



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR  
DE NÁUTICA Y MÁQUINAS

---

UNIVERSIDADE DA CORUÑA

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR  
DE NÁUTICA Y MÁQUINAS**

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA MARINA

---

TRABAJO FIN DE GRADO  
**TFM/MEM/09-17**

QUE LLEVA POR TÍTULO

**“SISTEMAS DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>”**

---

DEFENDIDO ANTE TRIBUNAL EN LA SESIÓN DE

SEPTIEMBRE-2017

ADRIÁN QUEIJO FRAGA

DIRECTOR: Manuel Romero Gómez

---

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

# ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE NÁUTICA Y MÁQUINAS

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA MARINA

480V01 - TRABAJO FIN DE MÁSTER

D. MANUEL ROMERO GÓMEZ, en calidad de Director, autorizo al alumno D. ADRIÁN QUEIJO FRAGA, con DNI nº 79.340.694-D a la presentación del presente Trabajo de Fin de Máster con el código titulado:

**“SISTEMAS DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>”**

DEFENDIDO ANTE TRIBUNAL EN LA SESIÓN DE

**SEPTIEMBRE-2017**

Fdo. El Director

Fdo. El Alumno

Manuel Romero Gómez

Adrián Queijo Fraga

## AGRADECIMIENTOS

*Quiero agradecer, en primer lugar, a mi familia, la cual me ha inculcado el afán por continuar mi formación, tanto académica como profesional, durante toda mi vida.*

*En segundo lugar, a mi tutor, Manuel, por haberme propuesto un tema de investigación tan relevante, así como por la ayuda prestada en el desarrollo de este trabajo.*

*A todos los profesores que me han impartido clase en este curso académico, por compartir con mis compañeros y conmigo su conocimiento.*

*Por último, a mis compañeros, por haberme ayudado a superar este curso, en el que cada uno ha puesto su grano de arena para ayudar a los demás.*

*A todos vosotros, gracias.*

## RESUMEN

El CO<sub>2</sub> de origen antropogénico, es uno de los factores que más contribuye al cambio climático. Algunos de los sistemas que se han aplicado para reducir sus emisiones son la mejora de la eficiencia energética o la expansión de fuentes de energía renovables. Sin embargo, los sistemas de captura de CO<sub>2</sub>, permiten seguir utilizando combustibles fósiles en la generación de energía eléctrica, reduciendo drásticamente las emisiones de CO<sub>2</sub> de las plantas. Estos sistemas se clasifican en métodos de post-combustión, pre-combustión y oxycombustión. Los primeros permiten su instalación en cualquier planta de generación de energía eléctrica existente. Los segundos se emplean, mayoritariamente, para la producción de hidrógeno. Por último, mientras que todos los sistemas anteriores reducen en gran medida la eficiencia de las plantas, los sistemas de oxycombustión aplicados a turbinas de gas permiten alcanzar eficiencias similares a las de los sistemas tradicionales. En este trabajo se presentan las singularidades de estos sistemas.

## ABSTRACT

Anthropogenic carbon dioxide is one of the main factors in the climate change. Some systems, like expanding renewable energy sources or the improvement in the energy efficiency have reduced the CO<sub>2</sub> emissions. However, carbon capture systems allow the use of fossil fuels to generate electrical energy, with a drastically reduction in CO<sub>2</sub> emissions. These systems are classified in post-combustion, pre-combustion and oxycombustión. Post-combustion systems can be installed in existing plants. Pre-combustion are mainly employed in the hydrogen production. All these systems greatly reduced the power plant efficiency, while some gas turbine cycles operating in oxycombustión process can achieve similar efficiencies to those traditionally systems. The singularities of all these systems are presented in this research.

## RESUMO

O CO<sub>2</sub> de orixe antropoxénica, é un dos factores que máis contribúe ao cambio climático. Algúns dos sistemas que se aplicaron para reducir as súas emisións son a mellora da eficiencia enerxética ou a expansión de fontes de enerxía renovables. Sen embargo, os sistemas de captura de CO<sub>2</sub> permiten continuar empregando combustibles fósiles na xeración de enerxía eléctrica, reducindo drasticamente as emisións de CO<sub>2</sub> das plantas.

Estes sistemas clasifícanse en métodos de post-combustión, pre-combustión e oxicomustión. Os primeiros permiten a súa instalación en calquera planta de xeración de enerxía eléctrica existente. Os segundos empréganse, maioritariamente, para a produción de hidróxeno. Por último, mentres que tódolos sistemas anteriores reducen en gran medida a eficiencia das plantas, os sistemas de oxicomustión aplicados a turbinas de gas permiten alcanzar eficiencias similares ás dos sistemas convencionais. Neste traballo preséntanse as singularidades destes sistemas.

## ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETO .....</b>	<b>1</b>
<b>3</b>	<b>ALCANCE.....</b>	<b>2</b>
<b>4</b>	<b>INFLUENCIA DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN EL CAMBIO CLIMÁTICO .....</b>	<b>3</b>
4.1	¿QUÉ ES EL CAMBIO CLIMÁTICO? .....	3
4.2	CAUSAS DEL CAMBIO CLIMÁTICO .....	4
4.3	POTENCIAL DE CALENTAMIENTO GLOBAL (GWP).....	5
4.4	EMISIONES DE CO <sub>2</sub> .....	7
4.5	PROPIEDADES DEL CO <sub>2</sub> .....	10
<b>5</b>	<b>SISTEMAS DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>11</b>
5.1	SISTEMAS DE CAPTURA DE POST-COMBUSTIÓN.....	13
5.1.1	<i>Absorción</i> .....	13
5.1.1.1	Absorción química.....	13
5.1.1.2	Absorción física .....	18
5.1.1.3	Adsorción .....	20
5.1.1.4	Procesos basados en calcio .....	23
5.1.1.5	Membranas .....	23
5.1.1.6	Criogénica.....	24
5.1.1.7	Bacterias.....	26
5.2	SISTEMAS DE CAPTURA PRE-COMBUSTIÓN.....	28
5.2.1	<i>Tecnologías iniciales</i> .....	29
5.2.1.1	Reformado de metano por vapor de agua .....	30
5.2.1.2	Gasificación de carbón, residuos de petróleo o biomasa.....	32
5.2.1.3	Sistemas de adsorción y absorción.....	40
5.2.1.3.1	Adsorbentes físicos .....	40
5.2.1.3.2	Absorbentes químicos .....	42
5.2.2	<i>Tecnologías recientes</i> .....	42
5.2.2.1	Reacción de adsorción mejorada .....	42
5.2.2.2	Reactores de membrana para producción de H <sub>2</sub> con captura de CO <sub>2</sub> .....	44
5.2.3	<i>Reformado en micro-reactores</i> .....	44
5.2.4	<i>Conversión a hidrógeno y carbono</i> .....	45
5.3	SISTEMAS DE CAPTURA OXYCOMBUSTIÓN.....	46
5.3.1	<i>Calderas operando en oxycombustión</i> .....	47
5.3.1.1	Calderas de carbón pulverizado .....	48
5.3.1.1.1	Proceso de la combustión.....	48
5.3.1.1.2	Regulación del FGR durante la oxycombustión .....	48
5.3.1.1.3	Regulación del flujo de oxígeno procedente de la USA .....	49
5.3.1.1.4	Caldera y quemadores .....	50
5.3.1.1.5	Gestión del ingreso de aire en la caldera.....	57
5.3.1.2	Calderas de lecho fluidizado.....	59
5.3.1.2.1	Diseño de la caldera.....	61
5.3.1.2.2	NO <sub>x</sub> y mercurio.....	65
5.3.1.2.3	Aglomeración, “fouling”.....	66
5.3.2	<i>Turbinas de gas operando en oxycombustión</i> .....	67
5.3.2.1	Ciclo SCOC-CC.....	69
5.3.2.1.1	Análisis termodinámico .....	71
5.3.2.1.2	Proceso de combustión y emisiones .....	74
5.3.2.1.3	Compresor .....	74
5.3.2.1.4	Sistemas adicionales .....	75
5.3.2.2	Ciclo Allam.....	75
5.3.2.2.1	Análisis termodinámico .....	77

---

5.3.2.2.2	Combustión.....	78
5.3.2.2.3	Elementos mecánicos .....	78
5.3.2.2.4	Sistemas adicionales .....	78
5.3.2.3	Ciclo CES.....	79
5.3.2.3.1	Análisis termodinámico .....	80
5.3.2.3.2	Combustión.....	81
5.3.2.3.3	Turbina y compresor .....	82
5.3.2.3.4	Elementos adicionales .....	82
5.3.2.4	Ciclo Graz.....	83
5.3.2.4.1	Análisis termodinámico .....	85
5.3.2.4.2	Combustión.....	86
5.3.2.4.3	Turbina y compresor .....	86
5.3.2.4.4	Equipos adicionales.....	87
<b>6</b>	<b>COMPARACIÓN ENTRE LOS SISTEMAS .....</b>	<b>88</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>92</b>
<b>8</b>	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>94</b>
<b>9</b>	<b>DEFINICIONES Y ABREVIATURAS.....</b>	<b>104</b>

**ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 6.3.1: GWP de varios gases de efecto invernadero.....	6
Tabla 6.3.2: Tiempo de vida y concentración en la atmósfera de gases de efecto invernadero .....	6
Tabla 6.4.1: Emisiones globales de CO2 en los últimos años.....	8
Tabla 6.4.2: Emisiones de CO2 por país en el año 2014 .....	9

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6.2.1 Consecuencia de los gases de efecto invernadero en la atmósfera .....	5
Figura 6.3.1: Emisiones globales de dióxido de carbono a la atmósfera .....	7
Figura 6.4.1: Comparación entre los incrementos en las emisiones de CO <sub>2</sub> y los incrementos en la economía mundial.....	8
Figura 6.4.2: Evolución de las emisiones de CO <sub>2</sub> por países .....	10
Figura 7.1: Evolución de la capacidad de captura de CO <sub>2</sub> .....	12
Figura 7.1.1.1.1: Esquema de un sistema de absorción de CO <sub>2</sub> .....	14
Figura 7.1.1.1.2: Esquema simplificado del proceso Selexol .....	20
Figura 7.2.1.1.1: Reformado de metano mediante vapor .....	31
Figura 7.2.1.2.1: Gasificador de lecho fijo a contracorriente .....	34
Figura 7.2.1.2.2: Esquema básico de un gasificador BFB y un CFB .....	36
Figura 7.2.1.2.3: Esquema de un gasificador “twin bed” .....	37
Figura 7.2.1.2.4: Esquema de un gasificador de flujo arrastrado .....	37
Figura 7.2.1.2.5: Esquema de una planta IGCC.....	39
Figura 7.2.1.3.1.1: Esquema de un sistema PSA .....	41
Figura 7.2.1: Producción mundial de hidrógeno en función de la materia prima .....	29
Figura 7.2.2.1.1: Esquema del sistema diseñado por ZEG Technology.....	43
Figura 7.2.2: Usos del hidrógeno por sectores .....	29
Figura 7.2.3: Concepto de un sistema de captura de CO <sub>2</sub> con pre-combustión .....	29
Figura 7.3.1.1.5.2: Índice de captura de CO <sub>2</sub> respecto a la composición del flujo de gas a tratar.....	58
Figura 7.3.1.2.2.1: Comparación entre la concentración de NO en una combustión convencional y en una oxycombustión .....	66
Figura 7.3.2.1.1.1: Relación de la eficiencia del ciclo y la relación de presiones de la turbina de gas .....	72
Figura 7.3.2.2.1: Esquema simplificado del ciclo Allam .....	76
Figura 7.3.2.3.1: Esquema simplificado de un ciclo CES .....	79
Figura 7.3.2.4.1: Esquema del ciclo S-Graz .....	84
Figura 7.3.2.4.2: Esquema del ciclo Graz con recirculación de CO <sub>2</sub> puro .....	84

## 1 INTRODUCCIÓN

Hace unas décadas, los científicos comenzaron a detectar cambios en la temperatura media de la tierra, así como en la concentración de ciertos gases en la atmósfera. Al parecer, un aumento en la concentración de estas especies químicas en la atmósfera, estaba causando un cambio en el clima de ciertas regiones a nivel global. A día de hoy, esta relación está probada y aceptada en el departamento científico, así como por una gran parte de la sociedad.

Estos gases a los se ha referido en el párrafo anterior, se conocen como gases de efecto invernadero. Entre estos gases se encuentran el metano o los óxidos de nitrógeno. Sin embargo, el gas de efecto invernadero más conocido es el dióxido de carbono. Este no es el gas más dañino, a iguales concentraciones en la atmósfera, sin embargo, su concentración en el aire si es mucho mayor que la del resto de compuestos (roza las 400 ppm). Además, la mayoría de las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera corresponden a emisiones de este gas. Este es el motivo por el cual, la mayoría de las iniciativas para frenar el cambio climático están enfocadas en la reducción de las emisiones de este gas, las cuales superan los 30 mil millones de toneladas al año.

Existen diferentes alternativas para la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, entre las cuales se encuentran la mejora de la eficiencia energética o la producción de energía a partir de energías renovables, ambas con una gran relevancia mediática. Sin embargo, en este estudio se analizará una alternativa, desconocida por una gran parte de la sociedad, conocida como “sistemas de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>”. Esta alternativa está orientada a la reducción de las emisiones de este gas provenientes de grandes focos emisiones. El hecho de que se enfoquen a este mercado se justifica por la reducción de los costes del proceso de captura y transporte, alcanzando una mayor competitividad económica, y facilitando su implantación a gran escala. El mayor foco emisor de CO<sub>2</sub> es el sector de la producción de energía eléctrica, la cual emplea, mayoritariamente, combustibles fósiles en su operación. Por este motivo, este trabajo se centrará en el análisis de los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> desde la perspectiva de la reducción de emisiones de este gas en el sector de producción de energía eléctrica.

Los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> se clasifican en tres grandes grupos: sistemas de post-combustión, sistemas de pre-combustión y sistemas de oxycombustión. Los sistemas de post-combustión se basan en la captura del CO<sub>2</sub> tras el proceso de combustión, eliminando

este gas de la corriente de gases de escape antes de su liberación a la atmósfera. Por su parte, los sistemas de pre-combustión se fundamentan en la eliminación o reducción de la concentración de carbono en un combustible, evitando así que se genere dióxido de carbono en el proceso de combustión. Por último, los sistemas de oxycombustión buscan el aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> en los gases de escape, para reducir el coste del proceso de captura. Para conseguirlo, emplean oxígeno de alta pureza como comburente, llegando a reducir casi en su totalidad la concentración de nitrógeno en sus gases de escape (el nitrógeno es el gas más abundante en los gases de escape de una combustión convencional).

Los sistemas de post-combustión se dirigen, principalmente, a su aplicación en centrales térmicas que operen según un ciclo de potencia de vapor, pues la concentración de CO<sub>2</sub> en los gases de escape de una turbina de gas es demasiado baja, en torno a un 4% en volumen. En cambio, esta concentración, en una central térmica que opere en un ciclo de vapor (la mayoría emplean carbón como combustible), asciende hasta un 12-16%, lo que reduce los costes de captura. Estos sistemas se pueden clasificar en: sistemas de absorción química, sistemas de absorción física, separación criogénica, separación por membranas o captura mediante algas o bacterias. Los sistemas de absorción química se han empleado para la producción de CO<sub>2</sub> altamente concentrado durante décadas, por tanto, esta rama cuenta con una gran madurez técnica. Emplean un compuesto químico para capturar el CO<sub>2</sub> de la corriente de gases a tratar. Para poder reutilizar este compuesto, es necesario regenerarlo, para lo cual, se calienta, liberándose el CO<sub>2</sub>, el cual está listo para ser comprimido y transportado.

Los sistemas de adsorción física, en cambio, capturan el CO<sub>2</sub>, fundamentando su funcionamiento en la propiedad de sustancias en estado sólido para adsorber moléculas gaseosas cuando estas están sometidas a una presión elevada. La superficie que actúa como adsorbente se satura con el tiempo, por lo que es necesario regenerarlo. Para esto se recircula una pequeña fracción de la corriente de gas purificada, la cual absorbe de nuevo el CO<sub>2</sub>, y sale de la torre de adsorción hacia la etapa de purificación, o directamente a la etapa de compresión, dependiendo de la eficacia del proceso. Para regenerar el adsorbente, se reduce la presión en la cámara, o bien se calienta el solvente.

Este sistema se ha usado durante mucho tiempo en la purificación de gas natural tras su extracción del pozo y, por tanto, también es una tecnología madura.

La separación criogénica se basa en las distintas temperaturas de condensación de los distintos gases.

La separación de membranas emplea compuestos determinados compuestos químicos que permiten el paso únicamente de un gas o de un conjunto de gases. En consecuencia, estas membranas permiten el paso de  $\text{CO}_2$  y pequeñas cantidades de otras especies químicas, Esta corriente rica en  $\text{CO}_2$  se extrae por la parte interior de las membranas y se dirige hacia la etapa de purificación o compresión.

Algunas bacterias son capaces de desarrollarse en atmósferas con una alta concentración de dióxido de carbono y producir, a partir de este gas, biocombustibles que emiten menor cantidad de  $\text{CO}_2$  que los combustibles fósiles tradicionales. Si la bioingeniería halla los genes que se encargan de iniciar y mantener este proceso, esta sería otra alternativa real para la captura de  $\text{CO}_2$ . También se está investigando la utilización de algas como medio para producir biocombustibles a partir del  $\text{CO}_2$ .

Respecto a los sistemas de pre-combustión, están destinados, principalmente, a la producción e hidrógeno. Estos métodos emplean combustibles fósiles como materia prima, a partir de la cual producen hidrógeno. La materia prima más utilizada para este proceso es el gas natural, pues es el combustible fósil con mayor relación H/C, a través del reformado de metano por vapor de agua. En este proceso se hace reaccionar el metano con vapor de agua a una temperatura muy elevado. En consecuencia, se produce una corriente de monóxido de carbono, vapor de agua e hidrógeno (este producto se conoce como syngas). Para aumentar la producción de hidrógeno, el syngas se introduce en reactores shift, donde se oxida el CO a  $\text{CO}_2$ , a la vez que se produce una mayor cantidad de hidrógeno.

Para producir el syngas, también se puede emplear oxígeno, cuya reacción es exotérmica, por lo que se elimina la necesidad de suministrarle calor (como en el reformado por vapor). En caso de emplear carbón como materia prima, el proceso se conoce como gasificación de carbón. En primer lugar, es necesario eliminar las impurezas y los compuestos volátiles que contiene el carbón. Después el proceso es similar a los anteriores, se produce una oxidación parcial del carbón y se le hace reaccionar con vapor de agua, para producir hidrógeno. Existen variantes de los modelos anteriores, en los cuales, se eliminan los productos como el hidrógeno o el dióxido de carbono, desequilibrando la reacción e equilibrio, y aumentando la eficacia del proceso de conversión.

Otra alternativa sería el cracking térmico de un hidrocarburo. Los productos de esta reacción son carbono e hidrógeno, únicamente. Sin embargo, esta reacción es muy endotérmica, por lo que el coste de operación es elevado. El carbón se obtiene en productos de alto valor añadido, sin embargo, la energía asociada a la combustión del carbono no se puede aprovechar, para no generar  $\text{CO}_2$ .

Por último, los sistemas de oxycombustión están puramente ligados a la producción de energía. Emplean aire enriquecido en oxígeno u oxígeno de alta pureza como comburente, lo que aumenta la concentración de los compuestos generados en la combustión en los gases de escape. Esto reduce los costes de captura. Sin embargo, para el suministro de oxígeno de alta pureza, es necesario instalar una unidad de separación de aire, Debido al caudal e oxígeno necesario, el consumo de energía de este equipo es muy elevado. En lo referente a la aplicación de la oxycombustión a las centrales térmicas que operan basadas en un ciclo térmico de vapor, únicamente se analizarán los cambios experimentados en la caldera, pues los demás elementos de la instalación no se ven afectados por los cambios en el proceso de combustión. En este apartado se analizarán factores como el aumento de la concentración de agentes corrosivos como los  $SO_x$  en los gases de escape, o la reducción de la temperatura máxima de la caldera, manteniendo ésta dentro de los límites térmicos de los materiales de la caldera (la temperatura de llama adiabática en una combustión con oxígeno de alta pureza es mucho más alta que en una combustión con aire). En cuanto a la oxycombustión aplicada a ciclos de potencia de gas, se estudiarán cuatro de los ciclos más relevantes, como son el Allam o el Graz. En este apartado se estudiarán tanto las diferencias respecto a un ciclo combinado (son las instalaciones de generación de energía térmica con mayor eficiencia) como el modo de funcionamiento y las peculiaridades de cada uno de estos ciclos.

En este estudio se expondrá cual es el estado de desarrollo de cada uno de estos sistemas, así como se explicará cual es el principio de funcionamiento de cada uno, y se hallarán sus ventajas e inconveniente. Finalmente, se expondrá en función de lo presentado en este trabajo, cuál será el impacto de estos sistemas en la reducción de las emisiones de  $CO_2$ , y se analizará cuáles son los métodos más prometedores en este campo y que, por tanto, más pueden contribuir favorablemente a la mitigación del cambio climático.

## 2 OBJETO

El objeto general de esta investigación es, en primer lugar, descubrir cuáles son los sistemas de captura de dióxido de carbono aplicables a la industria de la generación de energía eléctrica, y en segundo lugar, averiguar qué fase de desarrollo se encuentran.

Los objetivos específicos de esta investigación son:

- Conocer cuál es la relevancia del CO<sub>2</sub> en el cambio climático de la Tierra.
- Averiguar que sistemas existen para la captura de CO<sub>2</sub>
- Conocer el estado de desarrollo de cada sistema
- Investigar las ventajas e inconvenientes de los distintos sistemas
- Averiguar que eficiencias ofrece cada sistema

### **3 ALCANCE**

En este estudio se realiza una revisión del estado del arte de las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>, limitando el estudio a las tecnologías aplicables a las centrales de generación de energía eléctrica.

## 4 INFLUENCIA DEL DIÓXIDO DE CARBONO EN EL CAMBIO CLIMÁTICO

### 4.1 ¿Qué es el cambio climático?

En este apartado se comenzará por definir “tiempo”, “clima” y “cambio climático”.

El “tiempo” engloba los cambios a corto plazo (que puede ser tan pequeño como unos minutos), que se pueden observar en la temperatura, nubes, precipitaciones, humedad o viento en una región.

El “clima” de una región es el conjunto de condiciones atmosféricas que caracterizan una región, y por lo general, es diferente para las distintas estaciones del año (invierno, primavera, verano y otoño). Dicho de otro modo, el “clima”, es el “tiempo” promedio medido a lo largo de muchos años. Por lo tanto, el “clima” de una región puede variar, de forma natural, a largo plazo.

Un “cambio climático”, por tanto, es el cambio en el clima de una región. Sin embargo, cuando normalmente se habla de “cambio climático” se refiere a la variación del clima global de la Tierra. A lo largo del tiempo, su clima global de la Tierra ha cambiado en varias ocasiones de forma natural. Sin embargo, los cambios actuales en el clima global de la Tierra, no pueden tener únicamente orígenes naturales, como certifican organizaciones internacionales como la NASA, la World Meteorological Organization o la United Nations Environment Programme. Estas organizaciones sostienen que una parte importante de los factores que están propiciando este cambio en el clima, son consecuencias de las acciones de los humanos, principalmente, de actividades relacionadas con la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y sus derivados y el gas natural, principalmente). Como es sabido, los principales productos de estos combustibles son el vapor de agua y el dióxido de carbono; sin embargo, en también se pueden encontrar óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, partículas sólidas...

El actual cambio climático se está traduciendo en un aumento de la temperatura media de la Tierra (0,94 °C más a fecha del año 2016, sobre una temperatura de media del Siglo XX de 13,9 °C) [1], lo que conlleva un aumento del nivel del mar (aumenta 3,4 mm al año, y ha aumentado cerca de 200 mm desde la década de 1870) [2], grandes inundaciones, sequías y olas de calor en zonas donde no era habitual que se produjeran hace tan solo unos años. En zonas donde ya era habitual que se produjesen estos fenómenos, en el presente, se han agravado, y lo continuarán haciendo si no se ponen en marcha medidas para mitigar o evitar que continúe aumentando la temperatura media de la Tierra.

## 4.2 Causas del cambio climático

Las consecuencias naturales que pueden contribuir al cambio climático son la distancia de la tierra al sol, una variación en el ángulo de rotación de la Tierra, la energía emitida por el sol o la erupción de volcanes, entre otros.

La mano del hombre contribuye al cambio climático al quemar combustibles fósiles o emitir a la atmósfera los llamados gases de efecto invernadero. Estos gases se producen en la quema de combustibles fósiles (utilizados para el transporte de mercancía y viajeros, en la generación de energía eléctrica, procesos industriales), en procesos industriales (caso de los CFC, por ejemplo) y en el sector primario (caso del metano, producido principalmente en el cultivo de arroz, a través de la explotación ganadera de rumiantes, y también en la descomposición de residuos en vertederos). A través de algunas prácticas de cultivo del suelo, también se produce óxido nitroso, aunque este gas tiene más fuentes, como la quema de combustibles o la producción de ácido nítrico, por mencionar algunas. En la quema de combustibles también se expulsa a la atmósfera vapor de agua, que es el gas de efecto invernadero más abundante (aunque este también ayuda a regular el clima).

La Tierra recibe radiación procedente del Sol, parte de la cual la, se absorbe, y otra parte se refleja hacia otros puntos del espacio exterior. A su vez, la Tierra también irradia energía, cediéndola hacia cuerpos más fríos. Los gases de efecto invernadero permiten que la Tierra absorba calor procedente del Sol. Sin embargo, estos gases, dificultan que la Tierra irradie energía hacia el espacio: Parte de la energía que emite la superficie de la Tierra, se refleja en estos gases, devolviéndola a la Tierra de nuevo, provocando así, un aumento de la temperatura de la misma, como se muestra en la Figura 4.2.1 [\[3\]](#).

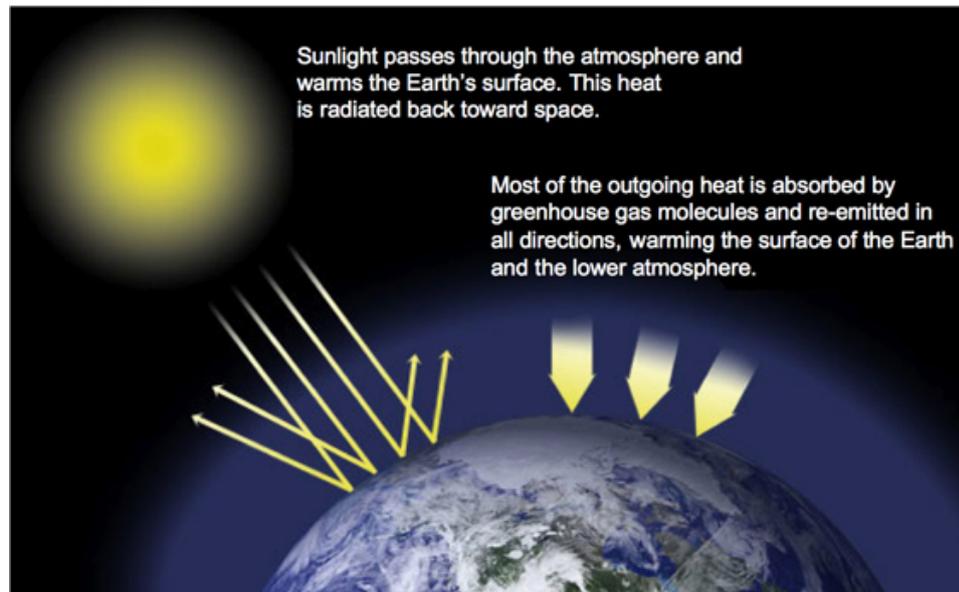


Figura 4.2.1 Consecuencia de los gases de efecto invernadero en la atmósfera

### 4.3 Potencial de calentamiento global (GWP)

Se define “potencial de calentamiento global” como el efecto de calentamiento a lo largo de un período de tiempo, provocado por una cantidad de una sustancia, en comparación con el provocado por la misma cantidad de dióxido de carbono (considerando que la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera es de 378 ppm). De esta forma, se pueden tener en cuenta los efectos radiativos de cada gas, así como sus diferentes periodos de permanencia en la atmósfera. En la Tabla 4.3.1 [4] se muestran algunos de los gases de efecto invernadero más importantes, así como su GWP para los próximos 100 años. En la Tabla 4.3.2 [5], se presentan algunos de los gases de efecto invernadero más importantes, junto con su tiempo de residencia en la atmósfera, su concentración en la troposfera antes de 1750 y su concentración actual. En la Tabla 4.3.2, los superíndices 1 y 2 se refieren a las fuentes de donde se han tomado los datos. La concentración de las sustancias citadas en la tabla se encuentran en ppt, excepto en donde se indique otra unidad.

Tabla 4.3.1: GWP de varios gases de efecto invernadero

Gas	GWP (100 años)
CO <sub>2</sub>	1
CH <sub>4</sub>	21
N <sub>2</sub> O	310
HFC-23	11.700
HFC-32	650
HFC-125	2.800
HFC-134a	1.300
HFC-236fa	6.300
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	9.200
C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	7.400
SF <sub>6</sub>	23.900

Tabla 4.3.2: Tiempo de vida y concentración en la atmósfera de gases de efecto invernadero

Substancia	Tiempo de vida	Concentración en la atmósfera pre-1750	Concentración en la atmósfera actualmente
Dióxido de carbono <sup>1</sup> (ppm)	Variable	280	399,50
Metano <sup>1</sup> (ppb)	12	722	1834,00
Óxido nitroso <sup>1</sup> (ppb)	114	270	328,00
HFC-23 <sup>2</sup>	222	0	24,00
HFC-125 <sup>2</sup>	28,2	0	9,58
HFC-134 <sup>a1</sup>	13,4	0	84,00
C <sub>2</sub> f <sub>6</sub> <sup>2</sup>	10.000	-	4,16
CFC-12 <sup>2</sup>	100	-	529,5
SF <sub>6</sub> <sup>1</sup>	3200	0	8,60

Se puede apreciar en la Tabla 4.3.1 que hay gran cantidad de sustancias que resultan más perjudiciales que el CO<sub>2</sub> en relación al efecto invernadero, sin embargo, en la Tabla 4.3.2 se observa que la concentración de estas sustancias más perjudiciales en la atmósfera, es mucho más reducida. Además, en la Figura 4.3.1 [6] se observa que el 76% de las emisiones de gases de efecto invernadero en el año 2010, corresponden a emisiones de dióxido de carbono. Por esta razón, es tan importante reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

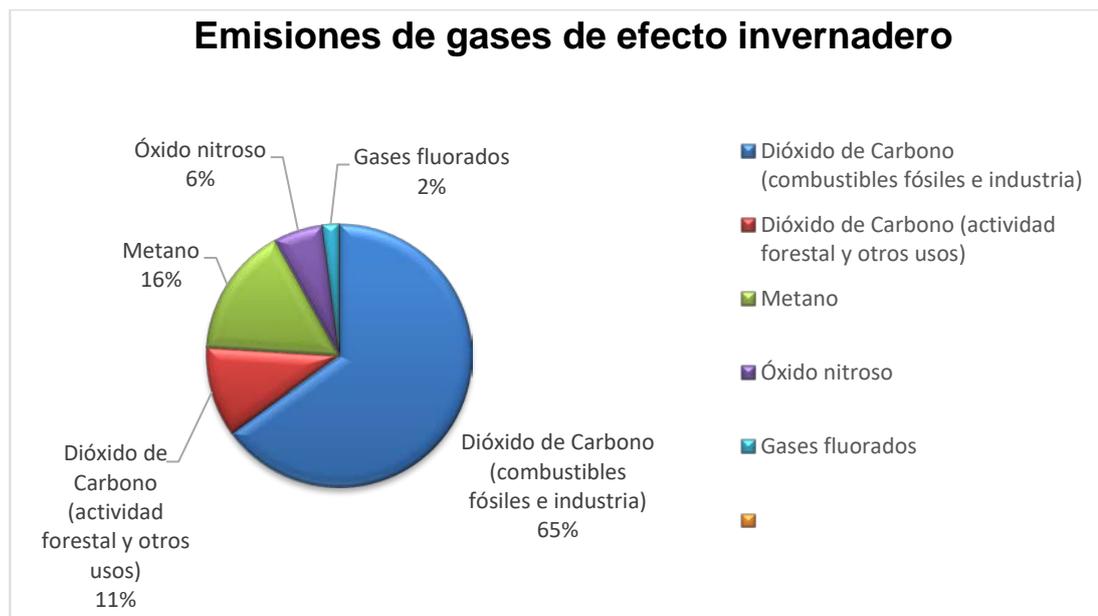


Figura 4.3.1: Emisiones globales de dióxido de carbono a la atmósfera

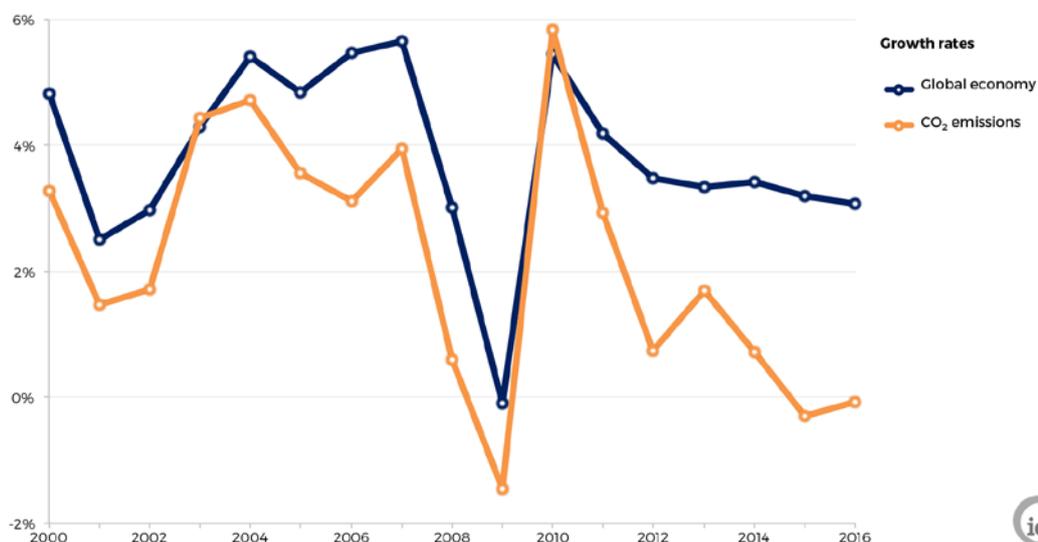
#### 4.4 Emisiones de CO<sub>2</sub>

Las emisiones globales de CO<sub>2</sub> en el año 2014 fueron 35.888 millones de toneladas. Se puede observar en la Tabla 4.4.1 [7] como las emisiones de CO<sub>2</sub> se han estancado en los últimos años, debido a la mejora de la eficiencia energética, la sustitución de plantas de generación de energía de carbón por otras plantas que utilizan combustibles más limpios (como el gas natural) o el aumento del uso de las energías renovables.

