

## 1. ESTADO DEL ARTE TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

### 1.1. Situación energética mundial. El cambio climático. Alternativa CAC

El desarrollo económico e industrial de nuestra sociedad ha ido acompañado de un notable aumento de consumo de energía primaria. La producción energética mundial se ha basado en un modelo energético centrado en el uso de combustibles fósiles, tales como el carbón, el petróleo y el gas natural.

Los procesos de combustión de dichos combustibles generan especies químicas perjudiciales para la salud como son los óxidos de azufre y los óxidos de nitrógeno. Además, durante la combustión se producen grandes cantidades de CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> es considerado uno de los principales gases que contribuyen al denominado efecto invernadero. En la actualidad, muchos científicos asocian el aumento de temperatura en el planeta con la emisión indiscriminada de este tipo de gases a la atmósfera. En la Figura 1.1 pone de manifiesto la relación existente entre el aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera y el aumento de la temperatura global del planeta.

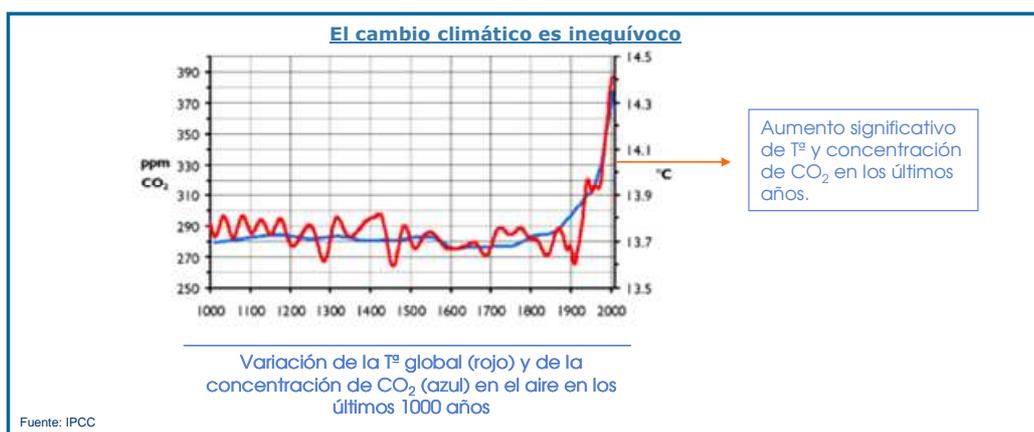


Figura 1.1 Correlación concentración atmosférica CO<sub>2</sub> vs. Temperatura global del planeta. Fuente: IPCC

El aumento de la concentración de estos gases en la atmósfera provoca que la radiación solar infrarroja sea reflejada hacia La Tierra, no permitiendo su escape hacia el

espacio exterior. La absorción de esta radiación aumenta provocando un incremento de la temperatura global de la superficie, mares y océanos.

Las emisiones globales de CO<sub>2</sub> procedentes del consumo de combustibles fósiles fueron de 23,684 millones de toneladas en el año 2001 [1] y de 29,195 millones de toneladas en el año 2006 [2], observándose un aumento progresivo de las mismas a pesar de los esfuerzos que se están llevando para su reducción. Los principales factores que propiciaron dichas emisiones se corresponden con la producción de energía, los procesos industriales, el transporte y la construcción [3]. Si la tendencia actual continúa, se esperan que las emisiones para el año 2030 sean un 65% superiores con respecto al año 2002 [4].

Para mitigar las emisiones de CO<sub>2</sub> las principales alternativas que se proponen son las siguientes:

- Reducción del consumo de energía primaria
- Uso más eficiente y responsable de las fuentes de energía
- Utilización de energías renovables (libres de carbono)
- Uso de energía nuclear (libre de carbono)

Según la Agencia Internacional de la Energía (IEA) y el Panel Intergubernamental contra el Cambio Climático (IPCC), los combustibles fósiles continuarán siendo la principal fuente de energía primaria en las próximas décadas, por lo que se plantean distintas alternativas para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, entre las que merece ser destacada el empleo de Tecnologías de Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CAC). Esta tecnología permite un uso sostenible y responsable de los combustibles fósiles, confinando de forma segura y estable en el subsuelo las emisiones de CO<sub>2</sub>.

La tecnología CAC se basa en tres procesos consecutivos: captura, transporte y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. La **captura** consiste en separar y concentrar el CO<sub>2</sub> procedente de los gases de combustión de combustibles fósiles. Posteriormente, se procede al

proceso de **transporte** hacia el almacenamiento. La corriente de CO<sub>2</sub> se lleva a condiciones supercríticas, obteniendo un fluido con características gaseosas a nivel de viscosidad y características líquidas a nivel de densidad. En estas condiciones se puede realizar el transporte de forma optimizada hacia el almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>. Esta etapa puede realizarse mediante tuberías, barcos, trenes o camiones. Debido a las economías de escala, las opciones económicamente viables son el transporte mediante CO-ductos y mediante barcos. El transporte mediante CO-ductos está ampliamente extendido, con más de 3000 km de tuberías, para su aplicación en procesos de recuperación de petróleo como *Enhanced Oil Recovery* (EOR) y la producción de metano en capas de carbón no explotables por métodos convencionales *Coal Bed Methane* (CBM).

