydrogen from a mixture of methane and steam in a single step. In this context, we developed a material that contains both the reforming catalyst, Ni, and the CO₂ sorbent, CaO. The development of such a bi-functional material was driven by the desire to increase the heat and mass-transfer between the endothermic reforming and the exothermic carbonation reactions. The bi-functional material developed here produced a larger amount of high-purity H₂ than commercially available Ni-based catalyst, making the new material an interesting candidate for the SE-SMR process.

Zusammenfassung

Zur Reduktion von anthropogenen CO₂-Emissionen bietet sich die Abscheidung des Treibhausgases bei stationären Punktquellen wie fossilen Kraftwerken mit einer anschließenden Sequestrierung in geeigneten geologischen Formationen (Carbon Capture and Storage, CCS) an. Allerdings ist die derzeit verfügbare CCS-Technologie, namentlich die Rauchgaswäsche mit Aminen, mit möglicherweise untragbaren wirtschaftlichen Kosten sowie einem signifikanten Wirkungsgradverlust verbunden. Eine der vielversprechendsten Alternative stellt das Kalzium-Looping Verfahren dar, welches auf der folgenden reversiblen Reaktion basiert:



Aus Kalkstein gewonnenes CaO wird, aufgrund des niedrigen Preises von natürlich vorkommendem Kalkstein, als potentielles CO₂-Sorbent betrachtet. Nachteilig bei kalksteinbasiertem Kalzium-Looping ist allerdings der rasche Abfall der CO₂-Sorptionskapazität mit der Anzahl der Looping-Zyklen, welche aus abwechselnden Kalzinations- und Karbonatisierungsreaktion bestehen.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von Betriebsbedingungen, insbesondere der Kalzinationstemperatur und des CO₂-Partialdruckes während der Karbonatisierung, auf den Abfall der Sorptionskapazität von Kalkstein untersucht. Diese Information ist entscheidend für die zuverlässige technisch-wirtschaftliche Beurteilung des Kalzium-Looping Verfahrens. Die Ergebnisse zeigen, dass der CO₂-Partialdruck während der Karbonatisierung sowie die Kalzinationstemperatur (variiert zwischen 920 und 980 °C) die zyklische Sorptionskapazität von Kalkstein nicht merklich beeinflusst. Demgegenüber führen längere Karbonatisierungszeiten zu einer erhöhten CaO-Umwandlung in der zweiten Karbonatisierungsstufe, woraus eine gesamthaft höhere CO₂-Aufnahme resultiert. Durch die

typischerweise kurze Verweildauer in industriellen Wirbelbettreaktoren ist diese zweite, diffusionskontrollierte Karbonatisierungsphase jedoch von untergeordneter praktischer Relevanz.

Ferner sind verschiedene Syntheseverfahren (Sol-Gel-, Rekristallisations- und Co-Fällungsverfahren) für zyklisch stabile CO₂-Sorbentien auf CaO-Basis entwickelt worden. Die Langzeitstabilität wird durch eine nanostrukturierte Morphologie erzielt, welche die CO₂-Aufnahme in der langsamen, diffusionskontrollierten Karbonatisierungsphase minimiert. Die vorteilhafte Morphologie wird durch ein Trägermaterial mit hoher Tamman-Temperatur wie Al₂O₃, MgO oder (Al:Mg)O_x stabilisiert. Eines der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Materialien wies nach 30 Zyklen eine rund 2.2-fach höhere CO₂-Sorptionskapazität auf als das Referenzmaterial (Kalkstein).

Zuletzt wird die Leistung von synthetischen CO₂-Sorbentien für die sorptionsunterstützte Wasserdampfreformierung von Methan (Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming, SE-SMR) beurteilt. Dieser Prozess erlaubt die Produktion von hochreinem Wasserstoff in einem einzelnen Prozessschritt. In diesem Zusammenhang entwickelten wir ein Material, welches sowohl den Katalysator für die Reformierung (Ni) als auch das CO₂-Sorbent (CaO) enthält. Die Motivation für ein solches bifunktionales Material besteht in einer stofflichen und thermischen Koppelung der endothermen Reformierung und der exothermen Karbonatisierung. Das entwickelte bifunktionale Material erzielte eine höhere Ausbeute an hochreinem Wasserstoff als kommerziell verfügbare Ni-Katalysatoren und erscheint als interessanter Kandidat für das SE-SMR Verfahren.