La Figura 4.4.1 [8] demuestra que hasta el año 2011, las emisiones de dióxido de carbono estaban muy influenciadas por el incremento de economía mundial. A partir de este año, las emisiones de CO<sub>2</sub> comienzan a desvincularse de las variaciones en la economía mundial. Este proceso puede deberse a los argumentos citados en el primer párrafo de este punto.

Tabla 4.4.1: Emisiones globales de CO<sub>2</sub> en los últimos años

Año	Emisiones de CO <sub>2</sub> (millones de toneladas)
2006	34.276
2007	34.705
2008	35.416
2009	35.053
2010	36.621
2011	34.621
2012	35.082
2013	35.669
2014	35.888

CO<sub>2</sub> Emissions and Global Economy Growth RatesFigura 4.4.1: Comparación entre los incrementos en las emisiones de CO<sub>2</sub> y los incrementos en la economía mundial

En la Tabla 4.4.2 [\[9\]](#) se muestran las emisiones de dióxido de carbono de algunos de los países que más cantidad de este compuesto emiten a la atmósfera. Los 20 primeros países de la tabla son los países que más dióxido de carbono emitieron en el año 2014 a la atmósfera. En este año, España ocupó el puesto 25.

Tabla 4.4.2: Emisiones de CO<sub>2</sub> por país en el año 2014

País	Emisiones de CO <sub>2</sub> (millones de toneladas)
China	10.283,51
Estados Unidos de América	5.249,98
India	2.236,55
Federación Rusa	1.703,95
Japón	1.213,06
Alemania	719,29
República Islámica de Irán	648,95
Arabia Saudí	600,56
República de Corea	586,98
Canadá	536,75
Brasil	529,37
Sudáfrica	489,37
México	479,88
Indonesia	463,80
Reino Unido	419,48
Australia	360,97
Turquía	345,70
Italia	320,15
Tailandia	315,95
Francia	303,03
España	233,79
Emiratos Árabes Unidos	211,20
Países Bajos	167,17
Pakistán	166,16
Kuwait	95,33
Bangladesh	73,13

En la Figura 4.4.2 [10] se observa la evolución en las emisiones de CO<sub>2</sub> de los 5 países (junto con la Unión Europea) que más CO<sub>2</sub> expulsan a la atmósfera. China se ha consolidado como el principal emisor de CO<sub>2</sub>, seguido por EE.UU. que mantiene el segundo puesto con una amplia ventaja sobre la Federación Rusa. Es necesario, por tanto, que China y Estados Unidos (que en el año 2014 fueron responsables del 45% del total de emisiones de CO<sub>2</sub>, se conciencien de la necesidad de reducir estas emisiones a la atmósfera para, junto con el resto del mundo, frenar la creciente concentración de CO<sub>2</sub> en la troposfera, reduciendo, por tanto el aumento de la temperatura media global.

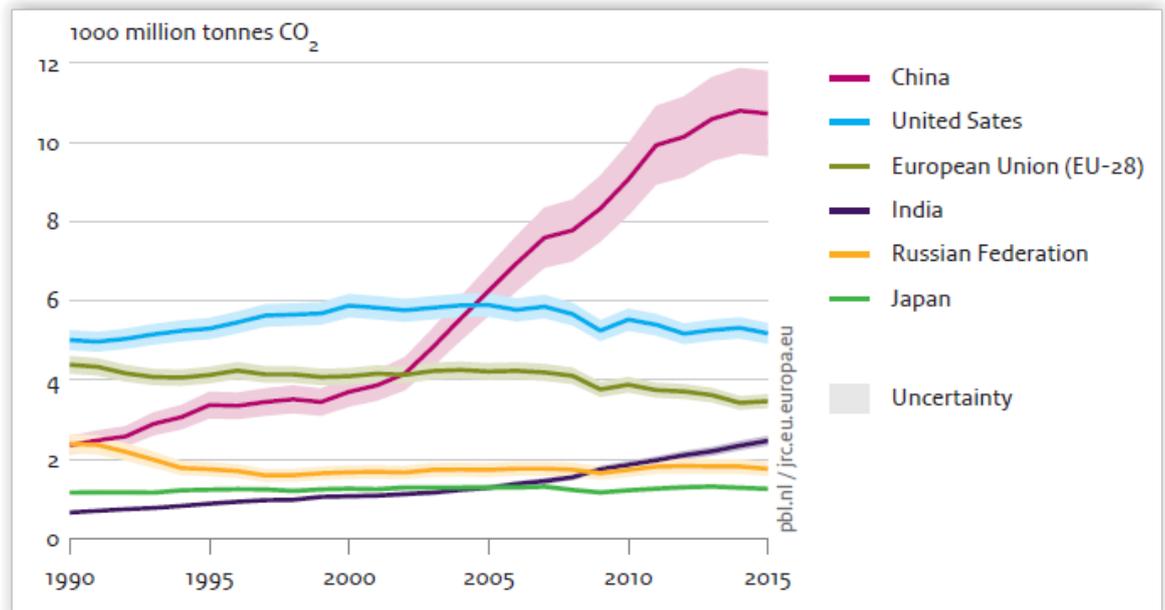


Figura 4.4.2: Evolución de las emisiones de CO<sub>2</sub> por países

#### 4.5 Propiedades del CO<sub>2</sub>

El dióxido de carbono es un gas incoloro, inodoro, inerte, tóxico para el ser humano y para muchos otros organismos vivos y que, además contribuye negativamente en el fenómeno efecto invernadero. A presión atmosférica, sublima a  $-79\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y no es posible encontrarlo en estado líquido a presiones inferiores a 5,3 bar. Su punto crítico se encuentra a 74 bar y  $31,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Su densidad relativa respecto al aire es de 1,5 por lo que se acumula cerca del suelo, desplazando al aire. Su principal riesgo si entra en contacto con el ser humano es la asfixia por desplazamiento del aire en el ambiente, además de poder provocar quemaduras en la piel u ojos.

Su densidad a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y a 101,325 kPa es de  $1,8474\text{ kg/m}^3$ . A  $31\text{ }^{\circ}\text{C}$  y a una presión de 73,825 bar (es decir, a condiciones del punto crítico del CO<sub>2</sub>), su densidad asciende a  $466\text{ kg/m}^3$  [11]. Su concentración máxima para una jornada laboral de 8 horas diarias, y 40 horas laborales semanales es de 5.000 ppm, mientras que su concentración máxima para cortos períodos de tiempo (máximo 15 minutos) es de 30.000 ppm [12]. Si se está expuesto prolongadamente o repetidamente a una atmósfera que contenga dióxido de carbono, pueden producirse cambios en el metabolismo.

## 5 SISTEMAS DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

Además de los métodos para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera citados en el apartado 4.4, existen métodos con menos relevancia mediática, pero que permiten continuar utilizando combustibles fósiles reduciendo enormemente las emisiones de CO<sub>2</sub>. Estos sistemas, llamados “sistemas de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>”, ganarán, sin duda, una gran relevancia a medio plazo en el sector eléctrico. Esto se debe, en parte, a que algunos de estos sistemas, se pueden aplicar a plantas de generación eléctrica ya existentes, reduciendo los costes de inversión. Por otra parte, debido a los grandes apoyos con los que todavía cuentan los combustibles fósiles, permiten reducir las emisiones sin necesidad de realizar una reforma energética completa, que obligue a frenar drásticamente el uso de combustibles fósiles como fuente de energía.

Sin embargo, estos sistemas difícilmente serían aplicables a todos los sistemas que utilizan combustibles fósiles como fuente de energía, bien por razones técnicas, bien por razones económicas. Para capturar el CO<sub>2</sub> es necesario disponer de una corriente con un alto porcentaje de este compuesto, para reducir los costes de captura, haciendo a su vez, que el sistema sea más eficiente y más competitivo, respecto a otras alternativas.

Los sistemas de captura y almacenamiento que se tratarán en este estudio, se basan en un proceso de captura de CO<sub>2</sub> a partir de una corriente con un alto contenido en este compuesto, la compresión de este gas a alta presión para reducir los costes de transporte, el medio de transporte correspondiente (tuberías para distancias cortas y medias, y buques para distancias largas), y un depósito donde almacenar el CO<sub>2</sub> durante un largo período de tiempo (pozos de petróleo y gas agotados, minas de carbón que no se vayan a explotar, el océano profundo, formaciones salinas u otras formaciones minerales). En este apartado se estudiará el primer proceso, los sistemas de captura de CO<sub>2</sub>.

En la Figura 5.1 se muestra la evolución de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> desde el año 2012 hasta la actualizad, así como las previsiones de crecimiento hasta el año 2022. Esta capacidad de captura se tendrá que multiplicar al menos por 100, si se pretende limitar el aumento de temperatura global a 2 °C, lo cual requiere fuertes inversiones económicas, principalmente, en el sector de la generación de energía eléctrica [13]. Este aumento de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> elevaría la capacidad actual de 40,3 millones de toneladas a 4.000 millones de toneladas.

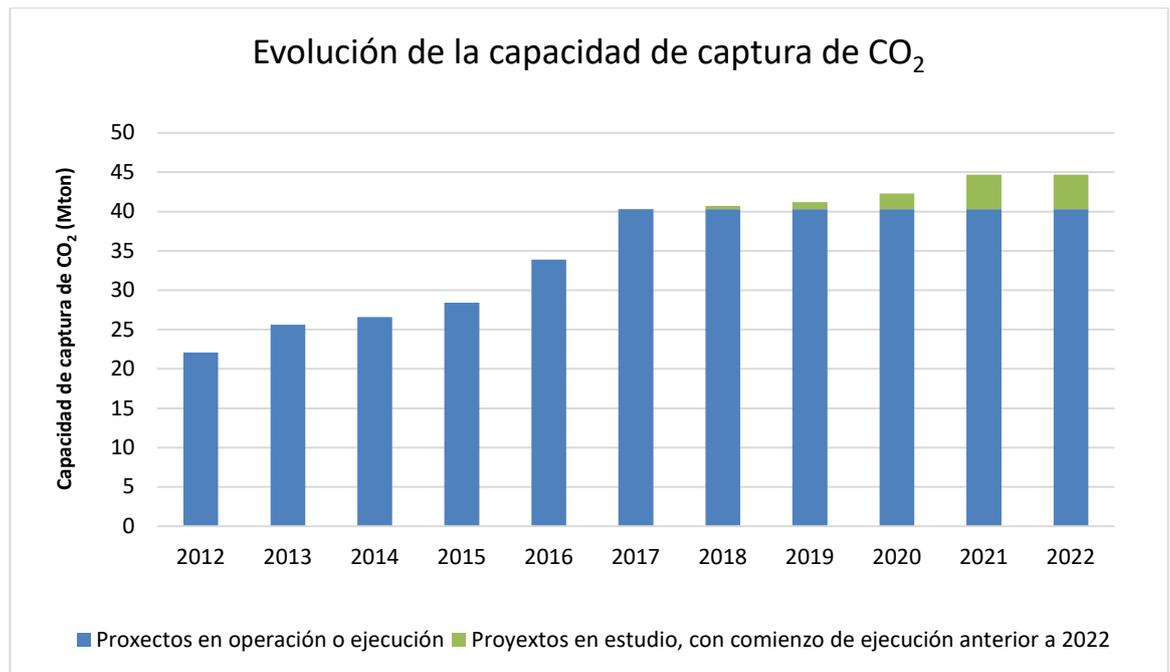


Figura 5.1: Evolución de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>

Dentro de los sistemas se pueden clasificar en:

- Sistemas de pre-combustión
- Sistemas de post-combustión
- Sistemas de oxycombustión

## 5.1 Sistemas de captura de post-combustión

Los sistemas de captura post-combustión están orientados para su aplicación en grandes focos emisores de CO<sub>2</sub>, elevando su concentración desde un 10-15% (concentración media inicial en los gases de escape) a una concentración cercana al 100% de CO<sub>2</sub>. Una vez alcanzada esta concentración, y al igual que en los sistemas de pre-combustión y oxycombustión, el CO<sub>2</sub> estaría listo para ser comprimido, transportado y almacenado o destinado a otros usos industriales. Existen diferentes tecnologías dentro de este campo: la absorción química, absorción física, membranas, separación criogénica, micro-algas o bacterias. Todos estos sistemas se analizarán a continuación.

El principal inconveniente de este tipo de captura es el alto coste energético que requiere el proceso

### 5.1.1 Absorción

#### 5.1.1.1 Absorción química

En este método, se elimina el dióxido de carbono del flujo de gases de escape al ponerlo en contacto con solventes químicos, con los que reacciona formando productos intermedios. Para reutilizar el solvente, es necesario regenerarlo, en cuyo proceso se emplea vapor a baja presión, que cede calor al solvente y sus productos intermedios, liberando el CO<sub>2</sub>. Sin embargo, las reacciones no se revierten completamente, a la salida de la torre de regeneración, el solvente todavía contiene pequeñas cantidades de CO<sub>2</sub> y productos intermedios.

La absorción química empleando MEA como solvente, es el método más utilizado para la separación del dióxido de carbono de un flujo de gases, tanto en procesos de purificación de gases como de producción de CO<sub>2</sub> para uso en la industria alimentaria. De hecho es el único sistema de captura en post-combustión con madurez técnica que se comercializa en el mercado.

En la Figura 5.1.1.1 se muestra un esquema simplificado de un sistema de absorción que emplea MEA como solvente.

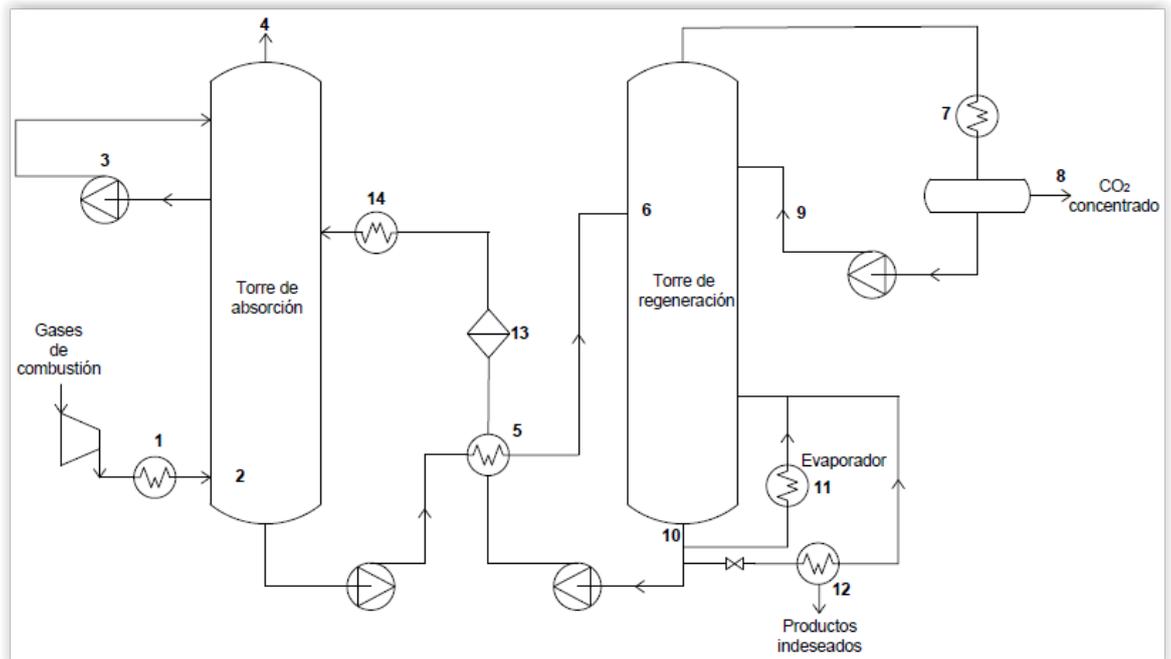


Figura 5.1.1.1: Esquema de un sistema de absorción de CO<sub>2</sub>

Los gases procedentes de la combustión se enfrían hasta una temperatura predeterminada (1), tras lo cual, se inyectan en la torre de absorción a una altura próxima a la base, donde entran en contacto con el solvente (2). El flujo de los gases de escape respecto al del solvente puede ser a contracorriente o cruzado. La torre de absorción se encuentra a una temperatura comprendida entre los 40 °C y los 60 °C. De este modo, el dióxido de carbono se diluye en el solvente y los gases de escape con una concentración muy baja de CO<sub>2</sub> fluyen hacia la parte superior de la torre de absorción, donde se lavan con agua, para retirarles cualquier partícula de solvente que puedan arrastrar (3), tras lo cual se liberan a la atmósfera (4). Respecto al solvente con alta concentración de CO<sub>2</sub>, se succiona por la base de la torre, mediante una bomba y, tras realizar un primer calentamiento de esta corriente aprovechando el calor cedido por otra corriente de solvente con baja concentración de CO<sub>2</sub> (procedente de la torre de regeneración) (5), se inyecta en la torre de regeneración, cerca del cielo de la torre (6). En la torre de regeneración, se calienta la corriente de solvente altamente concentrado de CO<sub>2</sub> (entre 100 °C y 140 °C), de forma que libera la mayor parte del CO<sub>2</sub>, que abandona la torre por su parte superior. Esta regeneración se realiza a una presión ligeramente superior a la atmosférica. Puesto que para la regeneración del solvente se utiliza vapor de agua, parte de este se ve arrastrado por el flujo de dióxido de carbono, por lo tanto, tras salir de la torre, se enfría esta corriente de CO<sub>2</sub> y vapor de agua, con el fin de condensar este último (7). De esta forma, la corriente de dióxido de carbono altamente

concentrada abandona el sistema, para ser comprimido y transportado (8), y el agua condensada se devuelve a la torre de regeneración (9).

El solvente con baja concentración de dióxido de carbono se succiona de la base de la torre, donde el flujo se divide en tres corrientes. La primera se lleva a un calentador, donde se eleva la temperatura del solvente y se recircula a la torre de regeneración (11). Una segunda se dirige hacia una purga (para eliminar productos derivados del solvente que pueden acelerar la degradación del mismo), tras lo cual, la corriente de solvente limpia se recircula a la torre de regeneración. Por último, la tercera corriente se bombea hacia el intercambiador de calor del punto 5, donde cede calor al solvente con alta concentración de CO<sub>2</sub>, para después pasar por un filtro (13) (para eliminar cualquier impureza dañina que contenga), enfriarlo hasta su temperatura óptima (14) e introducirlo en la torre de absorción para volver a comenzar el ciclo. Para vencer las pérdidas de carga que se producen en la torre de absorción, se puede instalar un ventilador al inicio del proceso, o bien modificar los ventiladores de la planta original, aumentando su potencia.

Para el caso concreto del solvente MEA en disolución acuosa, el proceso de absorción de CO<sub>2</sub> se rige, principalmente, por la reacción representada en la Ecuación 5.1.1.1:



Por su parte, las reacciones que rigen en la etapa de regeneración (nuevamente para el caso concreto de una disolución acuosa de MEA) son las representadas en la Ecuación 5.1.1.2 y Ecuación 5.1.1.3:



Los parámetros por los que se rige el tamaño, coste y viabilidad técnica de este proceso son:

- Caudal de gases de combustión: Determina, en parte, el tamaño de la torre de absorción (que es el elemento que representa la mayor partida de capital en el sistema)
- Concentración de CO<sub>2</sub>: limita la cantidad de solventes que se pueden utilizar. Para plantas de generación de energía, por lo general, los gases se encuentran a presión ligeramente superior a la atmosférica, y con presiones parciales de CO<sub>2</sub> de entre 3 y 15 kPa. Para estos casos, las aminas en solución acuosa son uno de los solventes más apropiados.

- Eliminación del CO<sub>2</sub>: Se pueden llegar a eliminar entre un 80% y un 95% del contenido total de dióxido de carbono en los gases de escape. A mayor porcentaje de CO<sub>2</sub> eliminado, mayor altura de la torre de absorción y, por tanto, mayor coste de la misma, junto con una cantidad de solvente mayor, aumentando también la energía necesaria para regenerarlo.
- Caudal de solvente: a mayor caudal de solvente, mayor tamaño de los equipos asociados a este.
- Requerimientos de energía: Suma de energía necesaria para la regeneración del solvente más la energía eléctrica consumida por bombas y ventiladores asociados al equipo.
- Requerimientos de enfriamiento: Asociados al enfriamiento de los gases de escape antes de tratarlos, al enfriamiento de la corriente de CO<sub>2</sub> y agua y al enfriamiento del solvente con bajo contenido en CO<sub>2</sub>.

El solvente químico más extendido es la MEA, aunque existen otros tipos de aminas que se emplean como solventes, así como amoníaco y carbonato potásico. Las propiedades deseadas en un solvente químico son:

- Alta capacidad de absorción.
- Ratios de absorción elevados para el CO<sub>2</sub>.
- Estabilidad térmica y química elevada.
- Requerimiento energético reducido para el proceso de regeneración.
- Baja presión de vapor.
- Bajo peso molecular.
- Baja viscosidad
- Baja tasa de degradación.

En cuanto a la MEA, es una amina primaria, que genera protonato de amina, bicarbonato y carbamato al reaccionar con el CO<sub>2</sub> en la torre de absorción. Algunas especies químicas, como el azufre, los NO<sub>x</sub>, o las partículas sólidas degradan este solvente apresuradamente, y forman compuestos químicos perjudiciales tanto para la planta como para el medio ambiente. Además, reducen la capacidad de absorción del CO<sub>2</sub> durante el proceso, por lo que es preciso eliminarlos antes de la entrada de los gases de escape a la torre de absorción. El oxígeno presente en los gases de escape también degrada el solvente y genera productos corrosivos, que afectan a la planta de captura, por lo que el contenido de

este gas en los gases de escape también deberá ser muy bajo. Como ventaja, presenta una elevada entalpía de reacción, por lo que reacciona con el CO<sub>2</sub> en un período de tiempo muy corto. Por el contrario, requiere gran cantidad de energía para regenerarlo.

Existen otros tipos de aminas, como la DEA, que es una amina secundaria, o la MDEA, que es una amina terciaria, que poseen propiedades diferentes. Las aminas primarias poseen una capacidad de captura de CO<sub>2</sub> reducida, inferior a 0,5 moles de CO<sub>2</sub> por cada mol de amina. Por su parte, las aminas secundarias y terciarias ofrecen mayor capacidad de absorción de CO<sub>2</sub>, mayor resistencia a la degradación, mayor resistencia a la corrosión y un menor requerimiento de energía para su regeneración. La DEA, por ejemplo, puede absorber hasta 0,7 moles de CO<sub>2</sub> por cada mol de esta, menor dependencia de la presión parcial del CO<sub>2</sub> y requiere en torno a un 7% menos de energía para su regeneración. Por el contrario, su tasa de reacción con el dióxido de carbono es lenta.

También es posible combinar distintas aminas para crear un nuevo solvente. El producto de esta mezcla de aminas, por lo general, ofrece las ventajas de las aminas iniciales por individual y, además, reduce las desventajas individuales de las mismas. Entre sus ventajas constan, una mayor tasa de reacción con el CO<sub>2</sub> para las aminas primarias y secundarias, mientras que se reduce la energía necesaria para regenerar las aminas terciarias [\[14\]](#).

Una de las combinaciones más prometedoras es la MDEA+PZ, que puede absorber hasta 0,99 mol de CO<sub>2</sub> por cada mol de solvente y requiere un 14% menos de energía para regenerarse. Por el contrario, su tasa de absorción se reduce a la mitad, en comparación con la MEA.

Por su parte, el amoníaco requiere una energía de regeneración mucho menor, llegando a consumir un 75% menos que la MEA en una planta de iguales características. Puede absorber varios contaminantes simultáneamente, tales como CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> o mercurio. Su capacidad de carga es de las más altas, alcanzando 1,2 moles de CO<sub>2</sub> por mol de solvente y su coste también es menor que el de las aminas. Como inconveniente, es un gas tóxico, con una presión de vapor elevada, por lo que se evapora fácilmente, pudiendo verse arrastrado por la corriente de gas limpio. Por tanto, los esfuerzos se centran en controlar estas pérdidas de amoníaco hasta valores aceptables (en cuanto a contaminación medioambiental se refiere). Para mitigar este efecto, tanto los gases a tratar como el amoníaco se enfrían hasta una temperatura de 20 °C. También es posible añadirle aditivos orgánicos que reducen la evaporación del amoníaco.

En cuanto al carbonato potásico, su tasa de reacción con el CO<sub>2</sub> es menor, como también lo es la energía necesaria para regenerarlo. Sin embargo, en combinación con la piperazina,

incrementa positivamente la tasa de reacción, así como la capacidad de absorción. Por el contrario, también aumenta la energía necesaria para su regeneración.

### 5.1.1.2 Absorción física

Este proceso se basa en la absorción de moléculas de gas (CO<sub>2</sub>) en un disolvente líquido. Dicha solubilidad depende en gran medida de las presiones parciales de los gases a capturar. Por lo general, estos métodos permiten la eliminación de gases ácidos como el H<sub>2</sub>S, además del CO<sub>2</sub>. Algunos además, permiten esta captura de modo selectivo o simultáneo. A continuación se exponen las características individuales del proceso Selexol, Rectisol, Purisol y la captura con solventes con flúor.

Respecto al Selexol, en la Figura 5.1.1.2.1 se muestra un esquema simplificado de este proceso. Este proceso permite la captura selectiva (en este caso, es necesario disponer de dos etapas, para capturar primero el H<sub>2</sub>S y después el CO<sub>2</sub>), o simultánea del H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub>, cuando estos se encuentran presentes con altas presiones parciales. El CO<sub>2</sub> se descarga a presión atmosférica, generalmente, lo que aumenta el trabajo de compresión previo a su transporte.

En el caso de la captura selectiva (caso de la Figura 5.1.1.2.1), para capturar el H<sub>2</sub>S se emplea una corriente de solvente con alto contenido en CO<sub>2</sub>. A continuación, el gas libre de ácido sulfhídrico entra en la segunda torre de absorción, donde se captura el CO<sub>2</sub> con solvente con bajo contenido en CO<sub>2</sub>.

Este proceso emplea un solvente con base de DEPG, que no reacciona con el gas a tratar ni forma sales estables que lo degraden (como en el caso de las aminas). Su viscosidad aumenta al reducir su temperatura, lo que reduce la transferencia de masa. Para capturar los gases ácidos, el solvente se mantiene a una temperatura reducida. Su presión de vapor es muy baja, por lo que no se necesitan equipos adicionales para limitar su pérdida por arrastre de los gases tratados. Su temperatura de operación se encuentra entre los -18 °C y los 175 °C [15], por lo que es un solvente estable térmicamente. Además no es corrosivo ni forma espumas. Para terminar, la energía necesaria para su regeneración es menor que la requerida por las aminas.

Respecto al proceso Rectisol, permite capturar simultáneamente o selectivamente el H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub>, al igual que el proceso Selexol. Este proceso está diseñado para gases con presencias muy reducidas de hidrocarburos, y se adapta a multitud de procesos químicos de purificación de gases. No obstante, su configuración es mucho más compleja la mayoría de procesos de absorción física.

Emplea metanol como solvente, y opera a temperaturas comprendidas entre los -62 °C y los -40 °C, pues su presión de vapor es elevada. Adicionalmente, suele requerir un sistema de lavado con agua, para eliminar las partículas de solvente arrastradas por el flujo de gases. Sus principales ventajas son su reducido coste y su gran disponibilidad a nivel mundial.

En cuanto al proceso Purisol, es ideal para la eliminación del H<sub>2</sub>S, pues la afinidad entre el solvente y este gases es mucho mayor que la afinidad entre el solvente y el CO<sub>2</sub> (del orden de 10 veces superior) [16]. Como solvente emplea NMP. Este solvente puede operar a temperatura ambiente o a temperaturas inferiores a -15 °C. Su presión de vapor es superior a la del DEPG o a la del solvente empleado en el proceso de absorción con flúor, por lo que se requiere un baño de agua para evitar que la corriente de gases arrastre partículas de solvente, pero se puede suprimir la unidad de recuperación del mismo si se trabaja a temperaturas bajas.

Por último, los el proceso de absorción con flúor, emplean un solvente con base de carbonato de propileno. Es adecuado para procesos donde el contenido de H<sub>2</sub>S sea muy reducido. Su afinidad por el CO<sub>2</sub> es muy alta, y para regenerar el solvente, se reduce la presión a la que está sometido, puesto que las fuerzas de atracción entre ambas especies se reducen en gran medida al reducir la presión. Se puede aplicar a procesos de pre-combustión de generación de hidrógeno, pues su afinidad por el hidrógeno e hidrocarburos es muy reducida.

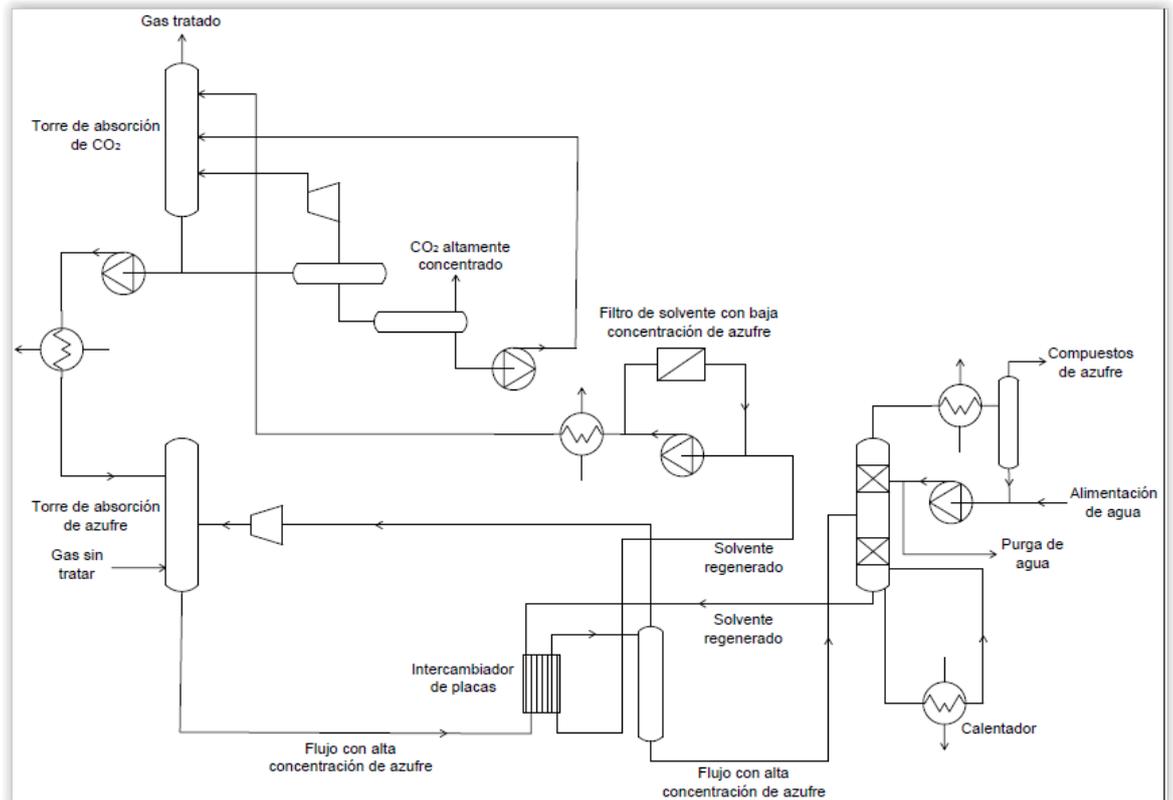


Figura 5.1.1.2.1: Esquema simplificado del proceso Selexol

### 5.1.1.3 Adsorción

Este sistema también se ha utilizado en la industria química durante muchos años, en sectores como la purificación del gas natural o la producción del amoníaco. Este proceso se desarrolla a alta presión, por lo cual, para aplicarlo a plantas donde los gases de escape salgan a presión cercana a la atmosférica (como es el caso de la mayoría de centrales de producción de energía eléctrica) se requiere una etapa de compresión previa (elevando la presión de los gases de escape hasta un mínimo de 20 bar), aumentando considerablemente el coste de operación. Sin embargo, en el proceso global de captura, transporte y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, este no sería un factor determinante, pues el CO<sub>2</sub> tiene que ser comprimido antes de almacenarse.

Se basa en un proceso de adsorción y uno de regeneración, operando cíclicamente. En el caso de adsorción física, el adsorbente es un material en estado sólido. El proceso de adsorción persiste hasta alcanzar el equilibrio, tras lo cual, es necesario regenerar el solvente, para lo cual se puede reducir la presión o aumentar la temperatura del adsorbente. Ofrece un rango de temperaturas de operación amplio, junto con una baja energía de regeneración y no se produce pérdida de líquidos, como en la absorción química.

En el caso de la adsorción física, el proceso está basado en la capacidad de los sólidos para atrapar a ciertos gases en sus poros, cuando estos gases están sometidos a una presión elevada.

En cambio, en la adsorción química, el gas capturado reacciona con la superficie del adsorbente, formando enlaces químicos que se revierten en la etapa de regeneración. En este caso, la regeneración se realiza, preferiblemente por aumento de la temperatura del adsorbente. La desventaja de este proceso de regeneración es la lentitud del proceso, en comparación con la regeneración por reducción de presión. En caso de realizarse la regeneración por aumento de la temperatura, si la diferencia entre las temperaturas en la etapa de adsorción y regeneración es pequeña, se beneficia la eficiencia de la planta [17]. También es posible impregnar superficies (principalmente de alúmina y sílice) con especies químicas como las aminas o el carbonato potásico, formando solventes sólidos. Estos solventes sólidos ofrecen una mayor capacidad de captura y selectividad del CO<sub>2</sub>, ratios de adsorción/regeneración elevados, alta estabilidad, baja energía de regeneración o una tasa de corrosión muy baja.

Existen múltiples métodos para regenerar los adsorbentes: PSA, VSA, TSA, VPSA, PTSA o el VTSA. En cuanto al primero, se explica en mayor detalle en el Apartado 5.2.1.3.1. En cuanto al VPSA, el consumo de energía del proceso es bajo, y su principio de funcionamiento es simple. Sin embargo, es necesario enfriar los gases antes de la captura del CO<sub>2</sub> y, dependiendo del adsorbente empleado, también será necesario eliminar los óxidos de azufre. La presencia de agua reduce la capacidad de captura del CO<sub>2</sub>, por lo que también conviene secar previamente el gas a tratar. Empleando Zeolita 13X como adsorbente, se pueden alcanzar purzas del CO<sub>2</sub> del 99% junto con tasas de captura de este gas que pueden alcanzar el 70%.

En cuanto al TSA, consume menos energía en su operación respecto a un proceso de absorción química, pero es necesario que el gas que recibe esté libre de agua. Sus principales inconvenientes son el tiempo necesario para regenerar el adsorbente y la gran cantidad de adsorbente necesario.

El proceso PTSA puede reducir el consumo energético hasta en un 11%, respecto al PSA, alcanzando una captura de CO<sub>2</sub> del 90%, con una pureza del CO<sub>2</sub> del 99%, empleando zeolitas como adsorbente en este último estudio.

Los solventes sólidos se pueden clasificar en: solventes sólidos y solventes químicos.

Dentro de los solventes sólidos, se encuentran los carbones activos, las zeolitas y los MOF's. Los carbones activos ofrecen áreas superficiales muy altas, no se ven afectados por

la presencia de agua, su coste es inferior al de las zeolitas y su tasa de captura es muy elevada. A bajas presiones, ofrecen una menor capacidad de adsorción que las zeolitas, pero a presiones elevadas, esta relación cambia. Las zeolitas presentan estructuras que se pueden personalizar dependiendo de la aplicación, modificando el tamaño de los poros y volviéndolo uniforme, por ejemplo. La pureza del CO<sub>2</sub> capturado es muy alta, pero el consumo energético también es elevado. Pueden operar a temperaturas superiores a los 500 °C. Respecto a los MOF's, son estructuras todavía en investigación. Ofrecen una capacidad de absorción elevada siempre que no se opere a altas temperaturas o bajas presiones, y su consumo energético es bajo. Al igual que las zeolitas, su estructura se puede modificar fácilmente. Son poco tolerantes al vapor de agua y otras impurezas contenidas en el gas a tratar.

En cuanto a los solventes químicos, se clasifican en solventes naturales y solventes sintéticos. Los primeros ofrecen tasas de reacción elevadas, y su coste es bajo, mientras que los segundos ofrecen mayor durabilidad. En esta categoría se incluyen los solventes basados en litio, solventes basados en sodio, solventes basados en potasio y los solventes sólidos de aminas.

Los solventes basados en litio pueden emplearse en procesos de regeneración TSA. Los silicatos de litio, por ejemplo, capturan CO<sub>2</sub> por debajo de 720 °C, y lo liberan por encima de esta temperatura. Ofrecen gran capacidad de captura, tasas de reacción altas, amplio rango de temperatura de operación y en la concentración del CO<sub>2</sub>, pero son materiales caros y tras un tiempo de operación prolongado a temperaturas cercanas a las del WGS, pierden capacidad de absorción.

Por su parte, los solventes basados en sodio operan a 60-70 °C durante la etapa de captura, y a 120-200 °C durante la etapa de regeneración. Requieren un cantidad similar a la MEA para su regeneración.

En cuanto a los solventes basados en potasio, pueden regenerarse a temperaturas inferiores a los 140 °C, mientras que la etapa de captura puede producirse a 70-90 °C.

Por último, los solventes sólidos de aminas pueden adsorber tanto el agua como el CO<sub>2</sub>. La presencia de SO<sub>2</sub> y oxígeno las daña. Sin embargo, amplían la capacidad de adsorción del material que les sirve de soporte. La etapa de captura puede darse a 40 °C, mientras que la de regeneración puede completarse a 110 °C. La pureza del CO<sub>2</sub> capturado es elevada.

#### 5.1.1.4 Procesos basados en calcio

Este método emplea solventes en estado sólido, en lugar de en estado líquido. Estos sistemas, en inglés, se conocen como “calcium looping cycle” o “carbonate looping cycle”. Para estos procesos, es necesario reducir notablemente la presencia de compuestos que contengan azufre en su composición, pues son perjudiciales para el ciclo. La corriente de gas desulfurada se introduce en el carbonatador, donde el dióxido de carbono reacciona con el óxido de calcio, formando carbonato cálcico. A continuación, el carbonato cálcico se extrae de este equipo, y se conduce al regenerador, donde se revierte la reacción (suministrando calor), liberando una corriente de CO<sub>2</sub> altamente concentrado, y el óxido cálcico se recircula al carbonatador de nuevo. Por su parte, el flujo de gases limpio se libera a la atmósfera.

Este proceso se explica en más detalle en la sección 5.2.2.1.

#### 5.1.1.5 Membranas

Por lo general, se utilizan en la eliminación del CO<sub>2</sub> contenido en los gases de combustión procedentes de la combustión de gas natural a alta presión y donde el dióxido de carbono se encuentra en una alta concentración.

Los sistemas que se pueden encontrar en el mercado, están equipados con membranas de polímeros, lo que repercute en un consumo de energía mayor que en un proceso de absorción tradicional, y el porcentaje de CO<sub>2</sub> recuperado es inferior.

Su funcionamiento se basa en la capacidad de ciertas membranas para permitir el paso únicamente de una o varias especies químicas (en este caso CO<sub>2</sub>, principalmente). La efectividad de la reacción es directamente proporcional a la presión diferencial entre ambos lados de la membrana. Las características más importantes de las membranas son su permeabilidad y su selectividad. La primera refleja la cantidad de una sustancia (CO<sub>2</sub> en este caso) que puede transportar una membrana para una presión diferencial y una superficie de área determinada. Esto determina el área de membrana necesaria para tratar un determinado flujo de gases. La segunda característica está relacionada con la pureza de la especie eliminada de la corriente de gas a tratar, pues una membrana puede permitir el paso de únicamente una especie, de varias, o puede permitir el paso de una principalmente y un pequeño porcentaje de otras. Por lo tanto, la membrana ideal para la separación de CO<sub>2</sub> sería una membrana que únicamente permitiera el paso de esta especie química y que además, tuviese una gran permeabilidad, para reducir el área de membrana necesaria y reducir el volumen del sistema.

Las membranas se pueden clasificar en: poliméricas, inorgánicas y modificadas.

Las membranas poliméricas requieren un menor consumo de energía, en comparación con el sistema PSA, y su coste es bajo. Su consumo energético se puede reducir todavía más si se reduce la presión en el lado del permeado. Como desventajas, se dañan a temperaturas elevadas y su eficiencia se reduce si existe agua o SO<sub>2</sub> en la corriente de gases. Las membranas inorgánicas pueden operar a mayores temperaturas que las poliméricas, y pueden ser porosas o no porosas. Las primeras son más baratas y ofrecen mejor permeabilidad, a cambio de una menor selectividad.

Para mejorar la selectividad de las membranas, se ha planteado la idea de que la corriente de gases esté en contacto con un lado de la membrana, y el otro lado de la membrana esté en contacto con un solvente. De esta forma, el CO<sub>2</sub> pasaría del lado de la corriente de gases hacia el lado del solvente, mientras que otras especies químicas que también podrían atravesar la membrana, no lo hacen, pues muestran menor afinidad hacia el solvente.

Otra línea de investigación se orienta hacia la incorporación de componentes biomiméticos en la estructura de la membrana, buscando imitar procesos que se dan en la naturaleza. Se está tratando de desarrollar un sistema de membrana líquida catalizado mediante la enzima anhidrasa carbónica, que reduciría drásticamente el consumo de energía para la captura del CO<sub>2</sub>, respecto a un sistema tradicional de absorción con aminas, además de reducir el coste de inversión inicial. Los problemas de mayor envergadura a los que se enfrentan estas estructuras son las deposiciones de especies químicas sobre las membranas, que reduzcan o anulen su permeabilidad o selectividad y el desarrollo de membranas con un área lo suficientemente grande.

Actualmente, los sistemas de membranas no son económicamente competitivos en comparación con un sistema tradicional basado en la captura de CO<sub>2</sub> mediante aminas, y los campos en los que deben de mejorarse estas estructuras son: conseguir una mayor selectividad, creación de membranas de mayor superficie aplicables a procesos industriales, ampliar el rango de temperaturas en el que pueden operar y alcanzar mayor tolerancia a impurezas contenidas en los gases a tratar.

#### **5.1.1.6 Criogénica**

La captura criogénica del CO<sub>2</sub> se basa en los distintos puntos de rocío de cada especie química presente en los gases de escape. Cada especie química posee una temperatura de condensación para una determinada presión. En los gases de escape de una combustión con aire, el compuesto mayoritario es el nitrógeno, seguido del CO<sub>2</sub> y el agua.

Suponiendo que estos fuesen los únicos productos de una combustión, en primer lugar se condensaría el agua, y en la etapa siguiente, se condensaría el CO<sub>2</sub>. El gas final sería nitrógeno con un contenido muy reducido de agua y CO<sub>2</sub>.

A continuación se explica el funcionamiento de una planta de este tipo aplicada a la captura del CO<sub>2</sub> y, para simplificar, se supondrá que los componentes del flujo de gases son, únicamente, nitrógeno, dióxido de carbono y agua. El proceso consta de tres etapas: captura, recuperación del dióxido de carbono y recuperación del agua y enfriamiento del lecho.

El flujo de gas caliente entra en un condensador compacto, el cual se encuentra a temperaturas criogénicas. Al principio, el agua se enfría, mientras que la superficie del condensador se calienta. Al alcanzar la temperatura de rocío del agua, esta comienza a condensar sobre la superficie del condensador. Hasta que no se estabiliza la temperatura, existe un flujo de agua que se evapora sobre el condensador y un flujo de agua condensada que se evapora al entrar en contacto con el gas caliente. A efectos prácticos, la fracción de agua solidificada es muy baja, y su presencia no afecta al equipo.

A continuación, en una posición más avanzada del lecho, el flujo de gas seco se continúa enfriando hasta que el CO<sub>2</sub> comienza a condensar. El proceso es análogo al anterior, exceptuando que a presión atmosférica, el CO<sub>2</sub>, no se puede licuar, y por tanto, se deposita sobre la superficie del condensador. Este proceso continúa hasta que se ha condensado todo el CO<sub>2</sub> o bien el flujo de gas alcanza el final del condensador.

Comienza ahora la segunda etapa. La parte inicial del condensador se encuentra más caliente que al inicio, pues ha absorbido calor del flujo de gas. El flujo de gas se sustituye por un flujo de dióxido de carbono puro. Esta corriente, al entrar en contacto con una temperatura más caliente (el inicio del condensador), aumenta su temperatura. En razón de la mayor presión parcial del CO<sub>2</sub> en el condensador, en comparación con la primera etapa, se puede depositar más CO<sub>2</sub> al inicio de esta segunda etapa. Tras estos instantes iniciales, el CO<sub>2</sub> depositado sublima, absorbiendo calor de la corriente de dióxido de carbono puro. A la salida del condensador, se obtiene una corriente de CO<sub>2</sub> pura. La mayor parte de esta corriente se dirige a la etapa de compresión y transporte de CO<sub>2</sub>. Una fracción menor se emplea para la etapa de recuperación del CO<sub>2</sub>.

Para finalizar, la etapa de recuperación del agua y enfriamiento del condensador. El agua se evapora al entrar en contacto con un flujo de gas limpio caliente, para lo cual se puede emplear la corriente de nitrógeno que se ha obtenido a la salida del condensador. Una vez se ha evaporado todo el agua, se procede al enfriamiento del condensador.

Para un flujo de gas determinado, manteniendo constantes la temperatura de entrada y la composición del mismo, la superficie del condensador aumenta al aumentar la tasa de CO<sub>2</sub> que se desea capturar.

Por otra parte, en una central de generación de energía eléctrica, no se puede interrumpir el flujo de gases de escape. Por tanto, se hace necesario la instalación de varios condensadores en paralelo. Mientras uno está en la etapa de captura, el segundo o los demás están en la etapa de recuperación de CO<sub>2</sub>, agua y enfriamiento.

Este sistema consume una gran cantidad de energía para enfriar el condensador, pues en este se alcanzan temperaturas inferiores a los -130 °C [18]. Sin embargo, esta es una temperatura mucho más elevada que la alcanzada en las unidades de separación de aire, que alcanzan temperaturas inferiores a los -180 °C [19] para producir oxígeno de gran pureza.

También es posible extraer el CO<sub>2</sub> en estado líquido, si el condensador opera a una presión superior a la presión del punto triple de esta especie (5,2 bar), sin embargo, esto requiere comprimir el flujo de gases de combustión (entre los que está presente el agua y el nitrógeno), lo que reduce la eficiencia de la planta. La ventaja que ofrece es comprimir el dióxido de carbono en estado líquido hasta las temperaturas de transporte, y después calentarlo, reduciendo considerablemente la energía necesaria para su compresión.

Una tercera opción sería extraerlo en estado sólido, lo que también reduce el trabajo de compresión, en comparación con comprimirlo en estado gaseoso, y además evita la necesidad de comprimir los gases de escape, pudiendo operar el lecho a presión atmosférica (presión de salida de los gases en la mayoría de las plantas). Sin embargo, habría que decir. Su eficiencia puede alcanzar el 98% [20].

#### 5.1.1.7 Bacterias

Algunas bacterias procariontas pueden producir productos de alto valor añadido (etanol, acetona o metano, entre otros) cuando se encuentran en un ambiente con un contenido de dióxido de carbono elevado. Si se averigua cuáles son las células que se reproducen en condiciones de altos niveles de CO<sub>2</sub>, y posteriormente cuáles son los genes que se encargan de desarrollar estas reacciones químicas, podrían desarrollarse organismos, mediante bioingeniería, que produzcan, a partir de una especie química de bajo o nulo valor añadido, productos con un valor de mercado elevado, reduciendo los costes globales de los procesos de captura y almacenamiento de dióxido de carbono y, a su vez, despertando el interés de empresas en este tipo de procesos.

Los factores del medio que influyen en este proceso son: el pH, la temperatura, la concentración de donantes y receptores de electrones, las tasas de concentración y difusión de nutrientes y metabolitos. En consecuencia, es necesario averiguar en qué condiciones es posible aplicar esta tecnología, para comprobar si es posible aplicarla a la captura de CO<sub>2</sub> en condiciones industriales.

## 5.2 Sistemas de captura pre-combustión

Los sistemas de pre-combustión se utilizan, principalmente, para la producción de hidrógeno, aunque también se pueden utilizar para producir combustibles con una relación H-C más alta, y así emitir menos CO<sub>2</sub> a la atmósfera al quemar estos. Como se puede ver en la Figura 5.2.1 [21], en el año 2008, de una producción mundial de aproximadamente 50 millones de toneladas [22], casi la mitad se produjo mediante el reformado del gas natural (también conocido como “steam methane reforming”). En el año 2008, más de la mitad del hidrógeno producido se destinó a la fabricación de amoníaco, como se puede ver en la Figura 5.2.2 [23], mientras que el 25% se destinó a usos en refinerías, principalmente en procesos de “hydrocracking” (utilizados para romper cadenas moleculares grandes, para producir hidrocarburos más ligeros). En los últimos años, la demanda de hidrógeno para estos procesos ha aumentado [24].

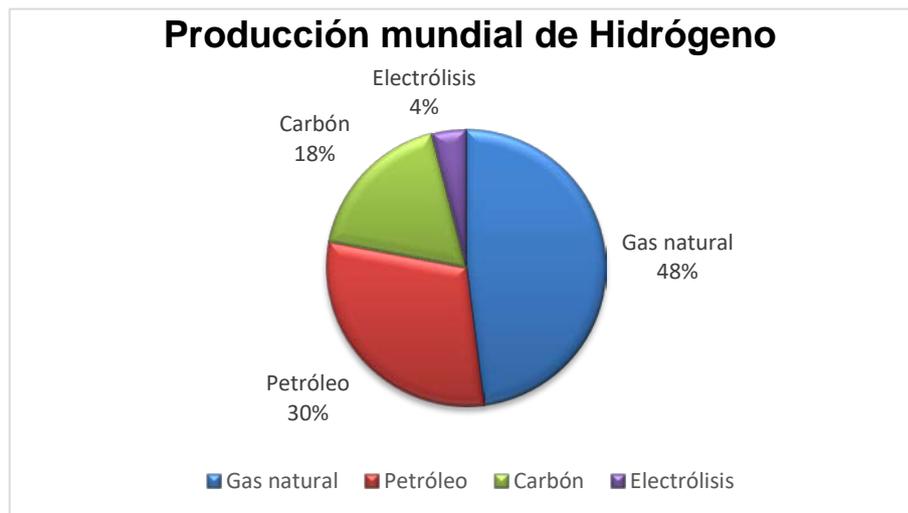


Figura 5.2.1: Producción mundial de hidrógeno en función de la materia prima

Los sistemas de pre-combustión se basan en retirar el carbono de un combustible antes de que este se quemé, como se muestra en la Figura 5.2.3.

En el punto siguiente se estudian las técnicas actuales para la producción de hidrógeno, que es el mercado principal de esta tecnología, y que produce una gran cantidad de CO<sub>2</sub> en su operación.

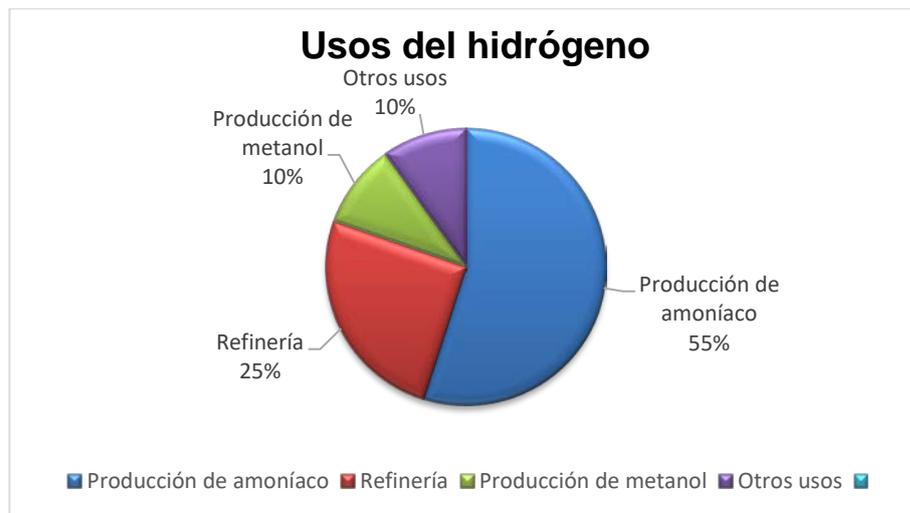
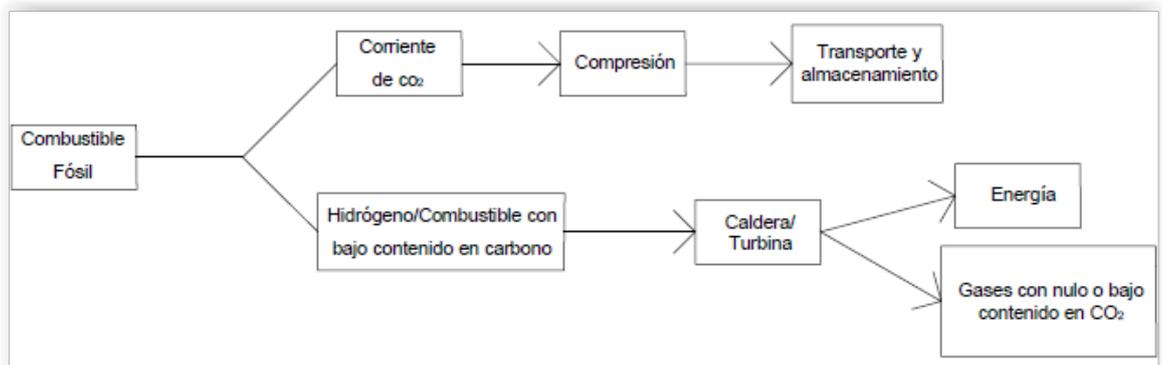


Figura 5.2.2: Usos del hidrógeno por sectores

Figura 5.2.3: Concepto de un sistema de captura de CO<sub>2</sub> con pre-combustión

### 5.2.1 Tecnologías iniciales

El método más extendido para producir hidrógeno es el SMR, que emplea gas natural como materia prima. Además de este proceso, también puede utilizarse oxígeno de alta pureza en lugar de vapor de agua (oxidación parcial), el reformado auto-térmico (una mezcla de los dos procesos anteriores), la gasificación de carbón (también es aplicable utilizando residuos de petróleo o biomasa como materia prima). Todos estos procesos se explicarán en el mismo orden que han sido citados. Con el tiempo, se estudiaron mejoras y alternativas de estos procesos, con la intención de aumentar la eficiencia y simplificar el proceso. Esto es el caso de la reacción de adsorción mejorada, los reactores de membrana para la producción de hidrógeno con captura de CO<sub>2</sub>, el reformado en micro-canales, etc... Estos sistemas recientes se estudiarán en el apartado 5.2.2.

### 5.2.1.1 Reformado de metano por vapor de agua

El gas natural comercial es un combustible que apenas contiene azufre. Sin embargo, cuando se extrae del pozo contiene ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), entre otros componentes indeseables que necesitan ser eliminados del producto antes de comercializarlo. Aun así, es necesario purificar el gas natural comercial para un proceso SMR, pues el azufre es muy perjudicial para los catalizadores que se utilizan en este sistema.

En la Figura 5.2.1.1.1 se muestra un esquema simplificado de este proceso, que se explica a continuación. A la salida del purificador, se inyecta vapor de agua en la corriente de gas natural desulfurada (2), y esta mezcla se calienta hasta una temperatura de 700-990 °C (3), y a una presión comprendida entre 20 bar y 30 bar, hasta que en el punto 3 entra en el catalizador de alta temperatura. Para calentar el vapor y el gas natural, se quema parte del combustible primario, que puede alcanzar un valor de hasta un 22% del volumen total de gas natural [25], puesto que la reacción de vapor de agua con el gas natural es endotérmica. A la salida del catalizador, se obtiene una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H<sub>2</sub>), siguiendo la reacción de la Ecuación 5.2.1.1.1 (esta mezcla se denomina “syngas”).



A continuación, en el punto 4, esta mezcla de CO y H<sub>2</sub> se enfría, para adecuarlo a la temperatura de trabajo del reactor “shift” de alta temperatura (400-550 °C). Este reactor utiliza hierro y cromo como catalizador, para oxidar el CO a CO<sub>2</sub> (este proceso se conoce como “Water Gas Shift”) y, continuar produciendo H<sub>2</sub>. Este proceso sigue la reacción de la Ecuación 5.2.1.1.2:



A la salida del primer reactor, la concentración de CO desciende hasta el 2-3%. En el punto 6, la mezcla de gases vuelve a enfriarse (pues la oxidación de CO a CO<sub>2</sub> es una reacción exotérmica, y el reactor shift de baja temperatura opera a una temperatura inferior al primero), hasta una temperatura de 180-350 °C, y se introduce en el reactor shift de baja temperatura, que utiliza cobre como catalizador. En el punto 8, la concentración de CO oscila entre el 0,2% y el 1%.

En el punto 8, se enfría nuevamente la mezcla de gases, y se retira la humedad que pueda contener. En el punto 10, se separa el CO<sub>2</sub> del hidrógeno mediante absorbentes químicos. En plantas antiguas se utilizan aminas o carbonato potásico como absorbente, con lo que



una calidad inferior, y el tamaño de los equipos es más compacto que en el SMR. Sin embargo, necesita una inversión inicial alta y se forman depósitos de carbono en el catalizador, con lo que aumentan los costes de mantenimiento.

Si la planta de producción de hidrógeno es grande, es necesario emplear oxígeno de mayor pureza, para lo que se emplea oxígeno obtenido a través de separación criogénica (esta tecnología opera a una temperatura de -184 °C aproximadamente [27]). Esto supone una todavía mayor inversión inicial, además de un consumo eléctrico muy alto, necesario para alimentar la unidad de separación de aire. En contraposición, ofrece una eficiencia mayor en el proceso y un coste de gasificación bajo, así como un bajo contenido de nitrógeno en el syngas; lo que reduce los costes de producción de hidrógeno.

Para finalizar este apartado, se explicará en qué consiste el reformado auto-térmico de gas e hidrocarburos ligeros. Este proceso es una combinación de los dos anteriores. En este proceso, el hidrocarburo reacciona con vapor de agua y oxígeno al mismo tiempo, la reacción exotérmica del hidrocarburo con el oxígeno aporta el calor requerido por la reacción del vapor de agua con el hidrocarburo. Las temperaturas de operación se encuentran entre 950 °C y 1050 °C [28]. Este proceso se realiza a una presión comprendida entre los 30 bar y los 100 bar manométricos [29]. Este proceso sigue la reacción de la Ecuación 5.2.1.1.4 (en este caso, se especifica la reacción para el caso particular del metano):



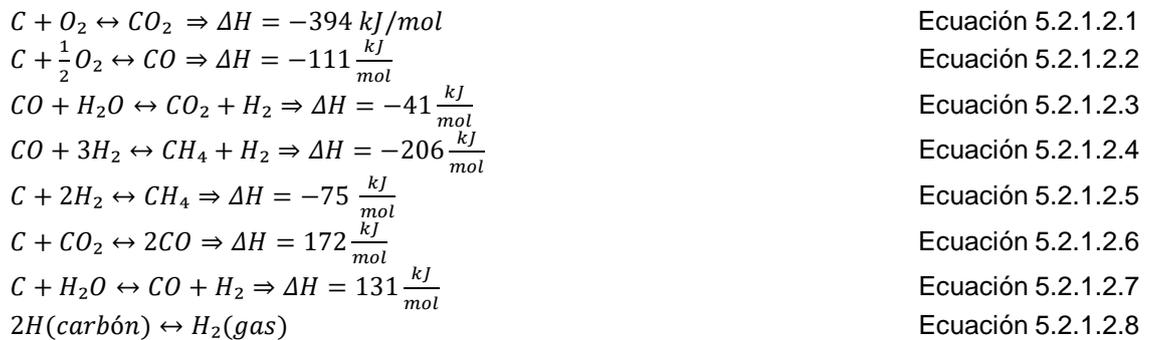
Este método ofrece un coste de inversión en el reactor menor, así como elimina las emisiones de CO<sub>2</sub> provenientes de la combustión de parte de la materia prima (necesario en el reformado por vapor de agua), al igual que la oxidación parcial. Para unidades muy grandes, presenta costes de operación inferiores a la oxidación parcial. Sin embargo, con respecto al reformado por vapor, necesita una unidad de producción de oxígeno igual que la oxidación parcial, que tiene un coste de compra y operación elevado, así como se necesita de un espacio mayor para instalar todos los equipos. Su eficiencia puede alcanzar el 76%, siendo inferior a la del reformado por vapor de agua [30].

### 5.2.1.2 Gasificación de carbón, residuos de petróleo o biomasa

Este proceso se puede emplear para la producción de hidrógeno, hidrocarburos ligeros (a Fischer-Tropsch), producción de metano... Este proceso se puede alimentar con carbón, residuos de petróleo o biomasa y, dependiendo de las características específicas de cada variante, se podrá alimentar al mismo con cualquier tipo de carbón, residuo de petróleo o

biomasa, o sólo con algunas variantes. Existen multitud de sistemas agrupados dentro de la categoría de gasificación de carbón, residuos de petróleo o biomasa, y cada uno tiene, obviamente, sus peculiaridades. En función de la aplicación, se instalara una planta basada en un sistema o en otro.

El proceso es similar a una oxidación parcial, el carbón (seco o en lechada) se inyecta en el gasificador, donde se oxida parcialmente con aire u oxígeno. La energía liberada por la oxidación de parte del carbón, aporta la energía necesaria para otras reacciones. A continuación se exponen las reacciones más importantes de este proceso. Las reacciones de las Ecuaciones 5.2.1.2.1 a 5.2.1.2.5 (ambas incluidas) son exotérmicas, mientras que las Ecuaciones 5.2.1.2.6 a 5.2.1.2.8 son endotérmicas.



Las reacciones de las Ecuaciones 5.2.1.2.1 y 5.2.1.2.2 son reacciones de combustión de carbono. La reacción de la tercera ecuación es un intercambio gas-agua. Las reacciones de las Ecuaciones 5.2.1.2.4 y 5.2.1.2.5 son reacciones de metanización. La sexta reacción se conoce como Reacción Boudouard, y representa la gasificación del dióxido de carbono. La Ecuación 5.2.1.2.7 se representa la reacción vapor-carbono (gasificación con vapor de agua). Por último, la Ecuación 5.2.1.2.8, representa la liberación del hidrógeno contenido en la materia prima.

Las reacciones de metanización son importantes en los sistemas de baja temperatura, y se ven favorecidas en sistemas que trabajen a alta presión. El resto de reacciones predominan en sistemas que operen a altas temperaturas. Si la materia prima contiene azufre (algunos carbones bituminosos pueden contener hasta un 4% de azufre en peso [\[31\]](#), este se transforma en ácido sulfhídrico y, en menor cantidad sulfuro de carbonilo. Si el producto final se pretende comercializar, es necesario retirar el azufre por las exigencias requeridas en el producto final. Si por el contrario, el syngas se va a quemar para producir energía eléctrica, será necesario retirar el azufre antes de enviar los gases de escape a la atmósfera, debido a las normativas medioambientales. El nitrógeno que puede estar contenido en la materia

prima en distintas especies químicas, puede convertirse a N<sub>2</sub>. Esta reacción se ve favorecida en los sistemas que operan a alta presión y temperatura. Si, por el contrario, los sistemas operan en unas condiciones de baja presión y temperatura, el nitrógeno tenderá a formar amoníaco y, en mucha menor medida, cianuro de hidrógeno.

El proceso consta de las siguientes etapas. En primer lugar, se produce la gasificación en dos fases. La primera fase consiste en una pirolisis a una temperatura inferior a 600 °C, donde el carbón se convierte en sub-coque de carbono fijo (char) a medida que aumenta la temperatura. Asimismo, se forman breas, fenoles y aceites y gases hidrocarbonados. En la segunda fase, el char se mezcla con dióxido de carbono, hidrógeno, oxígeno y vapor de agua, con el que reaccionara y formará los productos deseados.

Si lo que se desea es producir hidrógeno, se debe incorporar un reactor shift para convertir el monóxido de carbono en dióxido de carbono, en un proceso similar al reformado de gas natural, y aumentar la producción de H<sub>2</sub>. A la salida del reactor shift, se extrae el CO<sub>2</sub> y se procede a su compresión, transporte y almacenamiento.

Los procesos de gasificación se pueden clasificar en función del tipo de gasificador. Existen gasificadores de lecho fijo (o contracorriente), gasificadores de parrilla rotatoria, de lecho fluidizado (o de mezcla a contracorriente), de flujo arrastrado, lecho de fluido burbujeante y de gasificación indirecta.

En los gasificadores de lecho fijo, el carbón se dispone en una columna (dentro de un cilindro), y se soporta mediante una parrilla. El carbón entra por la parte superior, como se muestra en la Figura 5.2.1.2.1 [\[32\]](#).

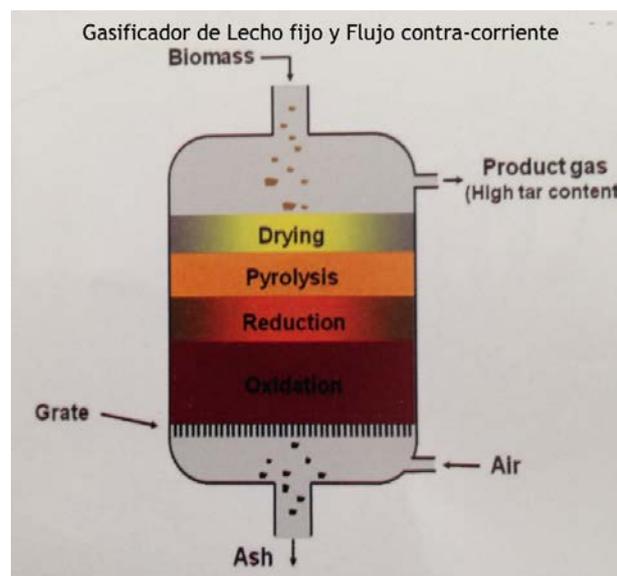


Figura 5.2.1.2.1: Gasificador de lecho fijo a contracorriente

En la parte superior de la columna, el gas se seca y se calienta, mediante el calor cedido por el gas producido, que se desplaza en sentido ascendente (a contracorriente del carbón). A medida que el carbón va descendiendo, va liberando los componentes volátiles (el espacio en que sucede este proceso se conoce como zona de carbonización). Tras la zona de carbonización (en una posición más cercana a la base de la columna) el char se gasifica al reaccionar con oxígeno y vapor de agua, siguiendo las reacciones indicadas anteriormente. Al entrar las corrientes de oxígeno y vapor de agua por la parte inferior de la columna, las temperaturas más altas se registran en las inmediaciones de la base de la columna de carbón.

Las características de este lecho son:

- Produce hidrocarburos líquidos tales como breas y aceites
- El gas saliente contiene una fracción alta de metano
- Baja demanda de oxígeno.

En función del modelo de gasificador de lecho fijo, se inyectará vapor de agua en exceso para mantener la temperatura en la zona de combustión por debajo de la temperatura de fusión de las cenizas o, por el contrario, estas se extraerán en forma seca. Otros lechos están diseñados para tratar partículas de menor tamaño o para manejar carbones aglutinantes.

En cuanto a los gasificadores de lecho fluidizado, el carbón entra por un lateral del reactor (que tiene forma cilíndrica, al igual que el anterior), mientras que el oxígeno y el vapor de agua se inyectan por la base del gasificador. Las partículas de carbón se mantienen en movimiento constante, debido a la corriente ascendente de gases. Las partículas de char que arrastra la corriente de gases se recuperan y se devuelven al gasificador. Las cenizas se extraen por la parte inferior y, al igual que en los gasificadores de lecho fijo, se extraen por la parte inferior, bien en forma líquida o seca.

Las características más importantes de estos gasificadores son:

- Requieren un reciclado del char intenso.
- Las temperaturas de operación son moderadas, y se mantienen uniformes.
- Necesita un aporte de oxígeno mayor que un gasificador de lecho fijo.
- El consumo de vapor de agua es moderado.
- Si la materia prima es un carbón de alta calidad (como la antracita), es necesario instalar sistemas adicionales para lograr una conversión de carbono alta.

- Medios adicionales para manipular carbones aglutinantes.

Existen distintos modelos de gasificadores de lecho fluido para adecuarse al tratamiento de cenizas en estado sólido o líquido, así como para el reciclado del char.

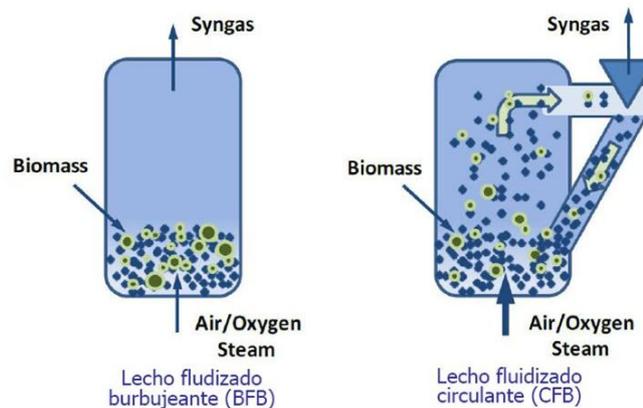


Figura 5.2.1.2.2: Esquema básico de un gasificador BFB y un CFB

Respecto a los gasificadores de lecho fluido burbujeante (una variante de los lechos fluidizados), la materia prima se introduce cerca de la base del gasificador, y el oxígeno y el vapor de agua se introducen por la parte inferior. Existen dos subtipos, uno de lecho fluido circulante (CFB) y otro de lecho fluido burbujeante (BFB). En los CFB, el oxidante, al desplazarse a una velocidad muy alta, arrastra las partículas del lecho, por lo que el sistema necesita un separador (por lo general ciclónico), que impida que estas partículas lleguen a los enfriadores. Las partículas separadas se reconducen al gasificador. Este tipo de lechos permiten una distribución uniforme de la temperatura, así como una reacción estable. En la Figura 5.2.1.2.2 [33], se puede ver un esquema de estos dos tipos de gasificadores.

En los gasificadores de gasificación indirecta (twin bed), las reacciones se producen en una primera cámara, y el calor se transmite al gasificador mediante un lecho de material caliente. La materia prima entra al gasificador por un lateral, y entra en contacto con el lecho caliente, dando lugar al calentamiento de la materia prima, y a su posterior pirolisis. El lecho y el material carbonizado se desplazan hasta la cámara de combustión, en donde el material del lecho se calienta de nuevo, y el carbón se gasifica. Para asegurar la rotura de alquitranes, es posible inyectar vapor en el gasificador. En la Figura 5.2.1.2.3 [34] se muestra un esquema de este gasificador.

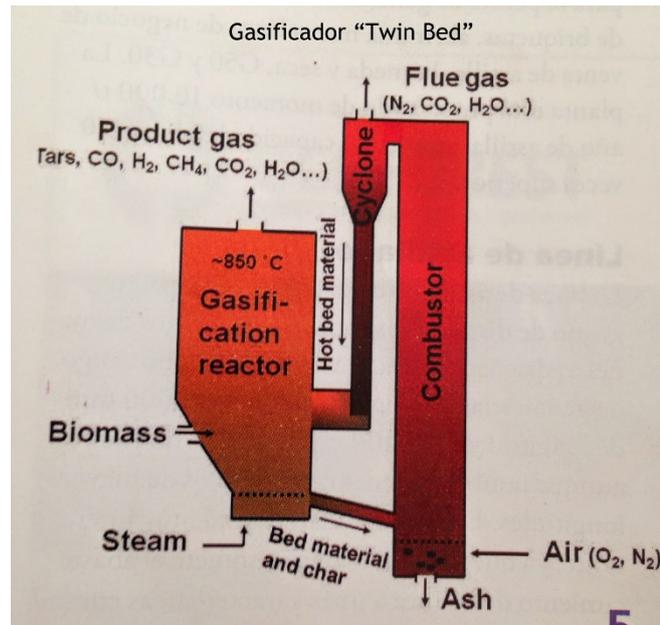


Figura 5.2.1.2.3: Esquema de un gasificador "twin bed"

Algunos modelos de gasificadores modernos, están divididos en diferentes zonas, poseen parrillas rotatorias y agitadores, para favorecer la homogenización de los productos, como los gasificadores Greene Waste to Energy.

Por último, en los gasificadores de flujo arrastrado, las corrientes de carbón, oxígeno y vapor se desplazan en un flujo paralelo. Las tres corrientes entran por la parte superior del cilindro, las cenizas, al igual que en los anteriores, se extraen por la parte inferior, y el gas bruto (gas sin tratar), se extrae por un lateral, próximo a la parte inferior de la cámara. En la Figura 5.2.1.2.4 [35] se muestra un esquema de este tipo de gasificador.

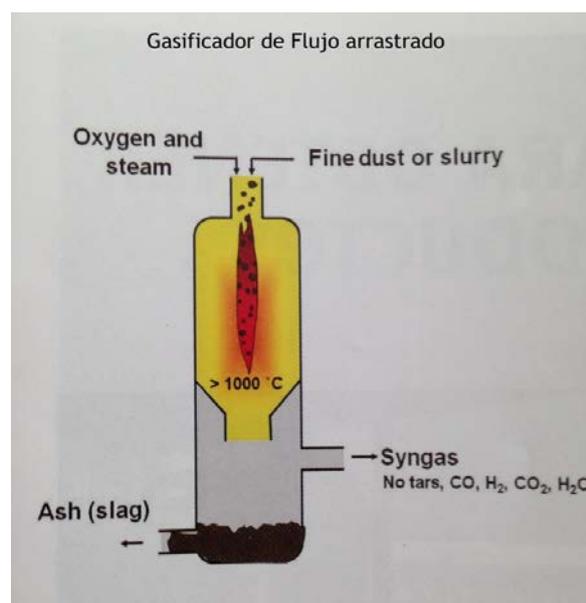


Figura 5.2.1.2.4: Esquema de un gasificador de flujo arrastrado

Dentro del gasificador se forman dos fases de sólidos, que se dividen al acercarse a la parte inferior del gasificador, dispersándose en el gas bruto. El carbón reacciona con el vapor de agua y el oxígeno, pero durante un período de tiempo muy corto. Las características principales de este tipo de gasificador son:

- Puede gasificar cualquier tipo de carbón.
- El gas bruto posee un calor latente elevado, y es necesario extraerle una parte importante del mismo. En este proceso puede recuperarse calor, elevando la eficiencia global de la planta.
- Es aplicable a carbones cuyas cenizas posean una temperatura de fusión alta.
- Necesita medios que impidan el paso de escoria hacia los enfriadores (pues esta se ve arrastrada por la corriente de gas).
- Consumo de oxidante muy elevado.

Los distintos modelos de este tipo de gasificadores se adaptan a un suministro de carbón seco o en lechada, y tratan de distinto modo el enfriamiento del gas bruto y la recuperación de calor.

Las centrales eléctricas de gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC, por sus siglas inglesas) son un caso concreto de esta tecnología. En la Figura 5.2.1.2.5 se puede ver un esquema de este tipo de plantas. En este caso, se produce una oxidación parcial a presión de la materia prima en el gasificador, formando gas de síntesis. Los residuos sólidos, en su mayor parte, se eliminan del gasificador por la parte inferior, bien en estado líquido o sólido. La corriente del gas de salida del gasificador se enfría con agua (esta agua, al calentarse, se vaporiza y se suministrará posteriormente a la turbina de vapor, que está acoplada a un alternador) y se limpia de residuos (cenizas u gases ácidos como el H<sub>2</sub>S). También se debe oxidar el CO a CO<sub>2</sub>. Este proceso puede hacerse antes (tratando gas de síntesis ácido) o después de extraer los gases que contienen azufre (tratando gas de síntesis dulce) en su composición. Una vez se ha extraído el azufre del gas de síntesis y se ha oxidado el CO a CO<sub>2</sub>, es necesario eliminar el CO<sub>2</sub> del gas de síntesis, bien por medios físicos o químicos. Una vez se ha limpiado el gas de síntesis, se envía a una turbina de gas, mezclándolo previamente con nitrógeno procedente de la unidad de separación de aire, donde se quema, y los gases de escape generados mueven la turbina que está acoplada a un alternador, produciendo así energía eléctrica. Debido a la alta temperatura de salida de los gases de escape, estos se aprovechan en una caldera de recuperación, donde se vaporiza agua,

formando vapor a alta presión y temperatura, que acciona una turbina de vapor. Tanto la cámara de combustión como la turbina de gas se debe adaptar para poder quemar concentraciones medias y altas de hidrógeno. Sin embargo, para poder quemar una corriente con una concentración muy alta de nitrógeno, es necesario desarrollar nuevos modelos de turbinas, pues las actuales no están preparadas para soportar la alta temperatura alcanzada en la combustión del mismo. El inyectar nitrógeno en la corriente de gas de síntesis limpio también aumenta la potencia entregada por la turbina, ya que se aumenta el flujo de gas que circula por la misma.

Las plantas IGCC sin captura de CO<sub>2</sub> pueden alcanzar eficiencias de hasta un 45,9% y un 51%, empleando antracita y lignito, respectivamente, mientras que si se incluye la captura de este gas, su eficiencia cae entre 7 y 11 puntos. Esto reduce la eficiencia de la planta hasta un 34,9% y un 41,3%, respectivamente [36].

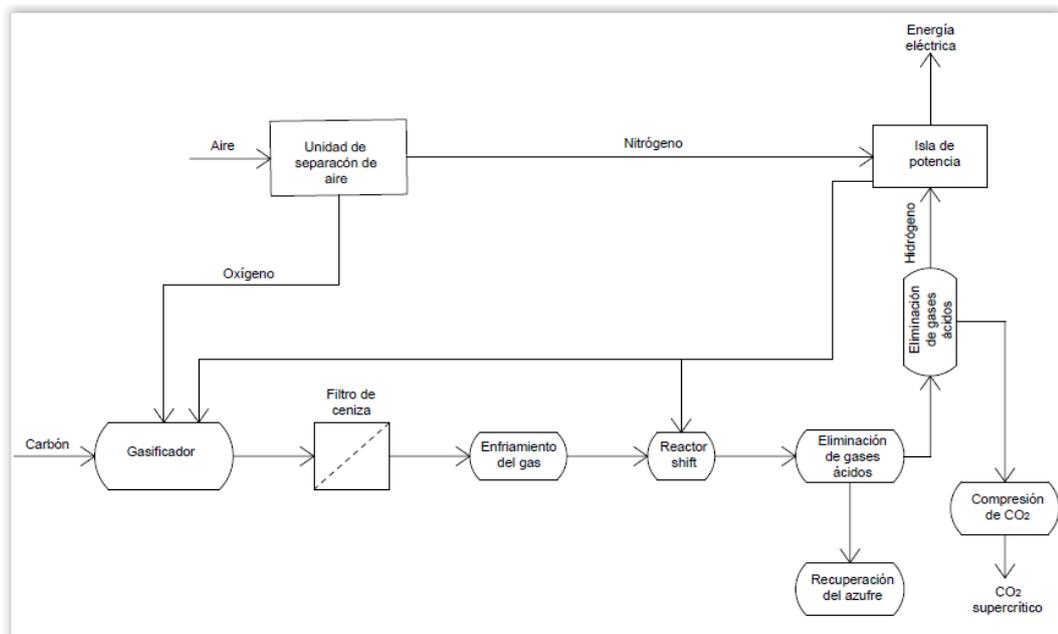


Figura 5.2.1.2.5: Esquema de una planta IGCC

Hasta el año 2016, estuvo operativa en España, una central de este tipo, con una potencia de salida de 335 MW, propiedad de Elcogas. Podía operar en dos formas: bien gasificando carbón y quemando gas de síntesis, o bien quemando gas natural (en caso de no estar disponible alguno de los sistemas necesarios para la gasificación del carbón). Esta central comenzó a operar en 1996 con gas natural, y en 1998 con carbón. Desde 1998 hasta Junio de 2015, produjo 23.256 GWh, de los cuales 16.544 los generó a partir de la gasificación

del carbón y el resto a partir de la combustión directa del gas natural. Actualmente está en fase de desmantelamiento. Sin embargo, se está estudiando la posibilidad de construir una central de generación de energía a partir de biomasa, con una potencia de 50 MW, en las instalaciones de la central de Elcogas.

### **5.2.1.3 Sistemas de adsorción y absorción**

Para separar el hidrógeno, el CO<sub>2</sub> u otros productos de la corriente de gas, se pueden utilizar adsorbentes físicos o químicos, y su uso dependerá de las características requeridas por el producto final y por los costes y espacio que requiera cada tecnología.

#### **5.2.1.3.1 Adsorbentes físicos**

Los procesos de absorción física se basan en la absorción por oscilación de presión (Pressure Swing Adsorption o PSA). Una superficie sólida tiende a atraer a moléculas gaseosas de una corriente de aire que se encuentre a alta presión (esta propiedad se utiliza en el proceso de adsorción). Por el contrario, al reducirse la presión, los compuestos gaseosos se liberarán del material sólido (esta propiedad se utiliza en el proceso de liberación o regeneración). Dependiendo la composición del material sólido, este adsorberá con mayor o menor fuerza un determinado compuesto.

En un proceso de adsorción por oscilación de presión, disponemos de dos vasos, por el que un gas circula a contracorriente. Ambos vasos contienen un adsorbedor, para eliminar los contaminantes de la corriente gaseosa y, de esta forma, purificar el producto final. La corriente de gas con contaminantes a alta presión entra en el vaso que está en operación, por la parte inferior, los contaminantes quedan atrapados en el material adsorbedor y, el gas purificado sale del vaso por la parte superior. Una fracción de la corriente de gas purificado se hace circular por el vaso que está en regeneración (este vaso se encuentra a una presión mucho menor), adsorbiendo los contaminantes atrapados en el sólido, y el gas con impurezas sale del vaso por la parte inferior. En la Figura 5.2.1.3.1.1 se puede visualizar de forma simplificada este proceso. Tras un tiempo predeterminado, el vaso que estaba en producción pasa a regeneración y el que estaba en regeneración pasa a producción. De este modo, se alarga la vida útil del material adsorbedor, y se garantiza una alta pureza del producto final.

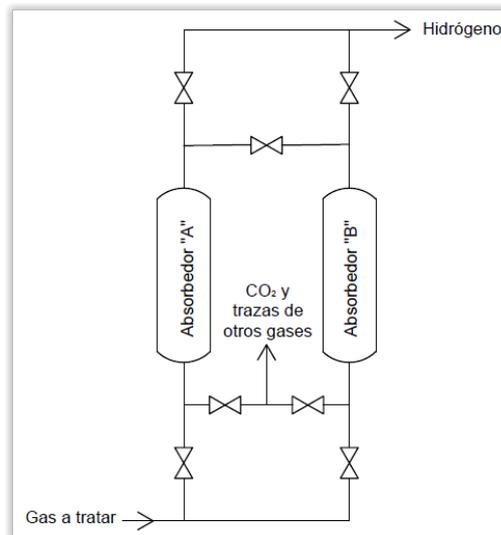


Figura 5.2.1.3.1.1: Esquema de un sistema PSA

Se pueden instalar sistemas de PSA en serie, para retirar distintos contaminantes de forma selectiva de la corriente a tratar y, así, poder tratar cada producto contaminante por individual. Un ejemplo puede ser aplicar este sistema a un proceso de obtención de hidrógeno a partir de un hidrocarburo. Tras pasar por el gasificador la corriente de gas puede contener gases de hidrocarburos, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno. En un primer sistema PSA se extraerá el dióxido de carbono de la corriente de gases (de esta forma se puede recuperar, transportar y almacenar, en lugar de liberarlo a la atmósfera) y, en un segundo sistema, se eliminan el resto de contaminantes, pudiendo llegar a producir hidrógeno con una pureza superior al 99,9%.

Si se desea aumentar más aún la pureza del gas producto, se pueden situar varios pares de vasos en serie, de forma que, al atravesar cada vaso que esté en producción, el gas producto aumentará su pureza. Pueden encontrarse sistemas que tengan instalados desde 4 hasta 16 vasos (siempre en parejas). Los sistemas PSA convencionales trabajan en ciclos comprendidos entre 0,05 a 0,5 ciclos/minuto, sin embargo, algunos modelos modernos pueden trabajar a un ritmo de hasta 50 ciclos/minuto [37]. La principal ventaja de trabajar en una frecuencia mayor de ciclos es la reducción del tamaño de los vasos y, por tanto, del material adsorbente necesario para los mismos. En el caso concreto de eliminar el CO<sub>2</sub>, este método obtiene su máxima eficiencia con una alta presión parcial del dióxido de carbono en la corriente a tratar.

### 5.2.1.3.2 Absorbentes químicos

Los adsorbentes químicos trabajan con presiones parciales del CO<sub>2</sub> de hasta 15 bar, y son similares a los utilizados en los procesos de post-combustión. En los sistemas tradicionales, se extrae el CO<sub>2</sub> del syngas a la salida del reactor shift, al disolverse el dióxido de carbono en el adsorbente. Para poder reutilizar el adsorbente, es necesario regenerarlo. Por lo general, el proceso consiste en calentar la mezcla de adsorbente y dióxido de carbono, conjuntamente a una reducción de presión; de esta forma, el adsorbente libera el CO<sub>2</sub> altamente concentrado, y la substancia adsorbente inicia el ciclo de nuevo. El adsorbente más extendido son las aminas MEA, pues proporcionan un alto rendimiento en el proceso. Este proceso está explicado en mayor detalle en los sistemas de post-combustión.

## 5.2.2 Tecnologías recientes

### 5.2.2.1 Reacción de adsorción mejorada

Este sistema consiste en producir H<sub>2</sub> y adsorber el CO<sub>2</sub> de forma simultánea, de forma que, al eliminar uno de los productos de la reacción representada en la Ecuación 5.2.1.1.2, se desplaza el equilibrio hacia el lado de los productos (de acuerdo al principio de Le Chatelier), aumentando de este modo, la eficiencia en la conversión. La regeneración del adsorbente se produce de forma cíclica mediante procesos PSA, TSA, o una combinación de ambos. La investigación en estos sistemas, centra en la mejora de la durabilidad de los adsorbentes, además buscar sistemas que permitan una producción continua y estable de gas libre de CO<sub>2</sub>, para lo cual se ha propuesto la utilización de reactores dobles, tanto de lecho fluidizado circulante como de lecho fijo, para alternar la adsorción y la regeneración.

Cuando este proceso se aplica a la producción de CO<sub>2</sub>, permite obtener dos corrientes, una de CO<sub>2</sub> y otra de H<sub>2</sub>, en las cuales, la concentración de cada gas en su corriente es muy elevada.

En los sistemas de reacción por adsorción mejorada aplicado a la producción de H<sub>2</sub> a partir de gas natural (SESMR, por sus siglas en inglés), inicialmente, se centró en la utilización de adsorbentes capaces de operar a elevada temperatura (temperaturas superiores a 600 °C), pues esta reacción es altamente endotérmica y se ve favorecida por las altas temperaturas. Su eficiencia puede alcanzar el 81%. Estos primeros adsorbentes tenían base cálcica. Respecto al lecho del reactor, el más adecuado es el lecho fluidizado circulante.

En razón de este progreso, nació en proyecto iniciado por ZEG Power, que pretende combinar la producción de energía eléctrica con la producción de hidrógeno. En la Figura

5.2.2.1.1 se muestra un esquema de cómo funciona este sistema. Este sistema está dividido en dos secciones, una en la que se produce hidrógeno a partir de un combustible fósil y otra en la que se produce electricidad en células de combustible de óxido sólido. La unidad de producción de hidrógeno está dividida a su vez en dos secciones, una en la que se produce el H<sub>2</sub> y una segunda en la que se regenera el adsorbente. Para regenerar el adsorbente (de base cálcica) se necesita aportar calor, el cual procede de la refrigeración de las células de combustible, que operan a temperaturas próximas a los 950 °C.

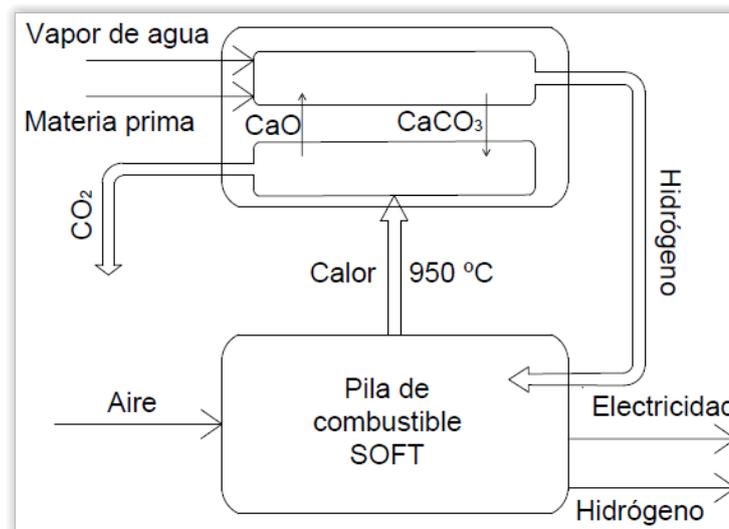


Figura 5.2.2.1.1: Esquema del sistema diseñado por ZEG Technology

A día de hoy, se están investigando la aplicación de adsorbentes que operen a temperaturas más moderadas, y que contienen litio, zirconio o silicio, entre otros, en su composición.

En cuanto al SEWGS (siglas inglesas de Sorption Enhanced Water Gas Shift), los adsorbentes más prometedores son las hidrotalcitas, que operan a una temperatura de 350-450 °C y altas presiones (hasta 30 bar); aunque también se están estudiando ciertos carbones activos, óxidos de calcio o magnesio, entre otros.

Por su parte, desde el año 2002 se está desarrollando en Japón un proceso de gasificación de carbón por vapor de agua, y que incorpora captura de CO<sub>2</sub> integrada. Para la captura de CO<sub>2</sub> se emplea cal, a presiones que rondan los 120 bar y a una temperatura de 650 °C.

Para cerrar este apartado, mencionar el proyecto iniciado por ZECA (Zero Emission Coal Alliance) para producción de hidrógeno para pilas de combustible, que incluye la hidrogasificación del carbón, una etapa de reformado shift con captura simultánea de CO<sub>2</sub> utilizando cal como adsorbente. El hidrógeno se utiliza en pilas de combustible de óxido

sólido. Mediante este proceso, es posible convertir el 70% de la energía del hidrógeno en energía eléctrica.

### 5.2.2.2 Reactores de membrana para producción de H<sub>2</sub> con captura de CO<sub>2</sub>

Este sistema se vale de membranas inorgánicas para extraer continuamente el hidrógeno producido (incluso podrían extraer también el CO<sub>2</sub>) del reactor, de forma que se desequilibra la reacción y, en consecuencia, se favorece la conversión del CO, aumentando la producción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. De esta forma, se obtiene una corriente de CO<sub>2</sub> de alta pureza, eliminando la necesidad de someterlo a tratamientos posteriores, simplificando así el proceso. Esto permite reducir la temperatura operativa del reformado hasta los 500 °C. Aunque, como esta reacción se ve favorecida por las altas temperaturas, también podrían emplearse membranas cerámicas, capaces de trabajar en un rango de temperaturas comprendido entre los 500 °C y los 1.000 °C. La permeación del hidrógeno aumenta al aumentar la presión diferencial a ambos lados de la membrana.

Existen tres configuraciones de reactores posibles: reactores de membrana inerte, reactores de membrana cerámica y reactores combinados. En cuanto a los reactores de membrana inerte, el material catalítico no se encuentra en la membrana. La función de la membrana consiste en extraer determinadas especies del reactor, o bien agregar reactantes. En segundo lugar, en los reactores de membrana cerámica, la membrana es catalítica o bien puede serlo por la aportación de precursores. Por último, en los reactores combinados, se encuentra material catalítico tanto en la estructura de la membrana como en otros lugares del reactor.

Este sistema permite la reforma de la materia prima en un solo paso, o bien en una única etapa intermedia en un reactor shift. El vapor de agua contenido en la corriente de CO<sub>2</sub> se puede extraer fácilmente por enfriamiento, condensando el vapor de agua. La eficiencia térmica del proceso supera el 70%, y se pueden lograr conversiones de metano a hidrógeno superiores al 90% [\[38\]](#).

### 5.2.3 Reformado en micro-reactores

Este sistema se basa en micro-reactores. Se dispone de una estructura en la cual se alternan conductos aleteados, revestidos de un material catalizador. En unos canales se produce la combustión catalítica de la materia prima con la aportación de aire, y el calor resultante de dicha combustión, se transmite por conducción al conducto adyacente, por el que circula una corriente de materia prima y vapor de agua, y en los cuales se produce el

reformado por vapor de agua. La eficiencia de conversión de metano a hidrógeno alcanza el 77%. Este sistema permite reducción de volúmenes de entre 10 y 1000 veces respecto a la tecnología tradicional [39].

#### 5.2.4 Conversión a hidrógeno y carbono

Este método consiste en someter al metano a un craqueo térmico, para producir directamente carbono e hidrógeno, sin producir ningún otro residuo, como se muestra en la Ecuación 5.2.4.1.



Las ventajas de este proceso son la producción de un combustible limpio (hidrógeno) sin producir CO<sub>2</sub> o CO. A mayores, se obtiene negro de carbono, nanotubos de carbono o filamentos de carbono (productos de alto valor añadido). Si se logra convertir todo el metano a C y H<sub>2</sub>, se obtiene un 60% del poder calorífico del metano en el hidrógeno producido, y un 49-50% en el carbono. El 9-10% adicional se debe a que la reacción es endotérmica. Este es precisamente el principal inconveniente de este método, pues hay que suministrar una cantidad elevada de energía para que se produzca la descomposición del metano, y además no se aprovecha el poder calorífico del carbono (ya que de hacerlo, se produciría CO<sub>2</sub>, anulando la principal ventaja del método).

Una posibilidad para suministrar la energía para la descomposición, consiste quemar el metano que no se descomponga, tras separarlo del hidrógeno producido. Sin embargo, de esta forma se estaría produciendo, cuando menos, CO<sub>2</sub>.

Para llevar a cabo el proceso, se está investigando sobre reactores no catalíticos, reactores catalíticos (ofrecen como ventaja frente a los no catalíticos, la reducción de la temperatura a la que se produce la descomposición del metano) y crackeo en plasma. Los elementos metálicos más utilizados en estos catalizadores son el níquel, el hierro, el paladio, el cobalto o el molibdeno, aplicados sobre superficies de óxido de aluminio o dióxido de silicio.

La línea de investigación actual se dirige a diseñar reactores que permitan obtener H<sub>2</sub> de alta pureza que elimine la necesidad de un post-tratamiento para eliminar los contaminantes que contenga dicha corriente.

### 5.3 Sistemas de captura oxycombustión

Los sistemas de oxycombustión se basan en emplear el oxígeno como oxidante, y no el aire como en los sistemas tradicionales. En consecuencia, las especies químicas que predominarán en los gases de escape son el dióxido de carbono y el agua, en lugar del nitrógeno, que es la especie química predominante en los gases de escape de los sistemas tradicionales. Por tanto, al aumentar la concentración de CO<sub>2</sub> en los gases de escape, se reduce el coste de su captura y purificación. La oxycombustión se puede realizar con aire enriquecido en oxígeno o bien con oxígeno con una pureza cercana al 100%. A mayor porcentaje de oxígeno en el comburente, mayor es la pureza del CO<sub>2</sub> en los gases de escape, pudiendo alcanzarse purezas de CO<sub>2</sub> del 95% en base seca [40]. Sin embargo, elevar la concentración de oxígeno en el comburente es un proceso que consume una gran cantidad de energía.

Aumentar la concentración de oxígeno en la corriente del comburente causa un aumento de la temperatura de llama adiabática, que puede superar los 3000 K. Es necesario reducir esta temperatura, pues los materiales existentes y disponibles para la fabricación de hogares de caldera o elementos de turbinas de vapor, no soportan estas temperaturas, o bien su coste haría económicamente inviable el proyecto.

Mientras que los sistemas de pre-combustión y post-combustión incorporan equipos externos a las plantas ya existentes, y no modifican en exceso el funcionamiento de estas, los sistemas de oxycombustión se basan en sistemas, en ocasiones muy similares a los actuales. En una planta de carbón, fuel o gas natural, que siga un ciclo Rankine o un derivado del mismo, por ejemplo, un sistema de oxycombustión implica rediseñar la caldera, además de los sistemas de tratamiento de comburente y gases de combustión; sin embargo, todo el circuito de vapor no se ve afectado. Si acaso, en razón de mejorar la eficiencia, se puede modificar levemente el circuito de vapor, buscando aprovechar calores residuales. En cuanto a turbinas de gas, se podría aplicar la oxycombustión a un ciclo Brayton o un derivado del mismo (ciclo en el que se basan la mayoría de las plantas con turbinas de gas existentes) u otro ciclo termodinámico aplicado a una turbina de gas.

En las turbinas de gas convencionales, para reducir la temperatura de salida de los gases de la cámara de combustión, para preservar las propiedades mecánicas de todos los materiales en contacto con estos gases, la combustión se realiza con un enorme exceso de aire (lo que en parte, también mejora el trabajo obtenido en la turbina, al aumentar el flujo de gases que en ella se expanden). Lo que se plantea, tanto en la aplicación de

oxycombustión a plantas que sigan un ciclo de vapor como a plantas que incorporen turbinas de gas, es la recirculación de una parte de los gases de escape (una vez tratados), para reducir las temperaturas máximas y mantenerse dentro de los límites de los materiales utilizados en la planta. A continuación se explica, en un primer apartado, las diferencias existentes en la operación de una caldera que utiliza aire como comburente y una caldera que utiliza oxígeno o aire enriquecido como comburente y, en un segundo apartado, las diferencias existentes entre una planta de turbina de gas que opera siguiendo un ciclo Brayton, empleando aire como comburente, y una planta de turbina de gas, que sigue ciclos alternativos como el Allam o el Graz, empleando oxígeno como comburente.

### 5.3.1 Calderas operando en oxycombustión

Dentro del campo de la producción eléctrica, el carbón ha ganado peso como combustible de referencia para su utilización en las plantas de generación eléctrica, llegando a producirse el 40% de la producción eléctrica mundial a partir de este combustible desde el año 2005 [\[41\]](#). Por lo tanto, en este apartado se tratarán las diferencias existentes en calderas de carbón que operen en condiciones tradicionales y de oxycombustión.

Las calderas pueden clasificarse en calderas de carbón pulverizado y calderas de lecho fluidizado (en este estudio se estudiarán las de lecho fluidizado circulante, en concreto). La potencia máxima de una caldera de carbón pulverizado se sitúa en torno a los 1100 MW<sub>e</sub>. En España, la central térmica que equipa una caldera de carbón pulverizado de mayor tamaño está situada en el ayuntamiento de As Pontes de García Rodríguez (Galicia), ofreciendo una potencia de 1400 MW a través de cuatro grupos generadores (todos de la misma potencia) y es propiedad de Endesa S.A.

Estas calderas pueden operar con fluidos en condiciones sub-críticas o supercríticas (llegando a alcanzar el fluido de trabajo una presión de 280 bar, y una temperatura de 620 °C). Mientras que las calderas de lecho fluidizado ofrecen potencias medias que rondan los 600 MW<sub>e</sub> (trabajando con fluidos en estado sub-crítico). Las de mayor potencia operan con fluidos de trabajo en condiciones supercríticas, ofreciendo potencias de hasta 800 MW<sub>e</sub> [\[42\]](#). Las calderas de carbón pulverizado introducen el carbón en el hogar de la caldera valiéndose de una corriente de aire que lo arrastra. Poseen temperaturas de combustión mayores, pudiendo superar los 1700 °C. La zona del hogar que registra mayor temperatura se sitúa cerca de los quemadores.

### 5.3.1.1 Calderas de carbón pulverizado

En las calderas de carbón pulverizado tradicionales, la concentración de dióxido de nitrógeno en los gases de escape se encuentre entre el 12% y el 16% en base seca, mientras que en un proceso de oxycombustión, con una pureza de O<sub>2</sub> del 95-97%, y que recircule parte de los gases de escape para reducir la temperatura máxima en la caldera, la concentración del CO<sub>2</sub> aumenta hasta un 65-85% (en base seca). Esta concentración varía, principalmente, en función del caudal de oxígeno y su pureza.

#### 5.3.1.1.1 Proceso de la combustión

Los parámetros que regulan el proceso de combustión están influenciados en gran medida por el modo de introducir el oxígeno y el flujo de gases recirculados (FGR) en el hogar.

La elección del punto donde se toman los gases de escape que se van a recircular varía dependiendo del contenido de azufre y agua del combustible.

En las calderas de carbón pulverizado convencionales, los procesos de desulfuración se dirigen, mayormente, a reducir las emisiones de estos compuestos a la atmósfera, es decir, por razones medioambientales. Sin embargo, en procesos de oxycombustión, la concentración de SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub> presente en el FGR se limita, por dos razones: preservar los materiales en contacto con los gases de escape, a fin de reducir la corrosión de los mismos y para mantener la concentración de estas especies químicas dentro de los rangos de trabajo de la unidad de procesamiento de CO<sub>2</sub>.

Otros factores a tener en cuenta son la reducción de la formación de NO<sub>x</sub>, la optimización del flujo de O<sub>2</sub> manteniendo una llama estable o la fracción de gases de escape que se recirculan.

#### 5.3.1.1.2 Regulación del FGR durante la oxycombustión

La mayoría de los procesos de oxycombustión están diseñados para igualar la tasa de transferencia de calor respecto a una caldera que opere con aire como comburente. En este sentido, la fracción de gases de escape que se recircula resulta fundamental. Por lo general, esta fracción varía entre el 65% y el 75%, mientras que la concentración de oxígeno se mantiene entre el 28% y el 32%. El flujo de gases recirculados se divide, mayormente, en dos corrientes. La primaria, que representa en torno a un tercio del flujo total, y la secundaria, que representa en torno a las dos terceras partes del flujo total.

La corriente de FGR primaria se utiliza para introducir el carbón en la caldera (función que en una caldera convencional se realiza con aire, conociéndose a este como aire primario). Por lo general, esta corriente de gases se enfría y se lava, para reducir la humedad del flujo, así como eliminar el SO<sub>3</sub> y otros contaminantes. Si en el condensador de gases recirculados, se añade una solución alcalina como la sosa cáustica, u otro compuesto similar a la corriente de agua de lavado, también se puede reducir la concentración de SO<sub>2</sub>. Aunque es posible emplear gases recirculados con una concentración alta de partículas sólidas, en la mayoría de los estudios se opta por una concentración reducida de las mismas en los gases de escape recirculados.

Se deben tener en cuenta las concentraciones máximas de gases ácidos y partículas sólidas que se van a permitir en el circuito de los gases recirculados, cuando se elija el ventilador para este circuito, a fin de evitar una erosión, corrosión y obstrucciones excesivas en este elemento del circuito.

### **5.3.1.1.3 Regulación del flujo de oxígeno procedente de la USA**

En este tipo de instalaciones, se busca reducir lo máximo posible el exceso de comburente que se introduce en el hogar de la caldera, sin llegar a aumentar la concentración de monóxido de carbono y combustible sin quemar en los escapes de escape, a fin de reducir el consumo de la unidad de separación de aire. Esto se puede regular, en parte, por el modo de introducir el oxígeno en la caldera. Existen cinco variantes para este fin:

- Mezcla previa del oxígeno con el FGR.
- Mezcla previa del oxígeno con el FGR en el registro individual del FGR primario, secundario o terciario.
- Mezcla previa del oxígeno y del FGR e introducción en la caldera a través de la lanza del "OFO" (siglas inglesas de Over-Fire Oxygen).
- Inyección directa del oxígeno a través de su propia lanza.
- Introducción directa del oxígeno a través de la lanza del OFO.

La mezcla del flujo de oxígeno con el FGR puede realizarse antes o después del precalentador de gases de entrada a la caldera. En el primer caso se denominaría precalentamiento y, en el segundo, sin precalentamiento. El precalentamiento del oxígeno (si así lo requiere el diseño de la planta) se puede llevar a cabo empleando vapor, en un SCGH (siglas inglesas de Steam Coil Gas Heater).

#### 5.3.1.1.4 Caldera y quemadores

En cuanto a las calderas y a los quemadores, es importante comparar la liberación de volátiles, estabilidad de llama y la aerodinámica del quemador, la transferencia de calor por convección y radiación, la deposición de las cenizas, escoria, formación de películas de suciedad y la corrosión a la que se ve sometida la caldera.

En cuanto a la liberación de volátiles, se ha observado que este factor aumenta en procesos donde hay una mayor concentración de CO<sub>2</sub> (oxycombustión), respecto a una combustión convencional con aire. En un estudio realizado por [43], se comparó este factor utilizando como combustibles carbón bituminoso de volatilidad media y lignitos, en un rango de temperaturas comprendido entre los 700 °C y los 1100 °C. A temperaturas superiores a los 850 °C, registraron un aumento de la masa volatilizada del 10% en el caso del carbón bituminoso, y un aumento del 11-14% para el lignito para condiciones de oxycombustión. En un estudio de un carbón australiano, realizada a una temperatura de 1400 °C, la masa volatilizada también aumentó en condiciones de oxycombustión [44].

En cuanto al apartado de la estabilidad de llama, una concentración alta de CO<sub>2</sub> en el lugar de la combustión, produce un retardo en la ignición del carbón. Así lo certifican varios estudios como el realizado por [45] o [46].

Los factores más importantes a la hora de asegurar una buena aerodinámica de la llama son la presión parcial del oxígeno primario, oxígeno secundario, temperatura de precalentamiento del oxígeno secundario y la temperatura de la pared del hogar de la caldera [47].

En la referencia [48], se estudió la estabilidad de la llama en un proceso de oxycombustión. En este estudio se concluyó que la estabilidad de la llama se podía mantener incluso a relaciones FGR/O<sub>2</sub> muy altas, y que la optimización de la proporción de CO<sub>2</sub> y la aerodinámica de la llama son factores más importantes que la propia disponibilidad de oxígeno.

La inyección directa de oxígeno ofrece la posibilidad de quemar carbones con bajo contenido en volátiles (incluyendo la antracita), pues mitiga los problemas de ignición relacionados con este tipo de carbones. También se elimina la necesidad de un control preciso de la concentración de oxígeno en el circuito de FGR.

En cuanto a la transferencia de calor en una caldera se realiza, principalmente, por radiación y convección, siendo el primer medio de transferencia el predominante. Estos modos de transferencia de calor se ven muy influenciados por la composición de la atmósfera, por lo

que es de suponer que la cantidad de energía transmitida por radiación y por convección va a variar entre una combustión con aire y una con oxígeno. En el caso particular de la transferencia por radiación, también influye en gran medida la energía radiada por partículas sólidas en suspensión.

La energía transferida por convección depende de dos factores fundamentalmente: la velocidad de los gases y la diferencia de temperatura entre los gases y la pared de la caldera; aumentando la cantidad de calor transferido a medida que aumentan estos dos factores. En una combustión con oxígeno de alta pureza, sin recirculación de gases de escape, la velocidad de los gases se reduce, debido a la reducción del caudal de gases de escape (por la eliminación del nitrógeno en el comburente), reduciendo la transferencia de calor por combustión, y la temperatura de llama es demasiado alta para aplicar este sistema en una planta real. Para resolver estos problemas, se opta por recircular una parte del caudal de gases de escape, lo que aumenta la velocidad de los gases y reduce la temperatura de la llama (al emplearse parte del calor generado en aumentar la temperatura del FGR). Este sistema reduce el calor transferido por radiación (en una oxycombustión pura), al reducir la temperatura de llama, pero lo compensa al aumentar la velocidad del flujo de gases.

En una caldera real, el flujo de gases recirculados representa entre un 55% y un 70% del volumen total de gases, lo que ofrece un flujo de transferencia de calor similar al de una combustión con aire. Este dato permite la reconversión de calderas que operen en condiciones combustión con aire a procesos de oxycombustión.

En cuanto al calor transferido por convección, en las plantas piloto de oxycombustión, se ha registrado una mayor transferencia de calor por este medio a los intercambiadores situados más cerca del hogar, mientras que los más alejados reciben menor flujo de calor.

El nitrógeno es un gas transparente a la radiación, mientras que el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O gaseoso no, lo que modifica la tasa de transferencia de calor por radiación. La energía transferida en modo de calor puede ser hasta 5 veces más alta en una combustión con oxígeno, en comparación con la energía radiada en una combustión con aire [\[49\]](#).

Sin embargo, en la planta piloto de 30 MW de Vattenfall, el calor absorbido en el evaporador se ha reducido desde un 65% (porcentaje absorbido en condiciones de combustión con aire) hasta un 62,5/ en una oxycombustión con el 25% de oxígeno y hasta el 64% en el caso de oxycombustión con un 35% de oxígeno, para unas condiciones de carga del 93%. Estas diferencias se reducen a menor índice de carga de la planta [\[50\]](#). Asimismo, en la planta de Callide, la energía absorbida en el evaporador también se redujo en un 3%, respecto a una combustión con aire [\[51\]](#).

En cuanto a las películas de residuos que se adhieren a las paredes de la caldera, se ve influido por factores como la viscosidad de las cenizas, la trayectoria de las mismas, su aerodinámica en la salida del quemador, el tamaño de las partículas, su composición y temperatura y, por último, la composición del gas en la zona de la formación de capas de ceniza.

En un estudio donde comparativo de las cenizas de dos variantes de carbón, en condiciones de combustión con aire y en condiciones de oxycombustión, se comprobó que las cenizas de los procesos de oxycombustión contienen mayor concentración de azufre, debido a una mayor concentración de azufre en los gases de escape. Además, la estabilidad del azufre a mayores temperaturas también se incrementó. En otro estudio, en condiciones de oxycombustión, sobre la composición de las cenizas de carbón luso, se concluyó que, además de aumentar la concentración de azufre, también se observaron contenidos elevados de partículas esféricas de ceniza ricas en hierro y calcio, con gran capacidad para aglomerarse, lo que podría dificultar su extracción de la caldera [52]. A pesar de lo dicho, este comportamiento depende en gran medida, de la composición y propiedades del combustible, y no es extrapolable a otros tipos de carbón.

En otro estudio, se compararon las deposiciones de ceniza en condiciones de combustión con aire y en condiciones de oxycombustión, empleando como combustible carbón ruso y lignito, concluyó que en condiciones de oxycombustión, se aumentaba la cantidad de cenizas depositadas. En el caso del carbón ruso, el tamaño de sus cenizas aumentó sustancialmente en el proceso de oxycombustión. En un primer momento, atribuyeron este hecho a una mayor temperatura local del lecho, que pudiese haber dado lugar a fusiones parciales y aglomeración de cenizas. Sin embargo, en la combustión del lignito, el tamaño de las cenizas fue similar en ambos casos. Otra posible cause sería la liberación de CO<sub>2</sub> de compuestos carbonatados. La variación de las propiedades de la atmósfera es otra posible causa, puesto que el CO<sub>2</sub> es un fluido más denso y viscoso, lo que puede variar la velocidad y la trayectoria de las cenizas [53]. En otro estudio, por el contrario, se obtiene una menor formación de ceniza en procesos de oxycombustión [54]. En lo que coinciden los diversos estudios es en una variación de la formación de ceniza entre procesos de combustión con aire y procesos de oxycombustión, en lo que puede influir, en mayor manera, la aerodinámica de las cenizas en procesos de oxycombustión.

En la formación de películas de especies químicas sobre las paredes internas de la caldera y sobre la cara externa de los distintos intercambiadores de calor, cobran especial importancia los sulfatos y los carbonatos. Una mayor concentración de SO<sub>x</sub> fomenta la

aparición de especies secundarias de azufre en la caldera y en las zonas de transferencia de calor predominante por convección, así como una mayor temperatura de rocío de los gases ácidos en las zonas más frías de la caldera. Las predicciones termodinámicas sugieren, asimismo, formación de sulfato de calcio a mayores temperaturas si se inyecta caliza directamente [55]. Esto puede generar mayor corrosión en el metal en contacto con estas especies químicas.

A efectos de corrosión en el metal, en el caso de una combustión convencional, alrededor del 79% en volumen de los gases de combustión corresponde a nitrógeno. Al eliminarse prácticamente todo el nitrógeno de los gases de combustión, en un proceso de oxycombustión, la presión parcial de especies químicas como el SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> o el HCl aumentan. Estas especies pueden formar una capa de residuo especialmente corrosiva sobre todas las superficies en contacto con los gases de escape.

En [56], se comparó la reacción de varios aceros en atmósferas similares a las de oxycombustión a una temperatura de 600 °C. En la aleación de acero-cromo de bajo porcentaje de este último elemento, los compuestos de azufre penetraron hasta el material base. Por su parte, en los aceros austeníticos se observó una buena resistencia a la corrosión en estas condiciones, probablemente debido a que sus temperaturas de trabajo son superiores a las que se vieron sometidos [57].

En otro estudio comparativo de la reacción de varios aceros aleados al contacto con una atmósfera similar a la de una oxycombustión, se concluyó que las cenizas arrastradas por la corriente de gases de combustión que iniciaban esta capa de residuo sobre la superficie de la caldera podían absorber mayor cantidad de compuestos sulfurados que cualquier otra ceniza producida más adelante (pudiendo detectar una concentración de estos compuestos en las cenizas iniciales del orden de tres veces superior al detectado en las cenizas formadas más adelante). Este hecho es especialmente relevante en un proceso de oxycombustión de carbones con alto contenido en azufre, potasio y sodio. En este estudio se reveló que las cenizas volantes, en lugar de aumentar la corrosión, actuaban como sumidero de compuestos sulfurados. Las aleaciones austeníticas registraron una pérdida de espesor de 7-10 µm, al estar sometidos a una temperatura de 580 °C durante 1.000 horas, mientras que los aceros martensíticos se vieron mucho más afectados, reduciendo su espesor entre 30 y 40 µm. Al aumentar la temperatura hasta los 650 °C, esta diferencia se redujo, al aumentar la pérdida de espesor de los aceros austeníticos en 10-25 µm. No se pudo encontrar una relación entre el contenido de cromo de la aleación y la resistencia a la pérdida de espesor en este estudio [58]. Sin embargo, en otro estudio, se relaciona un

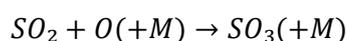
mayor contenido de cromo en la aleación con una mayor resistencia a la corrosión, pues el cromo es más resistente al SO<sub>2</sub> [59].

El proceso de cementación del acero por compuestos que contienen carbono en su composición no se ha observado, posiblemente debido a que el vapor de agua tiene mayor afinidad por el acero, y este la adsorbe antes. El recirculado de gases de combustión por vía seca resulta menos corrosivo que el recirculado de gases por vía húmeda [60]. Sin embargo, una gran concentración de agua en FGR por vía húmeda puede desencadenar una pérdida de concentración de cromo en las aleaciones de acero, y formando compuestos volátiles de cromo [61], acelerando la corrosión de los aceros empleados en el circuito de gases de combustión. De hecho, la concentración de vapor de agua puede ser más perjudicial que la concentración de SO<sub>2</sub>, en cuanto a corrosión de los aceros.

En algún estudio se ha registrado un aumento en la concentración de azufre en los depósitos, en atmósferas ricas en SO<sub>2</sub>, incrementándose las concentraciones sulfato de calcio o el sulfato de magnesio en estos depósitos [62].

Por tanto, un factor importante consiste en reducir las concentraciones de SO<sub>x</sub> en la atmósfera de la caldera, lo que se puede lograr empleando carbones con menor contenido en azufre, reduciendo el oxígeno disponible tras la combustión, optimizando el perfil temperatura-tiempo de residencia. Asimismo, dependiendo de la capacidad de las cenizas para absorber los compuestos sulfurados, también se modificará la concentración de sulfuros en la atmósfera de la caldera. Mediante la adición de reactivos que transformen estos compuestos en otros menos nocivos, también se puede reducir la corrosión de la caldera. Asimismo, la eficiencia de la desulfuración aumenta hasta en cuatro veces en una atmósfera de oxycombustión respecto a una normal. Este proceso de desulfuración ve aumentada su eficiencia por: mayor tiempo de residencia al reciclar parte de los gases de la combustión, mayor concentración de SO<sub>2</sub> en la atmósfera y la inhibición de la descomposición del sulfato de calcio a causa de la mayor concentración de SO<sub>2</sub> [63].

En cuanto al SO<sub>3</sub>, esto forma ácido sulfúrico al reaccionar con otros compuestos a bajas temperaturas. Se forma a partir de la oxidación del SO<sub>2</sub>, siguiendo la reacción de la Ecuación 5.3.1.1.4.1:



Ecuación 5.3.1.1.4.1

La formación de SO<sub>3</sub> se ve favorecida por una mayor presión parcial del CO<sub>2</sub> y por una mayor concentración de oxígeno libre. Por otra parte, la presencia de compuestos alcalinos

o alcalino-térreos en las cenizas puede favorecer la captura directa del SO<sub>3</sub>, o puede, como se ha dicho anteriormente, capturar a su precursor, el SO<sub>2</sub>.

El SO<sub>3</sub> o el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> también puede separarse de la corriente de gases por condensación en las partículas de ceniza, a temperaturas próximas o inferiores a la temperatura de rocío del ácido sulfúrico. Tales condiciones se pueden dar, por ejemplo, en un filtro. En un estudio científico se comparó la capacidad de eliminación de estos compuestos en una combustión con aire y en una oxycombustión con recirculación de gases (esta atmósfera fue simulada), operando el filtro a una temperatura comprendida entre los 195 °C y los 225 °C. En condiciones de combustión convencional, el filtro fue capaz de eliminar el 80% del SO<sub>3</sub>, mientras que en el segundo caso, este valor cayó hasta el 66% [64]. Este descenso en la eficacia del filtrado puede deberse a la mayor concentración de SO<sub>3</sub> en las condiciones de oxycombustión. La relación de conversión de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> se encuentra entre un 1% y un 5% [65].

A temperaturas inferiores a 400 °C, el SO<sub>3</sub> comienza a reaccionar con vapor de agua, formando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, completándose la reacción al alcanzar los 200 °C, aproximadamente. Para una planta de carbón, la temperatura de rocío del ácido sulfúrico se sitúa en torno a los 160 °C, aunque esto depende de la concentración de vapor de agua, SO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Por lo tanto, las zonas que se ven más afectadas por este compuesto son las zonas más frías del circuito, como son los precipitadores o los pre-calentadores de aire.

Es necesario analizar los NO<sub>x</sub>, puesto que su existencia fomenta la formación de HNO<sub>3</sub> durante la compresión del dióxido de carbono, en la unidad de procesamiento de este gas. Para la formación de NO<sub>x</sub> existen fundamentalmente dos vías: formación térmica y formación a partir de nitrógeno contenido en el combustible. La formación térmica se da a partir del nitrógeno contenido en el combustible, a altas temperaturas, por oxidación del nitrógeno. Su velocidad de formación depende de la temperatura (aumenta al aumentar la temperatura), así como del tiempo que permanece en la misma. La formación de NO<sub>x</sub> aumenta exponencialmente a partir de 1200 °C.

En un proceso de oxycombustión, la formación térmica de NO<sub>x</sub> es ínfima, pues el comburente empleado es oxígeno de alta pureza. Por tanto, los NO<sub>x</sub> proceden del nitrógeno contenido en el carbón. Aproximadamente, el 95% de los NO<sub>x</sub> generados corresponden a NO, y el resto corresponde a NO<sub>2</sub> y trazas de otros compuestos.

En la segunda vía, el nitrógeno contenido en los combustibles, al liberarse, reacciona con oxígeno libre, formando NO<sub>x</sub>. En esta segunda vía influye la composición del combustible y, sobre todo, la distribución del oxígeno en la llama y la temperatura de esta. Durante la

pirolisis, el nitrógeno contenido en el combustible se rompe y se libera en forma de HCN o NH<sub>3</sub>, y desde aquí se transforma en NO y NO<sub>2</sub> por reacciones químicas. Por otra parte, el NO ya formado puede ser reducido a N elemental en zonas ricas en combustible y, posteriormente formar N<sub>2</sub> (este proceso sucede, principalmente, al recircular los gases de combustión a la caldera, donde vuelven a introducirse en ambientes propicios para este proceso).

En lo referente a compuestos nitrogenados (como el HCN o el NH<sub>3</sub>; este último en el caso del lignito), se han registrado niveles similares en procesos de oxycombustión, comparados con una combustión tradicional. Esto se debe a la descomposición de NO<sub>x</sub> al volver a introducir parte de los gases de escape en la zona de combustión [66]. En otras se han registrado niveles superiores de estos compuestos (HCN y NH<sub>3</sub>, principalmente) en procesos de oxycombustión, en comparación con combustiones tradicionales [67].

Las cenizas que precipitan también pueden contribuir a la reducción de la emisión de NO<sub>x</sub>. En general, las cenizas de carbones de menor poder calorífico (es decir, los de más reciente formación) tienen mayores niveles de reactividad con estos compuestos, en comparación con carbones de mayor poder calorífico (como la antracita). Sin embargo, unas cenizas demasiado reactivas pueden reducir la eficiencia en la reducción de los NO, al consumirse a un régimen mayor en atmósferas enriquecidas en oxígeno [68].

Por otra parte, una mayor concentración de CO<sub>2</sub> implica una mayor concentración de CO en las inmediaciones de la llama, debido a la reacción Boudouard, la reacción shift con vapor de agua, reacciones de gasificación y las reacciones de disociación del CO<sub>2</sub>. Una concentración de CO mayor puede mejorar la reducción de NO en reacciones de oxycombustión, y por lo tanto, reducir la concentración de este gases en etapas posteriores [69].

La concentración de NO<sub>x</sub> en un proceso de oxycombustión, medida en relación a la energía generada, es menor en un proceso de oxycombustión que en uno tradicional.

El mercurio es un elemento que puede dañar ciertas partes de la unidad de procesamiento de CO<sub>2</sub>. El mercurio está asociado, por lo general a carbones con alto contenido en azufre y en fracciones orgánicas. El mercurio se evapora durante la combustión, pudiendo alcanzar concentraciones de 1-20 µg/m<sup>3</sup> en combustiones tradicionales [70]. Durante el enfriamiento de los gases, el mercurio elemental reacciona con otros elementos como el bromo o el cloro, oxidándose hasta su estado Hg<sup>+2</sup>, pudiendo ser adsorbido por las cenizas en los filtros o en los precipitadores [71]. Los factores más importantes en la formación de mercurio elemental,

la formación de compuestos que contengan mercurio a partir del mercurio elemental y su eliminación del flujo de gases, para una combustión tradicional, son:

- Contenido de mercurio, bromo y cloro del carbón.
- Condiciones de la combustión.
- Propiedad de las cenizas en suspensión.
- El perfil tiempo de residencia-temperatura en el flujo de gas.
- El equipo de limpieza de estos gases

Se espera que comportamiento de estos compuestos en un proceso de oxycombustión sea similar a su comportamiento en un proceso de combustión convencional. Sin embargo, una mayor concentración de agua, HCl, SO<sub>x</sub> o mercurio en la atmósfera, incrementa los niveles de mercurio y sus derivados en un proceso de oxycombustión, pudiendo reducir, al mismo tiempo, la eficiencia del proceso de eliminación de estos gases del flujo de gas.

#### **5.3.1.1.5 Gestión del ingreso de aire en la caldera**

En una caldera convencional, operada en condiciones de vacío, se introduce aire en la caldera por flujo natural. En calderas nuevas, la cantidad de aire que se introduce es pequeña, sin embargo, con el paso del tiempo, el sellado de la caldera pierde eficacia, y el ingreso del aire en la caldera puede alcanzar valores de hasta un 15% del aire total introducido. Este proceso en una caldera con combustión enriquecida en oxígeno es perjudicial, pues introduce gran cantidad de nitrógeno, lo que puede conducir a un aumento en la concentración de compuestos como el nitrógeno, el argón o el O<sub>2</sub> en los gases de escape, encareciendo el proceso de captura del CO<sub>2</sub>. Aunque este fenómeno es negativo, no se puede eliminar completamente, si la combustión se produce en condiciones de vacío. En la Figura 5.3.1.1.5.1, se muestra la variación en la concentración del CO<sub>2</sub> en los gases de escape de un proceso de oxycombustión, en función del aire que se introduce en la caldera de modo inintencionado (dicha concentración se muestra en % de base seca) [72]. Por otra parte, en la Figura 5.3.1.1.5.1 se muestra el índice de captura de CO<sub>2</sub> en función de la composición de los gases de escape. En este caso, la captura del CO<sub>2</sub> se realiza en una "Cold Box" a una presión de 30 bar y una temperatura de -55 °C [73]. En la figura se puede ver como por debajo del 25% de concentración de CO<sub>2</sub> (en base seca), la planta no es capaz de licuar este gas. Para alcanzar el objetivo de una captura del 90% del CO<sub>2</sub> generado, la planta requiere una concentración del 75% de CO<sub>2</sub> en la corriente de gas.

Comparando las gráficas de ambas figuras se obtiene que, para alcanzar el 75% de CO<sub>2</sub> (en base seca) en la corriente de gases, y empleando comburente con una pureza de oxígeno del 98%, con un exceso de aire del 15%, el aire entrante no puede representar más del 5% de la corriente de gases en base húmeda, ampliándose este margen a mayor pureza del comburente y menor exceso de comburente en la combustión.

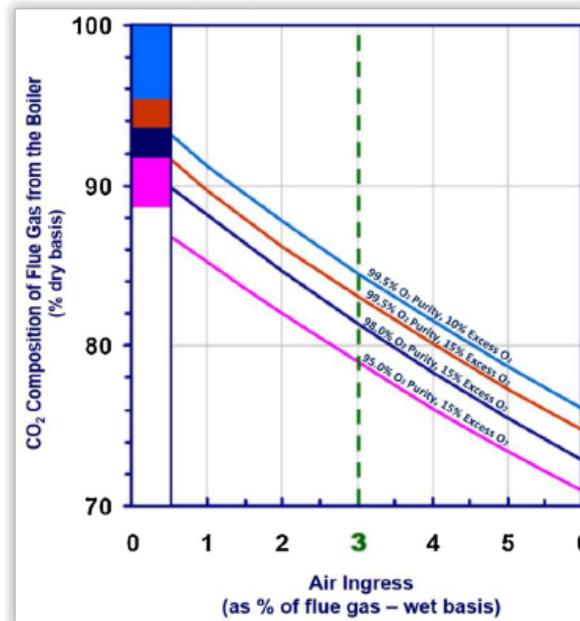


Figura 5.3.1.1.5.1: Concentración de CO<sub>2</sub> en los gases de escape, en función del aire entrante en la caldera inintencionadamente

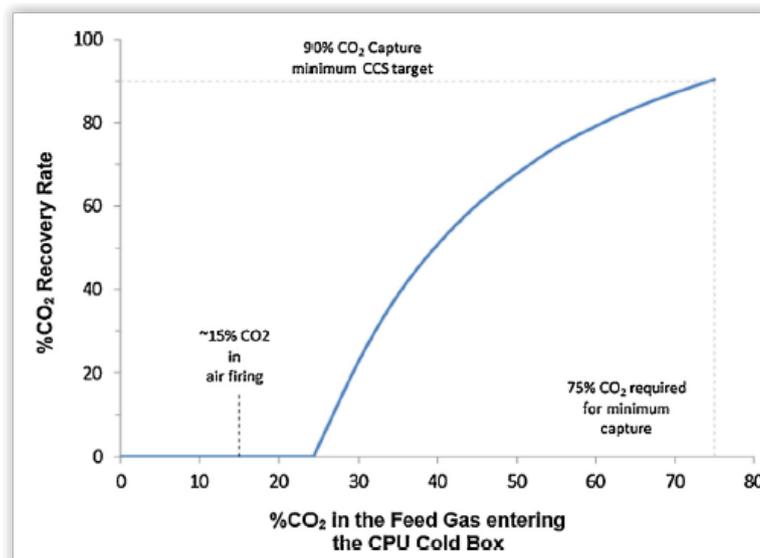


Figura 5.3.1.1.5.2: Índice de captura de CO<sub>2</sub> respecto a la composición del flujo de gas a tratar

Por lo tanto, las medidas aplicables para reducir el impacto de la entrada de aire en la caldera son:

- Reducir en la medida de lo posible el exceso de comburente inyectado.
- Elevar la pureza del comburente.
- Emplear parte del CO<sub>2</sub> capturado como gas de sellado en los puntos de entrada de aire.

La primera medida reduciría el consume energético de la unidad de separación de aire. Sin embargo, se aumenta el riesgo de un aumento de la concentración de CO, por deficiencia de oxígeno en algún punto de la llama.

La segunda medida eleva el consumo energético de la unidad de separación de aire, a cambio de reducir la concentración de compuestos diferentes a CO<sub>2</sub> o agua en la corriente de gases de combustión.

La última medida puede ser efectiva, de hecho, el sellado mediante un gas inerte se emplea en multitud de sistemas en la industria. Sin embargo, debido al carácter asfixiante del CO<sub>2</sub>, sería necesario implantar sensores de medición de CO<sub>2</sub> en las inmediaciones de la localización de estos sistemas de sellado, para garantizar la seguridad de los operarios de la planta, así como del personal de mantenimiento.

### **5.3.1.2 Calderas de lecho fluidizado**

Las calderas de lecho fluidizado presentan la ventaja de permitir la utilización de múltiples combustibles, incluso la biomasa, permitiendo generar emisiones negativas de CO<sub>2</sub>. Además generan menor cantidad de SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>. Las instalaciones de mayor potencia se encuentran en el rango de 550 a 600 MW, en condiciones sub-críticas del fluido de trabajo, mientras que en las instalaciones supercríticas su potencia aumenta hasta los 800 MW.

En una caldera de lecho fluidizado tradicional, el aire utilizado como comburente se aplica, además, para fluidificar el lecho en el cual se oxida el combustible. Esto permite homogeneizar la mezcla combustible-comburente y equilibrar las temperaturas en el hogar. Las temperaturas en el hogar ronda los 900 °C, temperatura inferior al hogar de una caldera de carbón pulverizado. En estas calderas también se introduce roca caliza para eliminar parte de los óxidos de azufre.

En una caldera de lecho fluidizado de oxycombustión, el aire es sustituido por una mezcla de oxígeno de elevada pureza y gases de combustión recirculados.

En una caldera de este tipo, en la que el contenido en oxígeno del flujo entrante, la sección transversal de la caldera puede reducirse hasta en un 65%, en comparación a una caldera operando en combustión con aire, para una misma potencia bruta saliente [74].

Al igual que en las calderas de carbón pulverizado, los parámetros principales dependen de la cantidad de oxígeno y gases de combustión recirculados que se introducen en la caldera, así como de la forma de introducirlos. Si la caldera va a operar en combustión con aire y con oxígeno de alta pureza, la concentración de oxígeno inyectado en el segundo modo estará comprendida entre el 20% y el 30%. En caso de que la caldera opere únicamente en oxycombustión, la concentración de oxígeno será mayor, entre el 30% y el 50%, descendiendo la concentración de gases de combustión recirculados a un 70-50%. Este alto contenido de oxígeno permite quemar combustibles de muy bajo poder calorífico. En consecuencia, se reducirá el tamaño del hogar de la caldera y de los conductos de gas. En contra, se pueden producir puntos calientes, al disponer de una concentración de oxígeno tan alta. Un lecho más ligero y, por lo tanto, con menor inercia térmica, posibilita la aparición de gradientes de temperatura elevados. Además, al reducir el tamaño del hogar, es necesario instalar intercambiadores de calor en un hogar con menor volumen.

En las calderas de lecho fluidizado tradicionales, la temperatura del lecho es lo suficientemente alta para asegurar una combustión completa, pero lo suficientemente baja para reducir la formación de NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> (entre 800-900 °C se considera una temperatura óptima). En las calderas de oxycombustión se mantendrán los parámetros principales pero, debido a la mayor concentración de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, se modificarán los procesos de eliminación de SO<sub>2</sub> mediante óxidos de calcio.

El flujo de gases recirculados puede realizarse en modo seco o húmedo, igual que en las calderas de carbón pulverizado.

En las calderas actuales, para la introducción de combustible en el lecho, se utiliza el recirculado de gases seco, en razón de la necesidad de eliminar la humedad. Sin embargo, para mantener el lecho fluidizado y otros usos, se utiliza el recirculado húmedo de los gases de combustión.

### 5.3.1.2.1 Diseño de la caldera

Los fenómenos principales que afectan a la combustión de un combustible sólido en una caldera de lecho fluidizado son: la evaporación de la mezcla, la desvolatilización, la combustión, la gasificación del lecho, la fragmentación del lecho y las partículas contenidas en el mismo.

La evaporación de la mezcla de combustible y gas se produce rápidamente al entrar el combustible en el lecho, y no se ve afectada la atmósfera. Sin embargo, el proceso de oxycombustión puede requerir mayores temperaturas en los filtros de partículas, para evitar condensación de gases ácidos en caso de que se recirculen los gases de escape húmedos. El recirculado húmedo ofrece una mayor eficiencia termodinámica, al reducir la temperatura de precalentamiento antes de introducirlo en el hogar de nuevo, lo que reduce el volumen de gas que entra al condensador de gases de combustión, además de reducir el tamaño del condensador y, por tanto, su coste. Por el contrario, para una determinada concentración de oxígeno, el recirculado húmedo aumenta la relación O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, respecto a la recirculación de gases en modo seco.

La desvolatilización genera como productos, CO, CO<sub>2</sub>, hidrocarburos ligeros, hidrocarburos pesados, hidrógeno, compuestos sulfurados y compuestos nitrogenados, principalmente. Es un proceso ligeramente endotérmico, y la tasa de desvolatilización depende de la temperatura de la partícula, y el régimen de aumento de su temperatura.

El tiempo de desvolatilización puede alargarse respecto proceso en condiciones de oxycombustión, debido a los procesos de gasificación del combustible, al contener esta atmósfera gran concentración de CO<sub>2</sub> y agua, aunque las diferencias en el dichos tiempos son muy pequeñas [75]. Además esto provoca que se libere mayor cantidad de CO y agua durante el proceso de desvolatilización, en comparación a una atmósfera rica en nitrógeno [76].

A continuación, se queman las partículas resultantes, que consisten, en aproximadamente, un 90% de carbono, generando CO y CO<sub>2</sub>. También es posible que se gasifique una parte, al entrar, pues puede reaccionar con el agua y el dióxido de carbono. El resto de especies consisten en compuestos sulfurados, compuestos nitrogenados, hidrógeno, oxígeno y pequeñas trazas de otros elementos, lo que desencadena la formación de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> y vapor de agua.

La mayor concentración de dióxido de carbono y vapor de agua acelera la gasificación del carbono, a cambio de reducir la temperatura del lecho, lo que causa una reducción en la

tasa combustión. Por tanto, se deduce que la tasa de combustión depende fuertemente de la temperatura del lecho. En cambio, la reactividad del lecho depende, principalmente, del combustible, siendo indirectamente proporcional a la antigüedad del carbón.

Las partículas más pequeñas arden más rápido, al ofrecer mayor superficie para reaccionar con el oxígeno, en relación a su masa. Por tanto, un lecho más fragmentado, ofrece una mayor eficiencia de combustión. Por otra parte, un lecho demasiado fragmentado puede provocar que las partículas más ligeras se acumulen en la parte superior del lecho, y las más pesadas, abajo, lo que afectaría negativamente a la combustión.

La fragmentación se divide en dos fases. La primera ocurre al introducirse el combustible en el hogar de la caldera, donde, debido a la presión de los gases desvolatilizados, se fragmentan las partículas de combustible. La segunda fase ocurre durante la combustión de la partícula. Para una temperatura del lecho determinada, si se incrementa la concentración de oxígeno del FGR, se aceleran ambas fases de la fragmentación, al incrementarse la temperatura de la partícula así como también aumenta el gradiente de temperatura en la misma partícula. De la misma manera, para una concentración de oxígeno constante en el FGR, se consigue el mismo efecto aumentando la temperatura del lecho. Por tanto, la oxycombustión acelera el proceso de fragmentación.

En lo referido a la concentración de CO en los gases de combustión, esta es mayor en un proceso de oxycombustión en una caldera de lecho fluidizado. La razón es la misma que en las calderas de oxycombustión de carbón pulverizado, al reducirse en gran medida el nitrógeno en los gases de combustión, la concentración de las demás especies químicas aumenta. Y, al igual que en las calderas de carbón pulverizado operando en oxycombustión, la concentración de CO por unidad de energía generada, es menor que en la misma caldera operando en combustión tradicional.

La estratificación del oxígeno se emplea en la combustión con oxígeno para reducir la formación de NO<sub>x</sub>, al ser la relación comburente/combustible inferior a la estequiométrica en la parte inferior del hogar. La oxycombustión ofrece la posibilidad de modificar la concentración de oxígeno del FGR primario y secundario. Una concentración de oxígeno elevada en el FGR primario mejora la eficiencia de la combustión, como se ha dicho anteriormente, a costa de aumentar la generación de NO<sub>x</sub> [77].

En cuanto a la dinámica del fluido, las condiciones de oxycombustión aumentan la densidad del gas, pero también reducen ligeramente la viscosidad del mismo. Los perfiles de densidad verticales apenas se ven afectados [78]. Las diferencias de los perfiles de presión

en función de la carga, en un proceso de oxycombustión, son pequeños. En cambio en una combustión tradicional, se observan variaciones mayores [79].

La elevada capacidad térmica del gas reduce los gradientes de temperatura en condiciones de oxycombustión, lo que puede reducir la transferencia de calor al fluido térmico de la planta. En una caldera de lecho fluidizado, la transferencia de calor por convección está dominada por la circulación de partículas sólidas, por lo que apenas se ve afectado por el cambio de comburente.

En cuanto al calor transferido por radiación, este se ha estudiado en simulaciones en programas CFD (siglas inglesas de "Computational Fluid Dynamics"). Los campos de temperatura son ligeramente más uniformes en procesos de oxycombustión. Sin embargo, la transferencia de calor por radiación también está dominada por la radiación de las partículas, lo que reduce la transferencia de calor por radiación, al menos a carga máxima (que es la condición en la cual se elaboró la simulación). Sin embargo, en el paso posterior de la caldera, la transferencia de calor aumenta, por las propiedades de los gases, lo que se deberá tener en cuenta a la hora de diseñar este elemento [80]. Esto puede controlarse variando la concentración de oxígeno que se introduce en la caldera. Al aumentar esta concentración, se aumenta la temperatura y, por tanto, el calor transmitido por radiación.

En una caldera de lecho fluidizado, la concentración de SO<sub>2</sub> en el hogar de la caldera depende de los siguientes factores:

- La cantidad de SO<sub>2</sub> que se libera durante la combustión.
- La captura de azufre mediante el solvente químico por reacciones directas e indirectas de sulfatación.
- La capacidad de las cenizas para capturar el azufre.
- El efecto de dilución provocado por los demás gases.
- La cantidad de gases de combustión recirculados, así como la concentración de SO<sub>x</sub> en los mismos.

En caso de no emplear ningún método de captura de azufre, la concentración de SO<sub>2</sub> puede alcanzar valores 2 veces superiores respecto a los registrados en condiciones de combustión con aire. Sin embargo, empleando algún método de captura de azufre, la concentración de azufre dependerá de la eficiencia de este método. Dicha eficiencia se incrementa a mayores concentraciones de SO<sub>2</sub>. La mayor cantidad de azufre del combustible se libera durante la combustión en el hogar, viéndose favorecida la formación

de SO<sub>2</sub> por las elevadas temperaturas y grandes concentraciones de oxígeno. La formación térmica de SO<sub>3</sub> se produce a temperaturas superiores a los 1.100 °C. Si existe alguna especie química que actúa como catalizador, esta temperatura se puede reducir hasta los 500 °C. Puesto que las temperaturas del lecho están comprendidas, por lo general, entre 800 °C y 900 °C, la formación térmica en ausencia de un catalizador es insignificante.

La formación del SO<sub>3</sub> está condicionada por la concentración de SO<sub>2</sub>, el tiempo de residencia, la temperatura, la concentración de oxígeno, la composición de las cenizas en suspensión, la presencia de NO<sub>2</sub> y la presencia de catalizadores [81]. La concentración de SO<sub>3</sub> en el flujo de gases es superior en condiciones de oxycombustión, puesto que su formación se ve favorecida por la presencia de una gran concentración de oxígeno [82]. Sin embargo, la concentración de SO<sub>3</sub> por unidad de energía producida es similar o ligeramente superior a una combustión con aire.

En una combustión convencional en una caldera de lecho fluidizado, se inyecta roca caliza en el hogar para capturar el azufre. La caliza, al ser inyectada, se calcina, y después, por sulfatado, absorbe el azufre. Durante la calcinación rápida del carbonato de calcio, se produce óxido de calcio poroso lo que posibilita la adsorción de azufre. Sin embargo, en la superficie de la partícula se forma una película de sulfato de calcio, dificultando la captura de este elemento, al dificultarse que reaccione el óxido de calcio del interior de la partícula con el azufre exterior. En una caldera de lecho fluidizado operando en oxycombustión, las temperaturas son muy inferiores a las de una caldera de carbón pulverizado. Esto, acompañado de una mayor presión parcial del CO<sub>2</sub> puede prevenir la reacción de calcinación de la caliza, posibilitando la reacción de sulfatación directa, siguiendo la reacción de la Ecuación 5.3.1.2.1.1:



En estas condiciones también se favorece la producción de carbonato de calcio, a partir de la reacción de óxido de calcio con el dióxido de carbono, siguiendo la reacción de la Ecuación 5.3.1.2.1.2:



En una combustión con aire, la conversión de calcio se sitúa en torno al 30%-40%, y la captura de azufre alcanza valores del 90%, con una proporción Ca/S del 2%-2,5%. En condiciones de oxycombustión, al aumentar las concentraciones de CO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, estas cifras pueden variar.

Es preferible la sulfatación directa de la caliza respecto a la sulfatación indirecta o a la formación de láminas de sulfato, puesto que forma láminas más porosas en la superficie de la partícula. Sin embargo, si se varía el solvente o la temperatura de operación del lecho, habría que estudiar las ventajas y desventajas de los 3 métodos. La eficiencia de la captura del azufre puede alcanzar valores similares a una combustión convencional, regulando adecuadamente la relación Ca/S.

Una mayor concentración de vapor de agua favorece la captura del azufre, en condiciones de combustión con aire, con concentraciones de vapor de agua del 10%-15%. Sin embargo, al alcanzar cierto nivel de humedad, la eficiencia de la captura del azufre se mantiene constante, sin verse aumentada por una mayor concentración de vapor de agua.

La recarbonatación es un proceso indeseado en las calderas de lecho fluidizado, pues puede desencadenar aglomeraciones en el lecho, que modifiquen su dinámica, afectando a la operación de la caldera, pudiendo llegar a la disminución de su disponibilidad.

#### **5.3.1.2.2 NO<sub>x</sub> y mercurio**

Las calderas de lecho fluidizado operan a menor temperatura que una caldera de carbón pulverizado, lo que reduce la formación de NO<sub>x</sub>. Si además la caldera en modo de oxycombustión, el único nitrógeno disponible para oxidarse proviene del combustible y de una fracción de aire que puede entrar en la caldera de forma inintencionada. En cuanto al nitrógeno contenido en el combustible, no más de un 5% del mismo se oxida formando NO<sub>x</sub>. Su concentración en volumen es similar a un proceso de combustión con aire, mientras que la concentración de NO<sub>x</sub> en relación a la potencia producida es menor en este caso. En la Figura 5.3.1.2.2.1 se muestra una comparación entre la generación de NO en un proceso de combustión con aire y en un proceso de combustión con oxígeno [\[83\]](#):

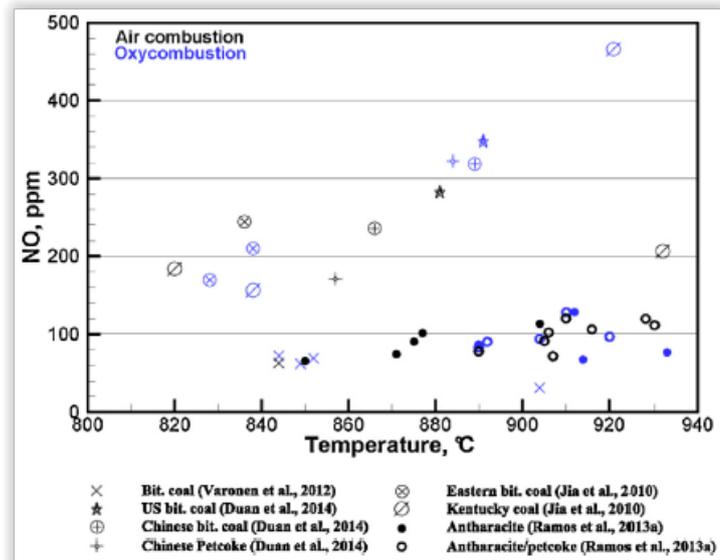


Figura 5.3.1.2.2.1: Comparación entre la concentración de NO en una combustión convencional y en una oxycombustión

En un estudio en una planta de demostración sobre los niveles de NO<sub>x</sub> en función de la relación Ca/S, empleando una mezcla de antracita y coque de petróleo (70% de antracita y 30% de coque) como combustible, se demostró que incrementar la relación Ca/S aumenta los niveles de NO, mientras que reduce los niveles de NO<sub>2</sub>. Por su parte, la inyección de amoníaco para reducir la concentración de NO<sub>x</sub>, reduce los niveles de NO, mientras que no afecta al NO<sub>2</sub>.

Una mayor recirculación de gases de combustión al hogar de la caldera, reduce la formación de NO<sub>x</sub>, al reducir la temperatura máxima en el mismo.

Los niveles de mercurio en una planta experimental que emplea carbón bituminoso como combustible, se encuentran entre 0,56 y 0,79 µg/m<sup>3</sup>, del cual, un 80% está presente como óxidos de mercurio. Este es un dato relevante, pues los óxidos de mercurio pueden eliminarse de manera más sencilla que el mercurio elemental [84]. Si el combustible empleado es una mezcla de madera y carbón bituminoso, estos niveles se pueden reducir aún más.

### 5.3.1.2.3 Aglomeración, “fouling”

Debido a reacciones de recarbonatación, los compuestos de calcio pueden formar carbonato de calcio. El carbonato de calcio, a su vez, si se encuentra a una temperatura favorable, puede formar óxido de calcio. Si este óxido de calcio alcanza zonas más frías sin

haber reaccionado con azufre u otro compuesto, y en presencia de una concentración elevada de CO<sub>2</sub>, se formará, nuevamente carbonato de calcio, que tiene una gran tendencia a aglomerarse. Estas aglomeraciones puede depositarse sobre las superficies en contacto con los gases de combustión, afectando al funcionamiento normal de la caldera.

Esta carbonatación puede ocurrir a temperaturas tan bajas como 250 °C, si hay vapor de agua presente. En ausencia de vapor de agua, la recarbonatación puede producirse a temperaturas superiores a los 400 °C [85].

En el paso convectivo, la recarbonatación, el óxido de calcio y la adherencia de las partículas pueden desencadenar en la formación de una capa de suciedad sobre las superficies de intercambio de calor, reduciendo la transferencia de calor. Además, las reacciones de carbonatación pueden aumentar la dureza de esta capa de suciedad, dificultando su retirada. Las composiciones químicas de los depósitos de cenizas de procesos de combustión con aire y combustión con oxígeno, son similares.

### 5.3.2 Turbinas de gas operando en oxycombustión

Las plantas de generación de energía eléctrica conocidas como ciclos combinados (resultado de la combinación de un ciclo de potencia de gas y un ciclo de potencia de vapor) alcanzan eficiencias de un 60% en la realidad. Esto las convierte en las plantas con mayor eficiencia dentro del campo (refiriéndose a las plantas desarrolladas a nivel industrial). Además, estas plantas emplean gas natural como combustible, que está compuesto principalmente por metano, que es el combustible fósil con mayor relación H/C, por lo que el contenido de dióxido de carbono en los gases de combustión es bajo, alrededor de 350 gCO<sub>2</sub>/kWh, en comparación a una planta de generación de energía eléctrica de carbón, que emite alrededor de 780 gCO<sub>2</sub>/kWh (si se emplea un carbón de alto poder calorífico, con una eficiencia de planta del 45%) o 925 gCO<sub>2</sub>/kWh (si se emplea lignito como combustible, con una eficiencia de planta del 42%). Además, el contenido de azufre y de nitrógeno en el combustible también es muy bajo, por lo que se reducen las emisiones de SO<sub>x</sub> y de NO<sub>x</sub> (las últimas referidas a la emisión de NO<sub>x</sub> a partir del nitrógeno contenido en el combustible) [86]. Sin embargo, sustituyendo el aire por oxígeno de elevada pureza e incorporando métodos de captura de CO<sub>2</sub>, las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera pueden reducirse a menos de 100 gCO<sub>2</sub>/kWh.

La aplicación de sistemas de captura de post-combustión a un ciclo de gas sería demasiado costoso, pues la concentración de CO<sub>2</sub> en los gases de combustión de una turbina de gas

es de un 4%, debido al exceso de aire con el que operan estas plantas. Este exceso de aire tan elevado, se justifica por la necesidad de mantener la temperatura del gas a la entrada de la turbina lo suficientemente baja como para preservar las propiedades de los materiales empleados en este equipo. Como combustible también se podría emplear syngas, o hidrógeno diluido en nitrógeno u otro combustible, combinando así un sistema de pre-combustión con uno de oxycombustión, ampliando de esta forma el abanico de posibles combustibles.

En una turbina de gas que opere bajo un ciclo Brayton o similar, emplea los gases de combustión como fluido de potencia. Por lo tanto, un cambio en las propiedades físicas y químicas del fluido de trabajo requiere realizar cambios en el compresor, la cámara de combustión y la turbina. La oxycombustión también implica instalar una unidad de separación de aire y una unidad de captura y compresión de CO<sub>2</sub> para su captura y almacenamiento. Estas unidades consumen una gran cantidad de energía y, por tanto, reducen la eficiencia de la planta notablemente.

Las turbinas de gas convencionales se operan con una relación aire/combustible muy alta, como se ha dicho anteriormente, con la finalidad de mantener la temperatura de los gases de combustión dentro de los límites térmicos materiales del equipo. En una combustión con oxígeno, la relación comburente/combustible es ligeramente superior a la estequiométrica, a fin de reducir el consumo energético de la unidad de separación de aire. Por lo tanto, se reduce el caudal del fluido de trabajo, y se aumenta la temperatura máxima, al calentar una masa de gas menor. Para reducir la temperatura máxima en la cámara de combustión y aumentar el caudal del fluido de trabajo, se recircula una fracción de los gases de escape.

El contenido de agua en los gases de escape, bajo condición estequiométrica, es del 67% en base molar. Esto ofrece dos posibilidades a la hora de recircular gases de escape para controlar la temperatura de los gases a la entrada a la turbina: ciclos basados en la recirculación de CO<sub>2</sub> y ciclos basados en agua.

Los ciclos basados en CO<sub>2</sub> se conocen como ciclos combinados de combustión con oxígeno semi-cerrado (SCOC-CC, por sus siglas en inglés). Esto implica modificaciones en la turbina, para adaptarla a las características del nuevo fluido de trabajo, mientras que la caldera de recuperación de calor requiere modificaciones menores. Los gases de escape procedentes de la caldera de recuperación se enfrían y parte se recirculan a la turbina, con el fin de controlar la temperatura de los gases de escape que entran a la misma. Al enfriar los gases de escape, la concentración de agua en los mismos se reduce drásticamente, al condensarse esta. Alrededor del 90% de los gases de escape se recirculan a la turbina, una

vez enfriados. El 10% restante puede ser procesado, para aumentar la pureza del CO<sub>2</sub>. A continuación, se comprime y transporta este gas hasta su lugar de almacenamiento. Otro ciclo más reciente es el ciclo Allam, que ofrece una eficiencia muy cercana a la de un ciclo combinado convencional.

Los ciclos basados en agua emplean el agua procedente del condensador de los gases de escape para regular la temperatura de los gases de combustión a la entrada de la turbina. Uno de los ciclos que opera de este modo es el ciclo CES. En este ciclo, se aumenta la presión del oxígeno en un compresor, tras lo cual se envía a una cámara de combustión, donde se oxida el combustible a alta temperatura. Para controlar la temperatura de los gases de escape se inyecta agua líquida en los gases de escape. El fluido de trabajo está compuesto en un 90% por vapor de agua y 10% CO<sub>2</sub>. El fluido se expande en una turbina similar a una turbina de vapor de tres etapas. A la salida de la turbina, se separa el agua y el CO<sub>2</sub> por condensación del agua.

Dentro de este sistema también se puede encontrar el ciclo Graz. Este ciclo se vale de dos flujos de gases de combustión recirculados para regular la temperatura del fluido de trabajo. A la salida de la primera etapa de la turbina de gas, los gases de combustión se emplean para producir vapor de agua a alta presión. El vapor generado a alta presión se expande en una turbina de vapor. A la salida de esta, se emplea para regular la temperatura en la cámara de combustión y en la turbina. Los gases de combustión a la salida de la caldera de recuperación de calor, se dividen en dos corrientes. La primera se comprime y se utiliza como regulador de temperatura para la combustión. La segunda se envía a una turbina de gas de baja presión, tras lo cual, se separa el agua y el dióxido de carbono por condensación.

En el apartado siguiente se estudian los cuatro ciclos mencionados en los párrafos anteriores.

### **5.3.2.1 Ciclo SCOC-CC**

Este ciclo es el más parecido a un ciclo combinado convencional. Se diferencia de este por utilizar oxígeno de alta pureza como comburente y por la recirculación de gases de escape, que atraviesan previamente el condensador para retirarle la humedad. Otra diferencia notable es la composición de los gases de escape. En una combustión convencional, los compuestos más abundantes en estos gases son el nitrógeno y el oxígeno. Además, hay una pequeña cantidad de vapor de agua y dióxido de carbono. Sin embargo, la composición de los gases de escape en un ciclo SCOC-CC se basa principalmente en CO<sub>2</sub> y una

pequeña concentración de vapor de agua. La concentración de O<sub>2</sub> en los gases de escape de este ciclo es muy baja, debido a que la combustión se produce en una relación cercana a la estequiométrica. La relación de calores específicos conlleva una relación de presiones óptima mucho mayor que en un ciclo combinado convencional, para conseguir temperaturas de escape y eficiencias de ciclo similares a una ciclo combinado convencional. La relación de presiones más elevada y un fluido de trabajo con propiedades físicas y químicas diferentes implican un nuevo diseño de turbina. Por otra parte, la cámara de combustión de alta presión para combustibles basados en hidrocarburos, en presencia de una atmósfera rica en CO<sub>2</sub> y oxígeno es la parte más crítica, pues apenas hay información técnica sobre ella [87]. También es necesario desarrollar un nuevo diseño de compresor para estas plantas. En cuando a la caldera de recuperación de calor, la turbinad e vapor y el condensador de gases de escape, son los elementos con mayor madurez técnica, y que presentan menos problemas para trabajar en un proceso de oxycombustión. Antes de iniciar el apartado del análisis termodinámico, se explicará el funcionamiento del ciclo, apoyando la explicación en un esquema simplificado representado en la Figura 5.3.2.1.1.

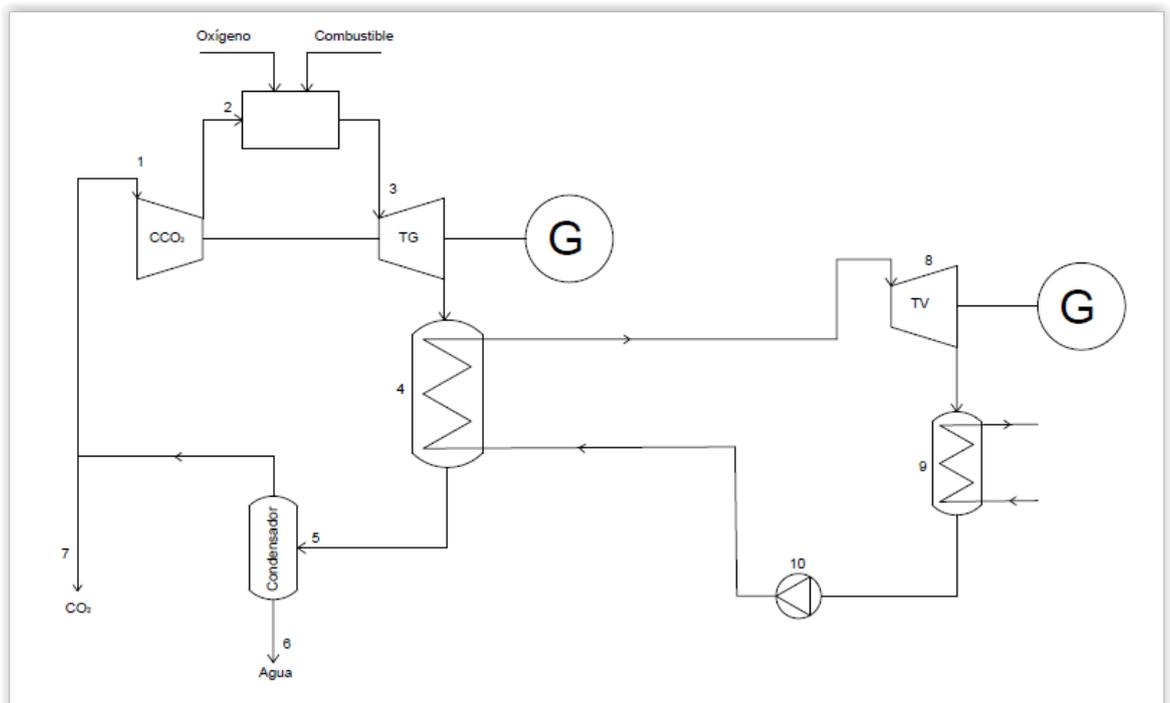


Figura 5.3.2.1.1: Esquema simplificado del ciclo SCOC-CC

Parte del dióxido de carbono libre de humedad se recircula a la cámara de combustión, aumentando su presión en el compresor (1). Una vez introducido en la cámara de combustión (2), se mezcla con el oxígeno de alta pureza y el combustible. El CO<sub>2</sub> actúa como regulador de la temperatura de combustión. Los gases de la combustión junto con el CO<sub>2</sub> recirculado se expanden en la turbina (3), la cual acciona un alternador, generando energía eléctrica. A la salida de la turbina, los gases de escape ceden calor en la caldera de recuperación (4), generando vapor de agua a alta presión. A la salida de la caldera de recuperación, los gases de escape se dirigen al condensador de gases de escape (5), donde se condensa el agua, que se elimina por el fondo del condensador (6). Los gases de escape secos se dividen en dos corrientes, una vuelve al compresor, repitiendo el ciclo, y la segunda se dirige a la unidad de tratamiento de CO<sub>2</sub> (7). Por su parte, el vapor de agua generador en la caldera de recuperación se expande en la turbina de vapor (9), que está acoplada a un segundo alternador, generando energía eléctrica. A la salida de la turbina, se condensa el vapor de agua (10), y el agua líquida se comprime (11) e inicia el ciclo de nuevo.

#### 5.3.2.1.1 Análisis termodinámico

La eficiencia del ciclo SCOC-CC depende en gran medida de los parámetros de trabajo de la turbina de gas. La turbina de gas está asociada a una determinada temperatura de entrada del gas en la misma. Para una temperatura de entrada a la turbina de gas determinada, y unos parámetros fijos del ciclo de vapor, existe una relación de presiones óptimas para conseguir la máxima eficiencia del ciclo. Una relación de presiones más elevada aumenta la potencia generada por la turbina de gas, pero la temperatura del gas a la salida de la turbina es menor, por lo que la potencia generada por el ciclo de vapor es menor también. Por otra parte, la eficiencia de la turbina de gas y su temperatura de salida dependen de la relación de calores específicos. La relación de calores específicos del CO<sub>2</sub> es menor que la relación de calores específicos del aire, por lo que la relación de presiones para el CO<sub>2</sub> es distinta. En un estudio se calculó la relación de presiones óptima para una temperatura de entrada del gas a la turbina de 1.400 °C en un primer caso, y de 1.600 °C en un segundo caso. Las relaciones de presiones óptimas obtenidas en este estudio fueron de 60 y 90, respectivamente. La temperatura de salida del gas de la turbina es similar a la de un ciclo combinado tradicional. En la Figura 5.3.2.1.1 se muestra una comparación entre la eficiencia del ciclo, la relación de presiones de la turbina de gas y la potencia específica [88].

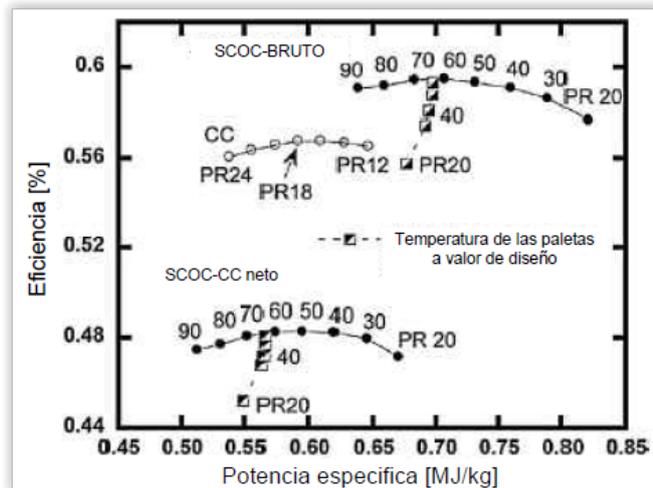


Figura 5.3.2.1.1.1: Relación de la eficiencia del ciclo y la relación de presiones de la turbina de gas

En la figura se puede ver como la relación de presiones óptima para la eficiencia neta del ciclo está comprendida entre los 40 y los 60 bar, con una variación muy pequeña en este rango de relación de presiones. En consecuencia, en muchos estudios, los autores escogen relaciones de presión más bajas, pues además de reducir el trabajo de compresión, las dificultades para llevar el ciclo en esas condiciones a un proceso real, serían menores.

Las exigencias de refrigeración de la turbina son similares al de una turbina de gas convencional. Debido al mayor calor específico del CO<sub>2</sub>, su temperatura a la salida del compresor es menor, por lo que se necesita un menor flujo de gas de refrigeración. Al aumentar la relación de presiones, la temperatura del CO<sub>2</sub> a la salida del compresor también aumenta, aumentando por tanto, el flujo de dióxido de carbono para refrigeración.

Si se tiene en cuenta la aerodinámica de la turbina, se necesita una mayor superficie de pala, lo que se traduce en un aumento de las necesidades de refrigeración. Sin embargo, las necesidades de refrigeración siguen siendo ligeramente menores que en una turbina convencional [89].

La influencia de la oxycombustión en la caldera de recuperación de calor es pequeña. La temperatura de los gases a la entrada de la caldera de recuperación se encuentra por debajo de los 600 °C, por lo general. Algunos investigadores de procesos de oxycombustión escogen relaciones de presión inferiores a las óptimas para aumentar la temperatura de salida del gas de la turbina de gas. Con esto se pueden eliminar etapas de presión en la caldera de recuperación. Esto en la realidad, se traduciría en una caldera de recuperación

más sencilla y, por tanto, más económica. Sin embargo, esto desencadena en una menor eficiencia del ciclo.

Por otra parte, la capacidad calorífica del CO<sub>2</sub> no varía linealmente con la temperatura. A la entrada de la caldera de recuperación, su capacidad calorífica es superior a la del aire, sin embargo, a la salida es menor. Esto permite reducir la temperatura de salida de los gases de la caldera, aumentando la eficiencia del ciclo, al recuperarse más calor en el ciclo.

La temperatura de salida de los gases de escape de la caldera de recuperación es ligeramente superior a la temperatura de rocío del gas. En el condensador de los gases de escape, se elimina la mayor parte del agua que contienen los gases. En un ciclo combinado tradicional, una temperatura de entrada al compresor superior (debido a una temperatura ambiental mayor), se traduce en una pérdida de eficiencia, debido al mayor volumen específico del gas. Sin embargo, en un proceso de oxycombustión en ciclo SCOC-CC se comprimen CO<sub>2</sub> y oxígeno, por lo que no se ven afectados por la temperatura ambiental. El agua puede beneficiar la eficiencia del ciclo, pues aumenta la cantidad de calor que se puede ceder al ciclo de vapor en la caldera de recuperación. Variando las temperaturas de entrada al compresor entre 25 °C y 80 °C, se concluyó que al aumentar la temperatura de entrada al compresor en el rango de 25 °C a 60 °C, la eficiencia del ciclo aumentaba hasta un 0,2%. Por encima de 60 °C, la eficiencia disminuía [\[90\]](#).

Un ciclo similar, que incluye recalentamiento del vapor, opera con una presión de entrada a la turbina de gas de 110 bar. En razón de la alta presión de entrada del gas en la turbina, recurre a un método de refrigeración alternativo. Para ello emplea una fracción del flujo de vapor de entrada a la turbina de media presión para refrigerar la turbina de gas. Con una temperatura máxima de entrada de gas a la turbina de 1300 °C, el ciclo alcanza una eficiencia del 54,1% [\[91\]](#).

Una pureza del 95% de oxígeno en el comburente genera una concentración de CO<sub>2</sub> del 90% en este ciclo. Sin embargo, si esta pureza se reduce hasta un 90%, la pureza del CO<sub>2</sub> en los gases de escape se reduce en un 10%, además de reducir la eficiencia del ciclo [\[92\]](#).

En cuanto al proceso de combustión, un relación de combustible y comburente ligeramente superior a la estequiométrica puede crear problemas por combustible sin quemar u oxidado parcialmente. Esto representa un reto para el diseño de la cámara de combustión.

### 5.3.2.1.2 Proceso de combustión y emisiones

En cuando a los óxidos de nitrógeno, estos no pueden ser eliminados totalmente, pues se introduce nitrógeno en la cámara de combustión, aunque en medida mucho menor que en un ciclo combinado convencional.

El monóxido de carbono no representa un problema en cuanto a impacto ambiental, pues este será capturado simultáneamente con el CO<sub>2</sub>. La medida de reducir su concentración se justifica porque una gran cantidad de monóxido de carbono es señal de una combustión ineficiente, lo que incrementa el consumo de combustible.

En cuanto al oxígeno, no es un gas dañino, pero conviene reducir su concentración en los gases de escape, pues su producción representa un consumo de energía considerable. Sin embargo, un aumento en la concentración de oxígeno en la cámara de combustión, reduce el monóxido de carbono generado, y estabiliza la llama, lo que reduce el estrés térmico y mecánico tanto de la turbina como del compresor (si este último está acoplado a la turbina). El ciclo SCOC-CC requiere una concentración de oxígeno superior en la cámara de combustión, respecto a un ciclo combinado tradicional pues, al reducirse la velocidad de los gases y la temperatura de la llama, se pierde estabilidad en la llama. Por el contrario, una concentración de oxígeno demasiado elevada, junto con relaciones comburente/combustible cercanas a la estequiométrica, conduce a una temperatura de llama demasiado elevada para su aplicación en una instalación real, teniendo en cuenta los materiales disponibles a día de hoy.

En cuanto a la transferencia de calor por radiación en un proceso de oxycombustión, es hasta un 30% más elevada respecto a una combustión con aire [\[93\]](#). Este efecto se ve mitigado debido a la gran concentración de CO<sub>2</sub> y su mayor poder calorífico, respecto al aire.

### 5.3.2.1.3 Compresor

El compresor es la parte más crítica de una turbina. Debido a la menor viscosidad del CO<sub>2</sub>, es de esperar que se produzca una menor erosión en el perfil de las palas de este elemento. La mayor densidad del fluido puede causar una menor área anular, lo que puede causar que las palas no estén sometidas a las fuerzas para las que están diseñadas a lo largo de toda su superficie. Por tanto, es necesario llegar a un punto intermedio entre una menor longitud de pala y un menor radio medio en las últimas etapas del compresor, lo que conlleva a un compresor con más etapas. Una alternativa a ampliar el número de etapas,

consiste en incrementar la velocidad de la pala, mediante el aumento de la velocidad de rotación del compresor. Para compresores y turbinas acoplados al mismo eje, es necesario un engranaje multiplicador, que permita que el compresor gire más rápido que la turbina. A causa de las bajas temperaturas de salida del compresor, no se estima necesario emplear materiales especiales o refrigeración avanzada para la construcción el compresor.

#### **5.3.2.1.4 Sistemas adicionales**

El condensador de los gases de escape opera a presión atmosférica. En él se elimina parte de la humedad de los gases de escape. Se puede modificar para actuar como una torre de lavado, para eliminar impurezas que pueda contener el gas. En este caso es necesario incorporar un sistema de tratamiento de agua. En su diseño es necesario considerar los efectos corrosivos de los gases que pueden fluir a través de este elemento.

#### **5.3.2.2 Ciclo Allam**

EL ciclo Allam es un ciclo de turbina de gas, en ciclo semi-cerrado de dióxido de carbono. A finales de 2016 comenzó la construcción de una planta experimental de 50 MWt (MegaWatt térmico), con una potencia eléctrica de salida de 25 MW, que va a operar bajo este ciclo, en Texas, promovido por la empresa NET Power en colaboración con Toshiba, entre otras. Se espera que los resultados de esta planta experimental justifiquen la posterior construcción de una planta de 295 MW operando bajo el mismo ciclo [\[94\]](#). Para el desarrollo de los equipos necesarios para construir una planta que opere bajo este ciclo, se han invertido unos 250 millones de dólares, mientras que Toshiba estima que la construcción de una planta comercial (desarrollada por esta misma compañía) de una potencia neta de unos 300 MW, ronde los 300 millones de dólares. La corriente de CO<sub>2</sub> de la planta experimental se va a utilizar para un proyecto EOR en un pozo petrolífero cercano.

La característica principal de este ciclo consiste en las condiciones supercríticas que posee el CO<sub>2</sub> a la entrada en la turbina. La caldera de recuperación de un ciclo combinado se sustituye, en este ciclo, por un intercambiador de calor, por un intercambiador de calor, donde los gases de escape de la turbina calientan el CO<sub>2</sub> antes de su entrada en la cámara de combustión. En la Figura 5.3.2.2.1 se muestra un esquema simplificado de este ciclo.

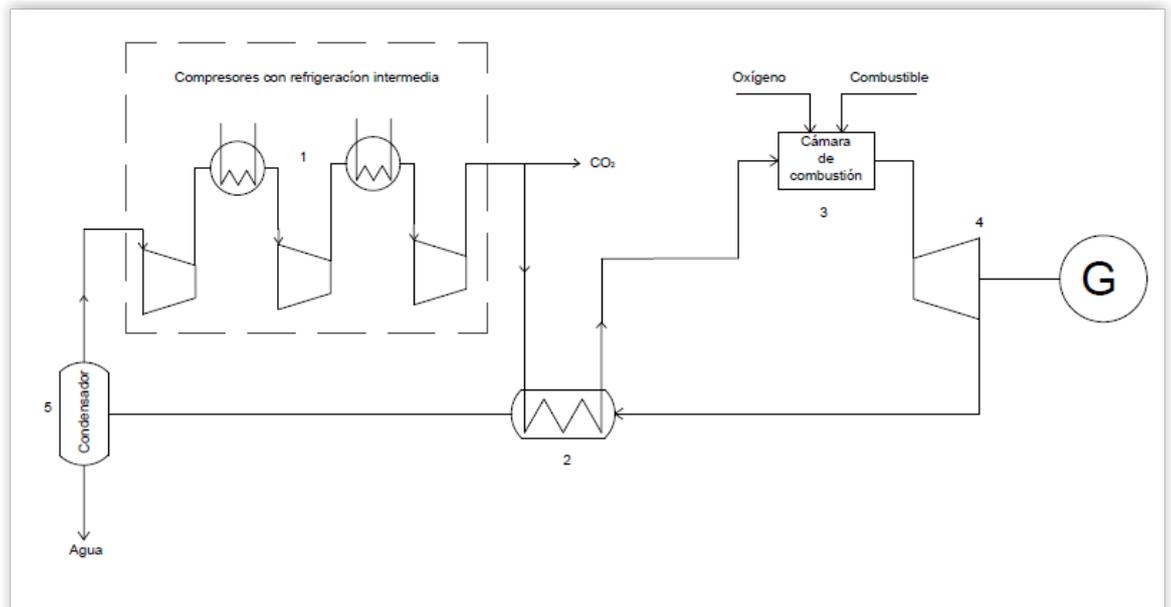


Figura 5.3.2.2.1: Esquema simplificado del ciclo Allam

El funcionamiento es el siguiente, Se aspira una fracción alta de los gases de escape a su salida del condensador, y se aumenta su presión en un compresor de varias etapas con refrigeración intermedia. A la salida de la última etapa del compresor, el fluido se encuentra en condiciones supercríticas. A continuación, esta corriente de CO<sub>2</sub> se calienta en un intercambiador de calor que aprovecha el calor residual (2), absorbiendo calor de los gases de escape provenientes de la turbina de gas. A continuación, el flujo de CO<sub>2</sub> se introduce en la cámara de combustión, donde regula la temperatura de la cámara (3). El flujo de gases a alta temperatura y presión se expande en la turbina, la cual está acoplada a un alternador, produciendo energía eléctrica. A su salida de la turbina, los gases de escape ceden calor al flujo de CO<sub>2</sub> supercrítico en intercambiador de calor y, a continuación, entran en el condensador, donde se condensa el agua contenida en los gases de escape y se elimina. Una fracción de CO<sub>2</sub> inicia el ciclo de nuevo, mientras que el resto se dirige a la unidad de tratamiento de dióxido de carbono.

Si se envía un exceso de CO<sub>2</sub> a través del compresor a la cámara de combustión, se puede redirigir una fracción del CO<sub>2</sub> hacia la línea de transporte de dióxido de carbono (pues está a condiciones supercríticas). El ciclo Allam opera a mayores presiones absolutas, sin embargo, le relación de presiones de la turbina es inferior a la de una turbina de gas convencional.

### 5.3.2.2.1 Análisis termodinámico

El ciclo Allam presenta una eficiencia de ciclo del 59%, prácticamente la misma que un ciclo combinado tradicional. Las aspiraciones de la empresa que está desarrollando este ciclo a nivel experimental, esperan alcanzar una eficiencia del 55% en la realidad [95]. Opera a presiones comprendidas entre 200 bar y 400 bar, con una relación de presiones en la turbina de 6-12 y una temperatura de entrada a la turbina de unos 1100 °C [96].

El ciclo Allam aprovecha las propiedades del dióxido de carbono en condiciones supercríticas para aumentar la eficiencia del intercambiador de calor, reduciendo las diferencias temperatura entre el fluido calefactor y el fluido a calentar, tanto a la entrada como a la salida del intercambiador.

Una modificación de este ciclo, planteada por el mismo autor que planteó el ciclo Allam, consiste en combinar su ciclo con un ciclo MATIANT. En este caso, el CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas se calienta en un intercambiador de calor, aprovechando calor residual, y se calienta todavía más en una caldera de combustión interna, al igual que en el ciclo Allam. Este flujo expande directamente en una turbina alta presión, hasta la presión atmosférica. A continuación, el flujo saliente de la turbina de alta presión, se comprime hasta una presión de 30 bar, y se calienta en una segunda cámara de combustión, tras lo cual se expande en la turbina de baja presión hasta la presión atmosférica. Este ciclo consigue una eficiencia del 57,5% menor que el anterior ciclo, pero ofrece una potencia específica 2,5 veces superior al primer ciclo Allam [97].

En cuanto a la unidad de separación de aire de este ciclo, tanto el compresor principal como el auxiliar tienen menos enfriadores intermedios, o los suprimen directamente, y las etapas de compresión se realizan, en su mayoría, de manera adiabática. Tras comprimir el aire, se enfría, cediendo el calor a otra etapa del ciclo, aumentando la eficiencia del mismo. El eliminar las etapas intermedias de refrigeración aumenta el trabajo consumido por el compresor, pero ese efecto se ve paliado al recuperar parte de ese calor en otra etapa del ciclo. El ciclo requiere una pureza del oxígeno de, al menos, el 99,5%, pues el ciclo no incluye ningún post-tratamiento de los gases de escape, tras su salida del condensador. Aunque la presión en la cámara de combustión es de 200 bar, se estima que una presión de suministro de oxígeno de 30 a 80 bar desde la unidad de separación de aire, es suficiente. Esta corriente de oxígeno se mezcla posteriormente con un corriente de dióxido de carbono, y se comprime hasta la presión de la cámara de combustión. En la referencia [98], para una planta con una potencia eléctrica neta de 303 MW, el consumo de la USA es

de 56 MW, y el consumo de la unidad de compresión de CO<sub>2</sub> es de 77 MW. Las condiciones del fluido de trabajo son: una presión de 300 bar y una temperatura de 1158 °C a la entrada de la turbina y una presión de 30 bar y una temperatura de 727 °C, siendo el caudal másico de 923 kg/s. La eficiencia del ciclo alcanza el 59%.

#### **5.3.2.2.2 Combustión**

Debido a la baja concentración de nitrógeno tanto el comburente como en el combustible, la generación de NO<sub>2</sub> es muy reducida, por lo que la presencia de estos compuestos en la corriente de gas no se considera un problema mayor. En la cámara de combustión, la concentración de oxígeno variará entre el 15% y el 30%.

#### **5.3.2.2.3 Elementos mecánicos**

La turbina de alta presión con CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas, necesita un diseño específico, no solo para soportar las elevadas presiones absolutas a las que trabaja, sino para adaptarse a las propiedades físicas y dinámicas del dióxido de carbono en este estado. En el estudio donde se presenta este ciclo por primera vez, se sugiere emplear dióxido de carbono frío como fluido refrigerante de las paletas de la turbina. En las zonas de mayor temperatura de la turbina, se requiere la utilización de aleaciones con alto contenido en níquel, resistentes a elevadas temperaturas.

En cuanto a la compresión del dióxido de carbono a condiciones supercríticas, se considera que existe madurez técnica suficiente para desarrollar esta parte de la planta (principalmente, debido a su empleo en los procesos EOR, siglas inglesas de "Enhancement Oil Recovery").

#### **5.3.2.2.4 Sistemas adicionales**

El intercambiador de calor de este ciclo tiene que soportar los esfuerzos resultantes de la circulación a través del mismo de dos fluidos a dos presiones muy distintas. Una de las configuraciones posibles para este elemento es un intercambiador de carcasa y tubos, con un elevado contenido de níquel en la aleación, para soportar las elevadas temperaturas de los gases de escape procedentes de la turbina (alrededor de 750 °C). Sin embargo, los creadores de este ciclo proponen un intercambiador de placas aleteadas. En el mercado ya existen intercambiadores de este tipo que operan a temperaturas máximas de 600 °C. Para temperaturas superiores, se requieren aleaciones con alta concentración de níquel, para

soportar las altas temperaturas máximas. También sería posible emplear intercambiadores de calor de circuito impreso, como los empleados en algunos sistemas de regasificación de gas natural.

Puesto que la presión máxima del ciclo está por encima de los 200 bar, y la mayor relación de presión es de 12, tanto el condensador como los enfriadores operan a una presión elevada.

### 5.3.2.3 Ciclo CES

El ciclo CES es un ciclo basado en un ciclo Rankine. Pese a que en el fluido de trabajo también se encuentran gases de combustión, el componente principal es vapor de agua. En la Figura 5.3.2.3.1 se muestra un esquema básico de este ciclo.

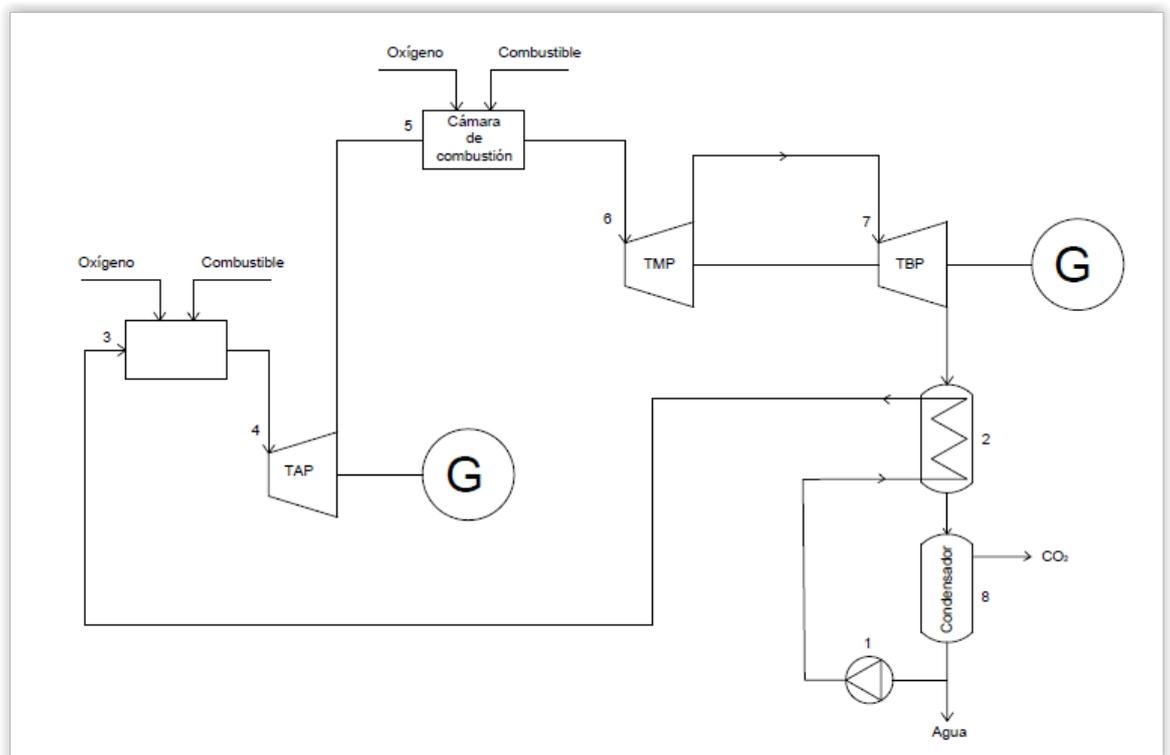


Figura 5.3.2.3.1: Esquema simplificado de un ciclo CES

Se succiona agua del condensador, y se eleva su presión (1). Este agua líquida a alta presión se calienta en una caldera de recuperación (2), y se inyecta en la primera cámara de combustión (3), donde se vaporiza, absorbiendo calor de los gases de combustión. El flujo de gases de escape y vapor de agua se expande en la turbina de alta presión (4) hasta una presión intermedia. La temperatura de entrada del flujo en la turbina es de unos 1.400 °C. El flujo saliente de la turbina se envía a una segunda cámara de combustión (5), donde

se eleva de nuevo su temperatura, y el fluido se expande en la turbina de media presión (6). La expansión final del fluido se realiza en la turbina de baja presión (7). Las tres turbinas pueden estar acopladas en un mismo eje, y accionar un solo compresor, o pueden instalarse en varios ejes. A la salida de la turbina de baja presión, el fluido de trabajo cede calor en la caldera de recuperación. A continuación, se condensa el agua (8). El CO<sub>2</sub> se dirige a la unidad de tratamiento de CO<sub>2</sub> para su compresión y almacenamiento. Por su parte, la corriente de agua líquida procedente del condensador se divide en dos corrientes. Una de ellas es succionada por la bomba y cierra el ciclo, y la segunda corriente se desecha.

### 5.3.2.3.1 Análisis termodinámico

En cuanto a la eficiencia energética del ciclo, los investigadores ofrecen resultados muy dispares. En los primeros estudios, se obtuvieron eficiencias del 34% [99]. Estudios posteriores especularon con eficiencias de un 56% a corto plazo, pudiendo alcanzar el 67% a largo plazo, por medio de un desarrollo de los propios elementos del ciclo, así como de modificaciones para mejorar este factor [100]. Cabe mencionar que en el cálculo de estos valores no se ha tenido en cuenta el consumo de la unidad de separación de aire, que es uno de los principales consumidores de energía del sistema. Para lograr eficiencias de más de un 50% sin tener en cuenta el consumo de la USA, los parámetros del fluido de trabajo a la entrada de la turbina de alta presión fueron 871 °C y 82,7 bar; para la turbina de media presión, 1427 °C y 8,27 bar, y la presión de salida de la turbina de baja 0,83 bar. Sin embargo, otro estudio realizado dos años más tarde por otros investigadores, aplicando los mismo parámetros, obtuvieron una eficiencia menor, de un 52% sin considerar el consumo de la ASU, y de un 40,5% considerando este elemento. Además, su previsión para la eficiencia del ciclo a largo plazo no supera el 53% [101].

En este mismo estudio se destaca la influencia tanto de la temperatura de entrada del gas a la turbina de alta presión como la temperatura de entrada al condensador. Modificando esta temperatura de entrada a la turbina entre 600 °C y 1.400 °C, la eficiencia del ciclo varía hasta en 8 puntos, mientras que variar la presión de entrada al condensador entre 0,1 bar y la presión atmosférica puede variar la eficiencia del ciclo hasta en 9 puntos.

Por su parte, una mayor presión en el condensador, incrementa positivamente la pureza del CO<sub>2</sub> a la salida de este equipo, a costa de reducir la eficiencia del ciclo [102].

[103] obtuvo una eficiencia de entre un 44% y un 46% en su estudio y [104] 48,9%.

En los últimos años se ha investigado de una operación en condiciones supercríticas del fluido a la entrada de la turbina de alta, con el fin de mejorar la eficiencia.

Se requiere una corriente de oxígeno a una presión del oxígeno de 100 bar para inyectarla en la primera cámara de combustión, además de una segunda corriente de oxígeno a una presión cercana a los 30 bar para inyectarla en la segunda cámara de combustión. La pureza del oxígeno está determinada por los requerimientos de pureza de la corriente de CO<sub>2</sub> final.

El contenido de agua en la corriente de CO<sub>2</sub> después del condensador es de un 40%, pues el condensador opera a una presión muy baja. Antes de enviar la corriente de CO<sub>2</sub> a la unidad de compresión de CO<sub>2</sub>, es necesario reducir el contenido de agua. Esto puede hacerse mediante una compresión en varias etapas con refrigeración intermedia. Otra opción es operar el condensador a una presión menor, lo que repercute directamente en la eficiencia del ciclo.

#### 5.3.2.3.2 Combustión

Este ciclo equipa dos cámaras de combustión diferentes. En la primera se quema el combustible con oxígeno de alta pureza como comburente, y la regulación de temperatura se regula mediante la inyección de agua en estado líquido, la cual se vaporiza en la cámara, absorbiendo calor de los gases de combustión. Por tanto, al agua se le suministra calor latente, en primer lugar, para vaporizarla, y calor sensible en segundo lugar, para elevar su temperatura. La cámara de combustión está dividida en dos secciones, principalmente: la sección de combustión y la sección de mezcla o enfriamiento. En la primera sección, se produce la combustión del gas natural con oxígeno, y se inyecta una pequeña cantidad de agua líquida para reducir la temperatura máxima, manteniéndola en unos 1700 °C. A lo largo de la segunda sección, están distribuidos varios inyectores de agua, que reducen la temperatura de la corriente hasta un valor de 600-900 °C. El contenido de agua de la corriente saliente de la primera cámara de combustión es del 90%, aproximadamente, mientras que el resto es CO<sub>2</sub> y trazas de impurezas [105].

Sin embargo, en la segunda cámara de combustión, la atmósfera tiene una composición diferente. En su contenido predomina el agua en estado gaseoso y el dióxido de carbono. En este estado, al agua únicamente se le suministra calor sensible para elevar su temperatura, pues ya está en estado gaseoso cuando entra en la cámara de combustión.

La concentración de CO en los gases varía entre 5 ppm y 80 ppm (en volumen y en base seca), mientras que la concentración de NO<sub>x</sub> varía entre 0,3 ppm y 4 ppm (en volumen y en base seca) [106], en el caso de la primera cámara de combustión. En la referencia [107], en cambio, la concentración de NO<sub>x</sub> varía entre 3 ppm y 18 ppm (en volumen y en base seca).

### 5.3.2.3.3 Turbina y compresor

La turbina de alta presión y la de baja presión se clasifican como turbinas de vapor convencionales o como turbinas de vapor de tecnología avanzada, dependiendo de las condiciones de entrada del fluido de trabajo. En cambio, la turbina de alta presión, debido a la temperatura de entrada de salida de la segunda cámara de combustión, tiene mayor similitud con una turbina de gas, con las diferencias de disponer de materiales avanzados y un sistema de refrigeración distinto.

En este ciclo no es necesario un compresor (para el fluido de trabajo, si se necesita para aumentar la presión del oxígeno), por lo que se elimina el consumo energético que este requiere en otros ciclos. El sustituto del compresor en este ciclo es la bomba de agua. Aumentar la presión de un líquido requiere mucha menos energía que la compresión de un gas, operando ambos procesos bajo los mismo parámetros. Por lo tanto, la eficiencia del ciclo se ve favorecida.

Puesto que el calor específico del fluido de trabajo de este ciclo es superior al del aire, se obtiene una potencia de salida superior en este caso, operando en las mismas condiciones que una turbina de gas convencional. Para mantener un comportamiento aerodinámico similar al de una turbina de gas convencional, es necesario aumentar la velocidad de rotación de la turbina o reducir la temperatura de entrada del fluido de trabajo.

La futura generación de turbinas para este ciclo está en fase de desarrollo. Se busca una caída de presión en la turbina de 40 bar en 7 etapas, y que la turbina pueda recibir el fluido de trabajo a una temperatura de 1760 °C, lo que requiere un avance en los materiales para su construcción, así como un nuevo diseño de refrigeración. Además, se necesita un cojinete de empuje que soporte unos esfuerzos mayores [108].

### 5.3.2.3.4 Elementos adicionales

Este ciclo necesita una segunda cámara de combustión, un condensador para operar a baja presión, un precalentador para el agua líquida, instalado antes de los inyectores de agua de la primera cámara de combustión y, en diseños más avanzados, intercambiadores de calor

adicionales. El elemento que se enfrenta a mayores problemas es el condensador, debido a la alta resistencia a la transferencia de calor que presenta esta corriente, respecto a una corriente de vapor de agua pura.

#### 5.3.2.4 Ciclo Graz

Este ciclo equipa una sola cámara de combustión, hacia la que recircula dos corrientes de fluido para controlar la temperatura. Una de las corrientes es de agua, aspirada desde el condensador, y se inyecta en estado gaseoso. La composición de la segunda corriente depende de la configuración de la planta. Las dos configuraciones con mayor potencial para una aplicación son: una corriente rica en CO<sub>2</sub>, aspirada del condensador, donde se le elimina la mayor parte del agua; o bien una corriente con un contenido de agua mayor, proveniente de la salida de la caldera de recuperación (u otro punto situado antes del condensador). Para unas condiciones determinadas, un mayor contenido de agua en la segunda corriente recirculada a la cámara de combustión, ofrece una eficiencia de planta mayor. La razón es que en al contener mayor cantidad de agua, su poder calorífico es mayor y, mientras que si esta agua se enfría en el condensador, el calor se pierde (salvo que se añada algún sistema de recuperación de calor adicional), al recircularla a la cámara de combustión, produce trabajo al expandirse en la turbina de media presión, así como permite una menor presión en el condensador.

La presión en la cámara de combustión es de 40 bar. En el caso de recircular una mezcla de CO<sub>2</sub> y agua a la cámara de combustión, la fracción recirculada es del 55%, aproximadamente, respecto al flujo total que sale de la turbina de media presión.

En la Figura 5.3.2.4.1 se muestra un esquema del ciclo Graz con recirculación de gas húmedo (mezcla de CO<sub>2</sub> y agua), también conocido como S-Graz, mientras que en la Figura 5.3.2.4.2 se muestra un esquema del ciclo Graz con recirculación de CO<sub>2</sub> puro.



A continuación se explica el funcionamiento del ciclo S-Graz. El agua líquida aspirada del condensador se bombea (1) hacia la caldera de recuperación (2), donde se genera vapor de agua a alta presión y temperatura media (en el rango de los 500 °C). A continuación, el vapor se expande en la turbina de alta presión (3), hasta la presión de combustión (aproximadamente 40 bar). A la salida de la turbina de alta presión, el vapor de agua se introduce en la cámara de combustión (4), donde ayuda a recircular la temperatura máxima de la cámara (junto con la segunda corriente de CO<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub> y agua). La corriente de gas resultante sale de la cámara de combustión y se expande en la turbina de media presión (5). La corriente de gas saliente de la turbina de media presión fluye a través de la caldera de recuperación de calor, donde se enfría. A la salida de la caldera de recuperación, la corriente de gas se bifurca. Una corriente se dirige hacia la unidad de compresión de gas, donde en compresores de varias etapas con refrigeración intermedia (6), se eleva la presión del gas hasta la presión de la cámara de combustión, tras lo cual se cierra el ciclo, y esta corriente se inyecta de nuevo en la cámara de combustión. La segunda corriente se expande en la turbina de baja presión (7), hasta la presión del condensador. A la salida de la turbina de baja presión, el flujo se introduce en el condensador (8), donde el agua pasa a fase líquida, separándose de la corriente de CO<sub>2</sub>. Parte del agua líquida es aspirada por la bomba e inicia el ciclo térmico de nuevo, mientras que el agua sobrante se elimina. Por su parte, la corriente de CO<sub>2</sub> se dirige a la unidad de compresión de dióxido de carbono.

#### **5.3.2.4.1 Análisis termodinámico**

El ciclo Graz ofrece una eficiencia térmica entorno al 50%. Dicha eficiencia varía en función de los estudios consultados, principalmente, en función de la energía consumida en el proceso de oxígeno de alta pureza y en la compresión del dióxido de carbono que estiman los autores. Las condiciones de entrada del vapor a la turbina de alta presión son: una presión de 180 bar y una temperatura en torno a los 550 °C. Las condiciones de entrada a la turbina de media presión son: presión de 40 bar y temperatura de aproximadamente 1.400 °C. La presión de salida de la turbina de baja presión es de 0,05 bar en la mayoría de los estudios consultados.

Al igual que en el ciclo CES, la presión del condensador influye de manera importante en la eficiencia del ciclo. Por debajo de los 0,1 bar, existe un valor óptimo para compensar la ganancia en la eficiencia del ciclo, con la mayor energía requerida por la unidad de compresión del CO<sub>2</sub>.

Si la unidad de compresión del CO<sub>2</sub> consta de varias etapas con enfriamiento intermedio, el calor cedido por el CO<sub>2</sub> en los enfriadores, puede aprovecharse para calentar el agua antes de su entrada a la caldera de recuperación; lo que puede aumentar la eficiencia hasta en 0,8 puntos.

La pureza del oxígeno suministrado dependerá de los requerimientos de la corriente de CO<sub>2</sub> final.

#### **5.3.2.4.2 Combustión**

Las cámaras de combustión propuestas para este ciclo tiene una configuración anular una disposición de seis anillos de quemadores. Cada anillo de quemadores consta de cuatro quemadores, resultando en un total de 24 quemadores en la cámara de combustión. La inyección directa del combustible y del comburente crea una zona de combustión situada en el centro de la cámara de combustión, que se ve envuelta rápidamente por un remolino de vapor, que reduce la temperatura de los gases de combustión. La corriente de CO<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub> y agua se inyecta en la corona, y se mezcla con el resto de gases debido al movimiento vorticial de estos.

#### **5.3.2.4.3 Turbina y compresor**

La disposición de los distintos compresores y turbinas de este ciclo es compleja, debido al gran número de estos elementos que requiere una planta operando bajo este ciclo.

En cuanto al equipo de compresores con etapas de refrigeración intermedia, el último compresor necesita emplear materiales con alto contenido de níquel, para soportar las altas temperaturas del gas. En cuanto al primer compresor, puede no estar refrigerado, y su principal reto es soportar las elevadas velocidades lineales de las paletas de la primera corona. Como fluido refrigerante puede emplearse vapor (lo que permitiría aprovechar el calor residual), así como para compensar los esfuerzos axiales a los que está sometido este elemento.

Para la turbina de alta presión puede emplearse una turbina de vapor convencional. En lo referido a las turbinas de media y baja presión, sus requerimientos son similares a las turbinas de estas etapas del ciclo CES.

#### **5.3.2.4.4 Equipos adicionales**

Este ciclo requiere de varios intercambiadores de calor adicionales, para la refrigeración intermedia de la corriente de gas recirculada. Si la unidad de compresión también consta de compresores de varias etapas con refrigeración intermedia, este equipo requiere más intercambiadores de calor.

## 6 COMPARACIÓN ENTRE LOS SISTEMAS

A grandes rasgos, se puede decir que los sistemas de post-combustión presentan la ventaja de permitir su implantación en cualquier planta existente, sin requerir grandes modificaciones de la instalación. Sin embargo, no son la mejor opción para tratar gases de escape provenientes de turbinas de gas, pues la presión parcial del CO<sub>2</sub> en estos gases es de 4 kPa, aproximadamente, lo que encarece el proceso de captura del mismo.

Los sistemas de pre-combustión están orientados a la producción de combustibles más limpios, que reduzcan la generación de CO<sub>2</sub> en su combustión, o directamente lo supriman, como en la combustión del hidrógeno.

Los sistemas de oxycombustión generan corrientes con concentraciones elevadas de CO<sub>2</sub>, con un menor coste de captura muy bajo que, sin embargo no es tan bajo al considerar la producción del oxígeno de alta pureza. Además, este sistema requiere modificaciones en las calderas (en el caso de instalaciones que operen con ciclos de vapor), o directamente necesitan diseños de cámaras de combustión, compresores o turbinas nuevas, como en el caso del ciclo Graz.

Los sistemas de absorción química cuentan con una gran madurez técnica (principalmente los que utilizan MEA como solvente), y pueden capturar CO<sub>2</sub> en un flujo en el que su presión parcial sea tan baja como 3 kPa, sin embargo, consumen una gran cantidad de energía en su regeneración, son altamente corrosivas, se degradan en presencia de oxígeno y se inutilizan y forman compuestos dañinos para el medio ambiente y la propia planta en contacto con H<sub>2</sub>S. Empleando otras aminas, o una combinación de ellas, se puede reducir el consumo energético, mejorando la eficiencia de la planta. Si se emplea amoníaco como solvente, se reduce, en gran medida, el consumo energético necesario para su regeneración, y además permite capturar H<sub>2</sub>S, si se encuentra presente, pero debido a su elevada presión de vapor, es necesario equipar un sistema de lavado de gases con agua, para minimizar las pérdidas de solvente. En cuanto a los sistemas de absorción física, también cuentan con madurez técnica, y permiten, en algunos casos, la eliminación simultánea o selectiva del CO<sub>2</sub> junto con otros gases ácidos. Estos métodos ofrecen una alta eficiencia de captura.

En cuanto a los sistemas de adsorción, requieren la compresión previa del gas a tratar, aumentando el consumo de energía, que se puede ver compensada si se libera el CO<sub>2</sub> a una presión media (empleando sistemas de regeneración TSA o PTSA), lo que reduciría el trabajo de compresión previo a su transporte. La mayoría de adsorbentes disponibles para

este sistema operan a temperaturas moderadas (alrededor de los 100 °C), sin embargo, algunos pueden operar a más de 500 °C, lo que le confiere versatilidad para su aplicación a distintas plantas. Su eficiencia de captura puede alcanzar el 99%, si se emplean zeolitas como solvente. El principal problema de las zeolitas, es el elevado consumo de energía que requieren cuando se busca alcanzar tasas de recuperación muy elevadas.

Respecto a los sistemas de captura mediante membranas, requieren altas variaciones de presión entre las dos caras de la membrana, para conseguir elevadas tasas de captura. Además, necesitan una elevada presión parcial del CO<sub>2</sub> en el gas a tratar para lograr tasas de captura elevadas. Las membranas poliméricas ofrecen una mejor selectividad que las inorgánicas, pero su vida útil es inferior y consumen más energía. A día de hoy, las membranas no pueden competir económicamente con otros sistemas de captura.

La captura criogénica del CO<sub>2</sub> en plantas de potencia no se contempla en la mayoría de la literatura disponible, por un alto consumo energético. Sin embargo, una modificación reciente del proceso permite, teóricamente, alcanzar tasas de captura del 98% junto con un menor consumo energético, al comprimir el CO<sub>2</sub> en parte, en estado sólido y parte en estado líquido.

Los sistemas de pre-combustión se emplean, en su mayoría, para la producción de hidrógeno y otros hidrocarburos ligeros, por lo tanto, resulta complicado compararlos con otros sistemas. El reformado de metano con vapor es una tecnología madura, y es uno de los sistemas más extendidos, dentro de esta rama. Su eficiencia energética se encuentra entre el 70% y el 80%. En cuanto a la gasificación del carbón, también es una tecnología conocida, pues ya se empleó en la primera parte del siglo XX para la producción de hidrocarburos ligeros a partir de esta materia prima. Requiere menos caudal másico de oxígeno que el reformado del metano, pero, en caso de que el producto final lo requiere, o el syngas o el hidrógeno se vaya a emplear en la generación de energía eléctrica, requiere la eliminación previa del azufre contenido en el gas.

En cuanto a los reactores de membrana, su tasa de conversión puede alcanzar el 74%, cifra que se eleva hasta el 78% en el caso de un reformado en micro-reactores. Sin embargo, estas dos tecnologías todavía se encuentran en fase de investigación.

Por último, la termólisis del metano es un proceso altamente endotérmico. El 60% del poder calorífico del metano se obtiene en el hidrógeno. El correspondiente obtenido en el carbono no es explotable, pues entonces se liberaría CO<sub>2</sub>, eliminando la ventaja principal de este proceso, que es precisamente la no generación de CO<sub>2</sub> en su proceso. Esto elimina la necesidad de transportar el CO<sub>2</sub>, almacenarlo y monitorear el depósito (eliminando por tanto

estudios de impacto ambiental relacionados con la construcción de líneas de transporte y los relacionados con el lugar de su almacenamiento; entre otros). Lo que si se obtiene en este proceso, son compuestos de carbono de alto valor añadido. Si el valor de estos productos aumenta, se aumentaría la competitividad económica de este sistema con los demás.

En cuanto a la aplicación de la oxycombustión a centrales de generación eléctrica que operen bajo un ciclo de vapor, ya se ha mencionado que el ciclo de potencia no percibe ningún cambio, al cambiar las condiciones de combustión. Sin embargo, la caldera si requiere modificaciones para soportar la mayor concentración de gases ácidos (que pueden requerir aleaciones con mayor resistencia a la corrosión en algunas zonas de la caldera, lo que aumenta la inversión inicial) o recircular una fracción de los gases de escape (que también requiere el acondicionamiento de estos gases, previo a su recirculación a la caldera), entre otros. Además, la eficiencia energética del ciclo se reduce, al incorporar una unidad de separación de aire criogénica, y el sistema de compresión del CO<sub>2</sub>, que son dos grandes consumidores de energía. En la referencia [\[109\]](#), se compararon las eficiencias y emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera de 3 plantas diferentes: una central térmica de carbón operando en ciclo ultra-crítico, una planta IGCC y una planta de carbón operando en oxycombustión. Para las 3 plantas se calcularon esos dos valores, tanto en condiciones de captura de CO<sub>2</sub> como sin captura. En el caso del ciclo ultra-crítico sin captura, su eficiencia se redujo desde un 45,08% hasta un 34,18% al incorporarle la captura de CO<sub>2</sub>. De la misma forma, sus emisiones de CO<sub>2</sub> se redujeron desde 776,5 gCO<sub>2</sub>/kWh hasta 100,1 gCO<sub>2</sub>/kWh. En cuanto a la planta IGCC, su eficiencia se redujo desde un 43,97% hasta un 35,26%; y sus emisiones pasaron de 766 gCO<sub>2</sub>/kWh a 95,9 gCO<sub>2</sub>/kWh. Por último, la planta de carbón operando en oxycombustión, con captura de CO<sub>2</sub>, alcanzó una eficiencia del 35,55% con unas emisiones de tan solo 8gCO<sub>2</sub>/kWh.

Para finalizar, los sistemas de oxycombustión aplicados a turbinas de gas. Estos sistemas están, bien en fase de investigación, o bien en fase de desarrollo. Ninguno cuenta con una planta que opere bajo su ciclo (ni siquiera con una piloto), salvo el ciclo Allam, que cuenta con una planta piloto en construcción. A pesar de esto, de conseguir llevarlos a la práctica, con eficiencias similares a las teóricas, podrían competir directamente con los sistemas convencionales.

El ciclo SCOC-CC y el Allam requieren modificaciones en el compresor, para adaptarse a las nuevas propiedades del fluido y sus presiones de operación. Lo mismo se puede aplicar a las turbinas que, en el caso del ciclo Allam necesita un diseño nuevo. La eficiencia teórica

del primer ciclo ronda del 50%, mientras que el Allam puede alcanzar el 59%. Pese a esto, en el proyecto que se está llevando a cabo, rebajan ligeramente las expectativas para este segundo ciclo. Además, este ciclo reduce el trabajo de compresión, al salir el fluido de la turbina a una presión de 30 bar.

Para el ciclo CES y Graz se necesitan nuevos diseños de cámaras de combustión, para poder llevar estos ciclos a una planta real; especialmente en el ciclo Graz, que requiere de una cámara de combustión con dos flujos de recirculación, distintas especies químicas. La eficiencia del primero se encuentra cercana al 50%, mientras que la del segundo se encuentra en torno al 53%, pudiendo alcanzar el 56% empleando syngas a 550 °C como combustible.

## 7 CONCLUSIONES

Como se ha expuesto en este trabajo, el CO<sub>2</sub> de origen antropogénico que se emite a la atmósfera, es la principal causa del aumento de la temperatura media de la tierra. Para limitar el aumento de esta temperatura media, se han presentado diversos sistemas que, en su mayoría, reducen la eficiencia energética de la planta., en un rango de 7 a 11 puntos, en el caso de los sistemas de post-combustión. Sin embargo, ante una previsible reducción de las emisiones máximas de este gas asociadas, entre otras industrias, a la generación eléctrica, estos sistemas de post-combustión, permitirían seguir operando una planta convencional, tras la instalación de uno de sus sistemas. Además, estos sistemas pueden integrarse en la propia planta, de forma que se reduzca su consumo de energía. Por otra parte, si una planta en concreto está en la etapa final de su vida útil, sería posible instalar uno de estos sistemas, como un sistema auxiliar independiente, con lo que se reduciría la inversión inicial, a coste de penalizar los costes de operación.

Los sistemas de pre-combustión, por otra parte, están orientados a la producción de hidrógeno y, en menor medida, a la producción de hidrocarburos ligeros que emiten menos CO<sub>2</sub> en su combustión. Además, estos productos, además de ser combustibles, también se emplean en industrias como la química o la petroquímica en diversos procesos.

Por último, los sistemas de oxycombustión podrían implantarse en algunas plantas de carbón ya existentes, permitiendo reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> de las mismas, tras someter sus calderas a las modificaciones apropiadas, así como instalando unidades de separación de aire y sistemas de compresión del CO<sub>2</sub>. Asimismo, las calderas de lecho fluidizado operando en oxycombustión y empleando biomasa como combustible y, equipando un sistema de purificación del CO<sub>2</sub>, permiten generar “emisiones negativas” de CO<sub>2</sub>.

En cuanto a los ciclos de turbinas de gas como el Allam, si se logra alcanzar sus eficiencias teóricas o, cuando menos, acercarse a las mismas, podrían competir directamente con plantas de generación de energía eléctrica que no equipan sistemas de captura de CO<sub>2</sub>. Es decir, les permitiría competir con las plantas convencionales sin necesidad de depender de rebajas fiscales o de beneficios externos a través de primas.

También es posible la combinación de algunos sistemas, como puede ser la combustión de syngas en plantas de oxycombustión. El elevado consumo energético de sistemas como la generación de oxígeno de alta pureza por separación criogénica, o bien la propia separación

criogénica de CO<sub>2</sub>, se podría reducir mediante simbiosis empresariales entre plantas de generación de energía eléctrica y plantas de regasificación de gas natural, por ejemplo. Por otra parte, las previsiones apuntan a la continuidad de los combustibles fósiles como principales materias primas de las plantas de generación de energía eléctrica, al menos, hasta el 2050. Con lo cual, los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> se posicionan como una alternativa de aplicación necesaria, para frenar el cambio climático. Esto implica, por otra parte, fuertes inversiones económicas, tanto para la implantación como para el desarrollo de estos sistemas (muchos de los cuales, todavía no están disponibles comercialmente), hasta una capacidad mínima de captura de 4.000 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> al año. Capacidad que aumenta considerablemente si se pretende limitar el aumento de la temperatura media de la Tierra a 1,5 °C. Por otra parte, a mayor tardanza en la implantación de estos sistemas, mayor será la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> necesaria para lograr estos objetivos.

## 8 REFERENCIAS

- [1] <https://www.co2.earth/global-warming-update> [último acceso: 06/08/2017]
- [2] <http://www.cmar.csiro.au/> [último acceso: 06/08/2017]
- [3] [https://climate.nasa.gov/system/content\\_pages/main\\_images/1\\_normPage-3.jpg](https://climate.nasa.gov/system/content_pages/main_images/1_normPage-3.jpg)  
[último acceso: 06/08/2017]
- [4] U.S. Environmental Protection Agency; 2013; Inventory of U.S. greenhouse gas emissions and sinks 1990-2011
- [5] [http://cdiac.ornl.gov/pns/current\\_ghg.html](http://cdiac.ornl.gov/pns/current_ghg.html) [último acceso: 06/08/2017]  
Intergovernmental Panel; 2013; "Climate change 2013, The physical science bases"
- [6] <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data> (última consulta: 06/08/2017)
- [7] <https://www.co2.earth/global-co2-emissions> [último acceso: 06/08/2017]
- [8] <https://www.iea.org/newsroom/news/2017/march/iea-finds-co2-emissions-flat-for-third-straight-year-even-as-global-economy-grew.html> (última consulta: 06/08/2017)
- [9] <http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/top2014.tot> (última visita: 06/08/2017)
- [10] PBL Netherlands Environmental Assessment Agency; 2016; Trends in global CO<sub>2</sub> emissions, 2016 Final report
- [11] <https://www.messer.es/documents/20570/785875/LCO2.pdf/e2bf9aed-d9f5-42d9-bf50-1f5de837c237> [último acceso: 19/08/2017]
- [12] ACGIH; 2006
- [13] Global CCS Institute; 2016; The global status of CCS. Summary Report
- [14] Zaman, M & Hyung Lee, Jay; 2013; Carbon capture from stationary power generation sources: A review of the current status of the technologies. Korean Journal of Chemical Engineering
- [15] Burr, Barry & Lyddon, Lili; 2008; A Comparison of Physical Solvents for Acid Gas Removal. GPA annual convention proceeding
- [16] N. Otter, Carbon dioxide capture and storage; 2001; Report of DTI international technology service mission to the USA and Canada; Advanced Power Generation Technology Forum
- [17] An assessment of carbon capture technology and research opportunities; 2005; GCEP Energy Assessment Analysis, Spring

- [18] M.J. Tuinier, M. van Sint Annaland, G.J. Kramer, J.A.M. Kuipers; Cryogenic capture using dynamically operated packed beds; Chemical Engineering Science, Volume 65, Issue 1, 2010, Pages 114-119, ISSN 0009-2509; <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2009.01.055>
- [19] <http://www.ingenieriaquimica.net/articulos/343-tecnologias-de-separacion-del-aire>  
[último acceso: 04-09-2017]
- [20] Burt, Stephanie & Baxter, Andrew & Baxter, Larry; 2009; Cryogenic CO<sub>2</sub> Capture to Control Climate Change Emissions
- [21] Carbon Counts Company (UK) Ltd; 2010; CCS roadmap for industry: High-purity CO<sub>2</sub> sources
- [22] Carbon Counts Company (UK) Ltd; 2010; CCS roadmap for industry: High-purity CO<sub>2</sub> sources
- [23] CCS roadmap for industry: High-purity CO<sub>2</sub> sources; 2010; Carbon Counts Company (UK) Ltd
- [24] Bartolomé Muñoz, Mora Peris, Recalde Rodríguez; Agrupación de fabricantes de cemento de España; 2011; Estado del arte de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> en la industria del cemento
- [25] Navarro, R., Peña, M., & Fierro, J., 2007; Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass; Chemical Reviews, 107, 3952-3991
- [26] Bartolomé Muñoz, Mora Peris, Recalde Rodríguez; Agrupación de fabricantes de cemento de España; 2011; Estado del arte de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> en la industria del cemento
- [27] <https://www.ingenieriaquimica.net/articulos/343-tecnologias-de-separacion-del-aire>  
[último acceso: 09/08/2017]
- [28] Sarai García García; 2014; Reformado de hidrocarburos logísticos sobre catalizadores de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de prestaciones mejoradas
- [29] <https://www.engineering-airliquide.com/es/generacion-gas-sintesis-por-reformado-autotermico-atr> [último acceso: 09/08/2017]
- [30] Bartolomé Muñoz, Mora Peris, Recalde Rodríguez; Agrupación de fabricantes de cemento de España; 2011; Estado del arte de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> en la industria del cemento
- [31] [http://www.engineeringtoolbox.com/classification-coal-d\\_164.html](http://www.engineeringtoolbox.com/classification-coal-d_164.html) [último acceso: 10/08/2017]
- [32] (<http://tecnologiayenergiaverde.blogspot.com.es/2014/09/tecnologias-de-gasificacion.html>) [último acceso: 15/08/2017]

- [33] <http://slideplayer.es/slide/3346857/> [último acceso: 10/08/2017]
- [34] <http://tecnologiayenergiaverde.blogspot.com.es/> [último acceso: 10/08/2017]
- [35] <http://tecnologiayenergiaverde.blogspot.com.es/> [último acceso: 10/08/2017]
- [36] Christian Wolfersdorf and Bernd Meyer, 25 - The current status and future prospects for IGCC systems, In Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies, Woodhead Publishing, 2017, Pages 847-889, ISBN 9780081001677
- [37] <http://www.xebecinc.com> [último acceso: 10/08/2017]
- [38] Lie Meng, Toshinori Tsuru, Hydrogen production from energy carriers by silica-based catalytic membrane reactors, Catalysis Today, Volume 268, 15 June 2016, Pages 3-11, ISSN 0920-5861, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.006>
- [39] Kai T. Jarosh, Anna Lee Y. Tonkovich, Steven T. Perry, David Kuhlmann and Young Wang; 2005; Microchannel reactors for intensifying gas-to-liquid technology
- [40] Adrián Alcalá Carrasco; 2011; Adaptación de centrales térmicas de carbón al proceso de oxi-combustión
- [41] <http://datos.bancomundial.org/indicador/EG.ELC.COAL.ZS?end=2015&start=1977&view=chart> [último acceso: 23/08/2017]
- [42] Plataforma tecnológica española del CO<sub>2</sub>; 2014; Captura de CO<sub>2</sub>: tecnologías para una captación a gran escala
- [43] Al-Makhadmeh, L., Maier, J., Scheffknecht, G.; 2009; Coal pyrolysis and char combustion under oxyfuel conditions. In: The Proceedings of the 34th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems; 31/05–04/06/2009, Clearwater, Florida, USA, pp. 112–123
- [44] Rathnam, R.K., Elliott, L., Moghtaderi, B., Gupta, R., Wall, T.F.; 2006; Differences in coal reactivity in air and oxyfuel conditions and implications for coal burnout; In: Proceedings of the 31st International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems, 21–26/05/2006, Clearwater, Florida, USA
- [45] Liu, H., Zailani, R., Gibbs, B.M.; 2005; Pulverized coal combustion in air and in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures with NO<sub>x</sub> recycle; Fuel 84 (16), 2109–2115; <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2005.04.028>
- [46] Molina, A., Shaddix, C.; 2007; Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion; Proc. Combust. Inst. 31 (2), 1905–1912; <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.102>

- Molina, A., Shaddix, C.R.; 2007; Ignition and devolatilization of pulverized bituminous coal particles during oxygen/carbon dioxide coal combustion; Proc. Combust. Inst. 31 (2), 1905–1912; <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.102>
- [47] Zhang, J., Kelly, K.E., Eddings, E.G., Wendt, J.O.L.; 2010; Ignition in 40kW/co-axial turbulent diffusion oxy-coal jet flames; In: Proceedings of the Combustion Institute, pp. 3415–3421
- Zhang, L., Jiao, F., Binner, E., Bhattacharya, S., Ninomiya, Y., Li, C.-Z.; 2011; Experimental investigation of the combustion of bituminous coal in air and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures: 2. Variation of the transformation behaviour of mineral matter with bulk gas composition; Fuel 90 (4), 1361–1369
- [48] Grathwohl, S., Maier, J., Scheffknecht, G.; 2011; Testing and Evaluation of Advanced Oxyfuel Burner and Firing Concepts; In: 2nd Oxyfuel Combustion Conference (OCC2), September 2011, Yeppoon, Australia.
- [49] Andersson, K., Johansson, R., Hjærtstam, S., Johnsson, F., Leckner, B.; 2008; Radiation intensity of lignite-fired oxyfuel flames; Exp. Therm. Fluid Sci. 33 (1), 67–76; <http://dx.doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2008.07.010>
- [50] Burchhardt, U., Griebe, S.; 2013; Tests and Results of Vattenfall's Oxyfuel Pilot Plant; In: 3rd Oxyfuel Combustion Conference (OCC3), September 2013, Ponferrada, Spain.
- [51] Yamada, T., Uchida, T., Gotou, T., Kiga, T., Spero, C.; 2013; Operation Experience of Oxyfuel Boiler – at Callide Oxyfuel Power Plant; In: 3rd Oxyfuel Combustion Conference (OCC3), September 2013, Ponferrada, Spain.
- [52] Spörl, R., Paneru, M., Babat, S., Stein-Brzozowska, G., Ott, S., Maier, J., Scheffknecht, G.; 2014; Fly ash and deposit transformations in air and oxyfuel combustion; In: Proceedings of the 25th Impacts of Fuel Quality on Power Production Conference, September 2014.
- [53] Fryda, L., Sobrino, C., Glazer, M., Bertrand, C., Cieplik, M.; 2012; Study of ash deposition during coal combustion under oxyfuel conditions; Fuel 92 (1), 308–317, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.013>
- [54] Li, G., Li, S., Dong, M., Yao, Q., Guo, C.Y., Axelbaum, R.L.; 2013; Comparison of particulate formation and ash deposition under oxyfuel and conventional pulverized coal combustions; Fuel 106, 544–551, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.035>
- [55] Spörl, R., Paneru, M., Babat, S., Stein-Brzozowska, G., Ott, S., Maier, J., Scheffknecht, G.; 2014; Fly ash and deposit transformations in air and oxyfuel combustion;

In: Proceedings of the 25th Impacts of Fuel Quality on Power Production Conference, September 2014.

[56] Roger Abang, Alexander Lisk, Hans Joachim Krautz; 2013; Fireside Corrosion of Superheater Materials Under Oxy-coal Firing Conditions, Energy Procedia, Volume 40, Pages 304-311, ISSN 1876-6102; <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.08.035>

[57] Abang, R., Lisk, A., Krautz, H.; 2013; Fireside corrosion of superheater materials under oxy-coal firing conditions; Energy Procedia, Volume 40, Pages 304-311; <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.08.035>

[58] Stein-Brzozowska, G., Maier, J., Günter Scheffknecht, Cumbo, D., Masci, S., Tosi, E., Corraggio, G., Faleni, M., Biasci, L.; 2013; Fireside corrosion of applied and modern superheater-alloys under oxy-fuel conditions; Energy Procedia; Volume 37; Pages 1448-1461

[58] Stein-Brzozowska, G., Díaz, H., Maier, J., Scheffknecht, G.; 2013; Impact of oxyfuel combustion on fly ash transformations and resulting corrosive behavior of alloys 310 and 617; Energy Procedia 37, 1462–1470

[60] Holcomb, G.R., Tylczak, J., Meier, G.H., Lutz, B.S., Jung, K., Mu, N., Yanar, N.M., Pettit, F.S., Zhu, J., Wise, A., Laughlin, D.E., Sridhar, S.; 2013; Fireside corrosion in oxyfuel combustion of coal; Oxid; Metals 80 (5–6), 599–610; <http://dx.doi.org/10.1007/s11085-013-9399-6>

[61] Mu, N., Jung, K., Yanar, N.M., Pettit, F.S., Holcomb, G.R., Howard, B.H., Meier, G.H.; 2013; The effects of water vapor and hydrogen on the high-temperature oxidation of alloys; Oxid; Metals 79 (5–6), 461–472; <http://dx.doi.org/10.1007/s11085-012-9349-8>

[62] Stein-Brzozowska, G., Norling, R., Viklund, P., Maier, J., Scheffknecht, G.; 2014; Fireside corrosion during oxyfuel combustion considering various SO<sub>2</sub> contents; Energy Procedia 51, 234–246; <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.027>

[63] Liu, H., Katagiri, S., Okazaki, K.; 2001; Drastic SO<sub>x</sub> removal and influences of various factors in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> pulverized coal combustion system; Energy Fuels 15 (2), 403–412

[64] Spörl, R., Maier, J., Belo, L., Shah, K., Stanger, R., Wall, T., Scheffknecht, G.; 2014; Mercury and SO<sub>3</sub> emissions in oxyfuel combustion; Energy Procedia 63, 386–402; <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.041>

Spörl, R., Walker, J., Belo, L., Shah, K., Stanger, R., Maier, J., Wall, T., Scheffknecht, G.; 2014; SO<sub>3</sub> emissions and removal by ash in coal-fired oxyfuel combustion; Energy Fuels 28 (8), 5296–5306

- [65] Tan, Y., Croiset, E., Douglas, M.A., Thambimuthu, K.V.; 2006; Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas; *Fuel* 85 (4), 507–512; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.010>
- [66] Dhungel, B.; 2010; Experimental Investigations on Combustion and Emission Behavior during Oxy-Coal Combustion; University of Stuttgart, Stuttgart, Germany, Dissertation.
- [67] Tan, R., Corragio, G., Santos, S.; 2005; Oxy-coal combustion with flue gas recycle for the power generation industry – a literature review; In: Study report: IFRF Doc. No. G23/y/1, Velsen-Noord, The Netherlands.
- [68] Liu, F., Guo, H., Smallwood, G.J., Gülder, Ö.L.; 2001; The chemical effects of carbon dioxide as an additive in an ethylene diffusion flame: implications for soot and NO formation; *Combust. Flame* 125 (1–2), 778–787
- Liu, F., Guo, H., Smallwood, G.J.; 2003; The chemical effect of CO<sub>2</sub> replacement of N<sub>2</sub> in air on the burning velocity of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> premixed flames; *Combust. Flame* 133 (4), 495–49
- [69] Álvarez, L., Riaza, J., Gil, M.V., Pevida, C., Pis, J.J., Rubiera, F.; 2011; NO emissions in oxy-coal combustion with the addition of steam in an entrained flow reactor; *Greenhouse Gas Sci. Technol.* 1 (2), 180–190
- [70] Senior, C.L., Sarofim, A.F., Zeng, T., Helble, J.J., Mamani-Paco, R.; 2000; Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants; *Fuel Process. Technol.* 63 (2–3), 197–213
- [71] Pavlish, J.H., Sondreal, E.A., Mann, M.D., Olson, E.S., Galbreath, K.C., Laudal, D.L., Benson, S.A.; 2003; Status review of mercury control options for coal-fired power plants; *Fuel Process. Technol.* 82 (2–3), 89–165
- [72] Kather, A.; 2007; Oxyfuel Process for Hard Coal with CO<sub>2</sub> Capture; In: 2nd IEAGHG International Oxyfuel Combustion Research Network Workshop, February 2007, Windsor, CT, USA
- [73] White, V.; 2007; Purification of Oxyfuel-Derived CO<sub>2</sub> for Sequestration or EOR; In: 2nd IEAGHG International Oxyfuel Combustion Research Network Workshop, February 2007, Windsor, CT, USA
- [74] Hyppänen, T., Hotta, A.; 2005; Development of Oxy-Coal Combustion: A View from Boilers Manufacturer; In: 1st IEAGHG International Oxyfuel Combustion Research Network Workshop, November 2005, Cottbus, Germany

- [75] Guedea, I., Pallares, D., Diez, L.I., Johnsson, F.; 2013; Conversion of large coal particles under O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmospheres – experiments and modelling; *Fuel Process. Technol.* 112, 118–128
- [76] Saastamoinen, H., Leino, T., Tourunen, A.; 2012; Comparison of emission formation during pyrolysis and char combustion in air and oxyfuel conditions in fluidized bed; In: Arena, U., Chirone, R., Miccio, M., Salatino, P. (Eds.), *Proceedings of the 21st International Conference on Fluidized Bed Combustion*. EnzoAlbanoEditore, ISBN 978-88-89677-83-4
- [77] Tan, L., Li, S., Li, W., Shou, E., Lu, Q.; 2014; Effects of oxygen staging and excess oxygen on O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> combustion with a high oxygen concentration in a circulating fluidized bed; *Energy Fuels* 28, 2069–2075
- [78] Varonen, M., Hyytiäinen, I., Palonen, M., Ylä-Outinen, V.; 2012; Results of Oxyfuel Combustion tests in 4MWthCFB pilot boiler; In: Arena, U., Chirone, R., Miccio, M., Salatino, P. (Eds.), *Proceedings of the 21st International Conference on Fluidized Bed Combustion*; EnzoAlbanoEditore, ISBN 978-88-89677-83-4
- [79] Kuivalainen, R., Lantto, J., Petra, P., Alvarez, J., Fernandez, A., Gomez, M.; 2013; Characterization of 30MWth circulating fluidized bed boiler under oxy-combustion conditions; In: 3rd Oxyfuel Combustion Conference (OCC3), September 2013, Ponferrada, Spain
- [80] Bordbar, M., Hyppänen, T.; 2013; The effect of combustion type on the radiation heat transfer in back pass channel of a CFB boiler; In: 3rd Oxyfuel Combustion Conference (OCC3), September 2013, Ponferrada, Spain
- [81] Fleig, D., Normann, F., Andersson, K., Johnsson, F., Leckner, B.; 2009; The fate of sulphur during oxyfuel combustion of lignite; *Energy Procedia* 1, 383–390
- [82] Ahn, J., Okerlund, R., Fry, A., Eddings, E.G.; 2011; Sulphur trioxide formation during oxy-coal combustion; *Int. J. Greenhouse Gas Control* 5 (1), S127–S135
- [83] Rohan Stanger, Terry Wall, Reinhold Spörl, Manoj Paneru, Simon Grathwohl, Max Weidmann, Günter Scheffknecht, Denny McDonald, Kari Myöhänen, Jouni Ritvanen, Sirpa Rahiala, Timo Hyppänen, Jan Mletzko, Alfons Kather, Stanley Santos; 2015; Oxyfuel combustion for CO capture in power plants; *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 40, Pages 55-125, ISSN 1750-5836; <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.010>.
- [84] Jia, L., Romeo, L.M., Diez, L.I., Guedea, I., Bolea, I., Lupianez, C.; 2013; Oxyfuel fluidized bed combustion; In: Baukal, C.E. (Ed.), *Oxygen-Enhanced Combustion*, Second ed. CRC Press, Boca Raton, FL, ISBN 978-1-4398-6230-8

- [85] Wang, Chu., Jia, L., Tan, Y., Anthony, E.J.; 2008; Carbonation of fly ash in oxyfuel CFB combustion; *Fuel* 87, 1108–1114
- [86] Rohan Stanger, Terry Wall, Reinhold Spörl, Manoj Paneru, Simon Grathwohl, Max Weidmann, Günter Scheffknecht, Denny McDonald, Kari Myöhänen, Jouni Ritvanen, Sirpa Rahiala, Timo Hyppänen, Jan Mletzko, Alfons Kather, Stanley Santos; 2015; Oxyfuel combustion for CO capture in power plants; *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 40, Pages 55-125, ISSN 1750-5836, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.010>
- [87] Kvamsdal, H.M., Bolland, O., Maurstad, O., Jordal, K.; 2006; A qualitative comparison of gas turbine cycles with CO<sub>2</sub> capture; In: 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim, Norway, 19–22; June 2006; IEA GHG
- [88] Yang, H.J., Kang, D.W., Ahn, J.H., Kim, T.S.; 2012; Evaluation of design performance of the semi-closed oxyfuel combustion combined cycle; *J. Eng. Gas Turbines Power* 134 (11), 111702-111702
- [89] Sammak, M., Thern, M., Genrup, M.; 2013; Influence of working fluid on gas turbine cooling modelling; In: ASME Turbo Expo 2013: Turbine Technical Conference and Exposition; American Society of Mechanical Engineers.
- [90] Dahlquist, A., Genrup, M., Sjoedin, M., Jonshagen, K.; 2013; Optimization of an oxyfuel combined cycle regarding performance and complexity level; In: ASME Turbo Expo 2013: Turbine Technical Conference and Exposition; American Society of Mechanical Engineers
- [91] Fiaschi, D., Manfrida, G., Mathieu, P., Tempesti, D.; 2009; Performance of an oxyfuel combustion CO<sub>2</sub> power cycle including blade cooling; *Energy* 34 (12), 2240–2247, ECOS 2007
- [92] Yang, H.J., Kang, D.W., Ahn, J.H., Kim, T.S.; 2012; Evaluation of design performance of the semi-closed oxyfuel combustion combined cycle; *J. Eng. Gas Turbines Power* 134 (11), 111702-111702
- [93] <https://www.netpower.com/news-posts/net-power-breaks-ground-on-demonstration-plant-for-worlds-first-emissions-free-low-cost-fossil-fuel-power-technology/>  
<https://www.forbes.com/sites/christopherhelman/2017/03/30/who-needs-nuclear-toshiba-already-working-on-new-zero-carbon-power-source/#3d4e798519c4> [último acceso: 29/08/2017]
- [94] Andersson, K., Mönckert, P., Maier, J., Scheffknecht, G., Johnsson, F.; 2006; Combustion and flame characteristics of oxyfuel combustion; In: 8th International

Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 19–22 June 2006, Trondheim, Norway

[95] Mancuso L, Ferrari N, Chiesa P, Martelli E, Romano MC; 2015; Oxy-combustion turbine power plants; IEAGHG report 2015/05

[96] Allam, R., Palmer Jr., M.R., Brown Jr., G.W., Fetvedt, J., Freed, D., Nomoto, H., Itoh, M., Okita, N., Jones Jr., C.; 2013; High efficiency and low cost of electricity generation from fossil fuels while eliminating atmospheric emissions, including carbon dioxide; Energy Procedia 37, 1135–1149

[97] Allam, R., Fetvedt, J., Forrest, B., Freed, D.; 2014; The oxyfuel, supercritical CO<sub>2</sub> Allam cycle: new cycle developments to produce even lower-cost electricity from fossil fuels without atmospheric emissions; In: ASME Turbo Expo 2014: Turbine Technical Conference and Exposition; American Society of Mechanical Engineers

[98] Rodney Allam, Scott Martin, Brock Forrest, Jeremy Fetvedt, Xijia Lu, David Freed, G. William Brown Jr., Takashi Sasaki, Masao Itoh, James Manning, Demonstration of the Allam Cycle: An Update on the Development Status of a High Efficiency Supercritical Carbon Dioxide Power Process Employing Full Carbon Capture, Energy Procedia, Volume 114, July 2017, Pages 5948-5966, ISSN 1876-6102, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1731>

[99] Bolland, O., Sæther, S.; 1992; New concepts for natural gas fired power plants which simplify the recovery of carbon dioxide; Energy Convers. Manag. 33 (5–8), 467–475

[100] Anderson, R., Brandt, H., Mueggenburg, H.; 1999; A power plant concept which minimizes the cost of carbon dioxide sequestration and eliminates the emission of atmospheric pollutants; In: 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Interlaken, Switzerland, p.1998

[101] Bolland, O., Kvamsdal, H.M., Boden, J.C.; 2001; A thermodynamic comparison of the oxyfuel power cycles water-cycle, Graz-cycle and MATIANT-cycle; In: Power Generation and Sustainable Development. International Conference, pp. 293–298

[102] Tak, S., Park, S., Kim, T., Sohn, J., Lee, Y.; 2010; Performance analyses of oxyfuel power generation systems including CO<sub>2</sub> capture: comparison of two cycles using different recirculation fluids; J. Mech. Sci. Technol. 24 (9), 1947–1954

[103] Hustad C-W, Tronstad I, Anderson RE, Pronske KL, Viteri FV; 2005; Optimization of thermodynamically efficient 40 MW zero emission pilot and demonstration power plant in Norway; In: ASME turbo expo 2005: power for land, sea, and air. p. 271–278

[104] Mancuso L, Ferrari N, Chiesa P, Martelli E, Romano MC.; 2015; Oxy-combustion turbine power plants. IEAGHG report 2015/05

- [105] Anderson, R.E., MacAdam, S., Viteri, F., Davies, D.O., Downs, J.P., Paliszewski, A.; 2008; Adapting gas turbines to zero emission oxyfuel power plants; In: ASME Turbo Expo 2008: Power for Land, Sea and Air. American Society of Mechanical Engineers, 9–13 June 2008, Berlin, Germany
- [106] Anderson, R.E., Bischoff, R.W.; 2006; Durability and Reliability Demonstration of a Near-Zero-Emission Gas-Fired Power Plant, Technical Report; California Energy Commission
- [107] Richards, G.A., Casleton, K.H., Chorpene, B.T.; 2005; CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O diluted oxyfuel combustion for zero-emission power; In: Proc. Inst. Mech. Eng. [A] 219(2), pp. 121–126
- [107] <https://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Coal/energy%20systems/turbines/handbook/1-3-1-2.pdf> [último acceso: 30/08/2017]
- [109] Alberto Pettinau, Francesca Ferrara, Vittorio Tola, Giorgio Cau, Techno-economic comparison between different technologies for CO-free power generation from coal, Applied Energy, Volume 193, 2017, Pages 426-439, ISSN 0306-2619, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.02.056>

## 9 DEFINICIONES Y ABREVIATURAS

- °C: grado Celsius
- $\Delta H$ : Variación de entalpía
- $\mu\text{m}$ : micrómetro
- BFB: Bubbling fluidized bed
- C: Carbono
- $\text{CaCO}_3$ : Carbonato de calcio
- CaO: Óxido de calcio
- $\text{CaSO}_4$ : Sulfato de calcio
- CCO<sub>2</sub>: Compresor de CO<sub>2</sub>
- CFB: Circulating fluidized bed
- CFC: Clorofluorocarbonados
- CH<sub>4</sub>: Metano
- CO: Monóxido de carbono
- CO<sub>2</sub>: Dióxido de carbono
- C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>: hidrocarburo
- DEA: Dietanolamina
- DEPG: Dimetiléter politienglicol
- EE.UU.: Estados Unidos
- ESA: Electric swing adsorption
- EOR: Enhanced oil recovery

- FGR: Flujo de gas recirculado
- H: hidrógeno atómico
- H<sub>2</sub>: hidrógeno molecular
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Ácido sulfúrico
- HCl: Ácido clorhídrico
- HCN: Ácido Cianhídrico
- HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: Anión bicarbonato
- Hg: mercurio
- HNO<sub>3</sub>: Ácido nítrico
- H<sub>2</sub>O: Agua
- H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>: Ión hidronio
- H<sub>2</sub>S: sulfuro de hidrógeno
- GWP: Global warming potencial
- K: Kelvin
- kJ: Kilojulio
- kPa: kilopascal
- M: Metal
- m<sup>3</sup>: metro cúbico
- MDEA: Metildietanolamina
- MEA: Monoetanolamina
- Mm: milímetro

- MW<sub>t</sub>: Megavatio térmico
- N<sub>2</sub>: nitrógeno molecular
- NASA: National aeronautics and space administration
- NH<sub>3</sub>: Amoníaco
- NMP: N-metil-2-pirrolidona
- NO<sub>x</sub>: Óxidos de nitrógeno
- NO: Monóxido de nitrógeno
- NO<sub>2</sub>: Dióxido de nitrógeno
- O: oxígeno atómico
- O<sub>2</sub>: Oxígeno molecular
- OFO: Over-fire oxygen
- ppb: partes por billón
- ppm: partes por millón
- ppt: Partes por trillón
- PSA: Pressure swing adsorption
- PTSA: Hybrid pressure-temperature swing adsorption
- PZ: Piperazina
- SCGH: Steam coil gas heater
- SCOC-CC: Semi-closed oxyfuel combustion combined cycle
- SESMR: Sistemas de reacción por adsorción mejorada
- SEWGS: Sorption enhanced water gas shift

- SMR: Steam methane reforming
- SO<sub>x</sub>: Óxidos de azufre
- SO<sub>2</sub>: Dióxido de azufre
- SO<sub>3</sub>: Trióxido de azufre
- TAP: Turbina de alta presión
- TBP: Turbina de baja presión
- TG: Turbina de gas
- TMP: Turbina de media presión
- TSA: Temperature swing adsorption
- TV: Turbina de vapor
- USA: Unidad de separación de aire
- VPSA: Vacuum-pressure swing adsorption
- VSA: Vacuum swing adsorption