La última etapa del proceso es el **almacenamiento** geológico de CO<sub>2</sub>. Se encuentran bajo objeto de estudio localizaciones estructuralmente sencillas con espesor, extensión y capacidad de almacenamiento suficiente, que garanticen la estanqueidad y aislamiento del CO<sub>2</sub> para evitar su posterior emisión a la atmósfera en posibles escapes. Existen diferentes formaciones geológicas capaces de ser utilizadas para almacenar CO<sub>2</sub>, destacando entre ellas las reservas de gas y petróleo agotadas, usos del CO<sub>2</sub> en formaciones para recuperación mejorada de gas y petróleo, acuíferos salinos, capas de carbón profundas para producción de metano, etc.

Las tecnologías CAC se basan en procesos existentes en distintas aplicaciones industriales para cada una de las etapas. Se necesitará un amplio desarrollo industrial para integrar cada etapa del proceso al nivel de escala exigido por los enormes volúmenes de gases a tratar en las centrales de generación eléctrica.

## 1.2. Captura de CO<sub>2</sub>

Los sistemas de captura de CO<sub>2</sub> se clasifican en función del punto del proceso donde se realizan. Cualquier planificación tecnológica que conlleve la aplicación de alguna de estas alternativas va a suponer un incremento en el consumo energético del proceso, dada las necesidades energéticas requeridas para la separación del CO<sub>2</sub>. En la Figura 1.2 se muestran de forma esquemática las distintas alternativas propuestas: pre-combustión, post-combustión y oxidación.

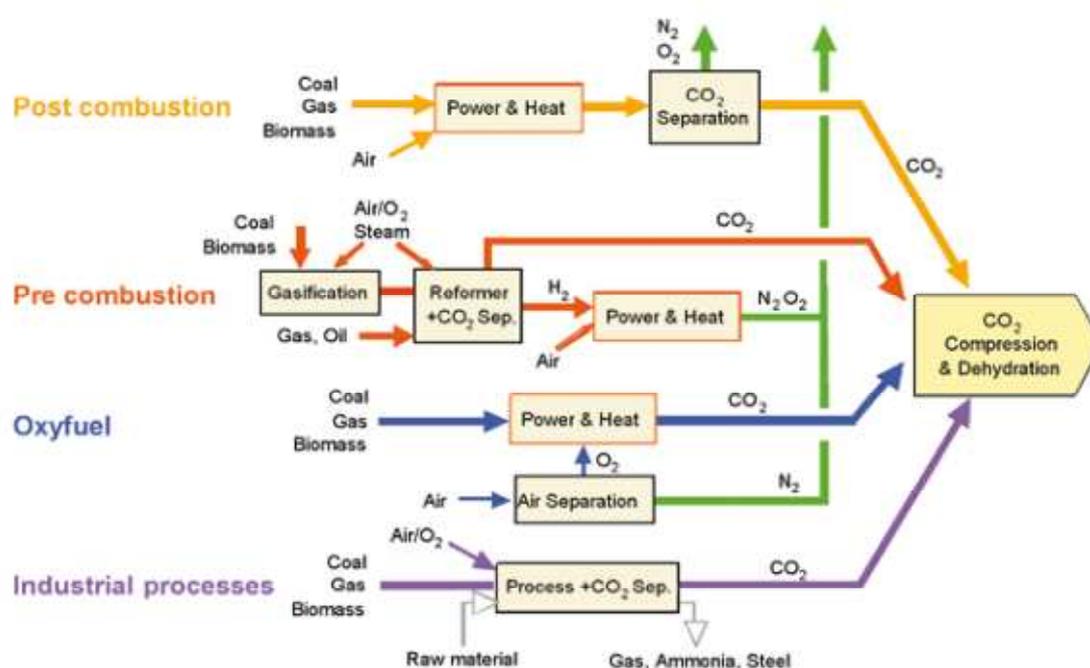


Figura 1.2 Alternativas captura CO<sub>2</sub>. Fuente: [4]

A continuación se realiza una descripción detallada del estado del arte de las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> que se encuentran actualmente en desarrollo tanto a nivel experimental como comercial.

### 1.2.1. Captura Post-Combustión

Las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión se basan en separar el CO<sub>2</sub> de la corriente de gases a la salida del proceso de combustión convencional del combustible fósil, empleando aire como comburente. Estas tecnologías se ubican aguas abajo del proceso y continúan la tradicional aplicación de instalar un equipo de depuración de gases para un contaminante en concreto, en este caso el CO<sub>2</sub> [3] (Figura 1.3). La mayoría de los procesos industriales que requieren el empleo de combustibles fósiles utilizan aire como comburente, por lo tanto esta tecnología puede aplicarse directamente como *retrofitting* sin provocar alteraciones en el propio proceso, ofreciendo una gran flexibilidad y capacidad de adaptación a las condiciones operativas de la instalación.

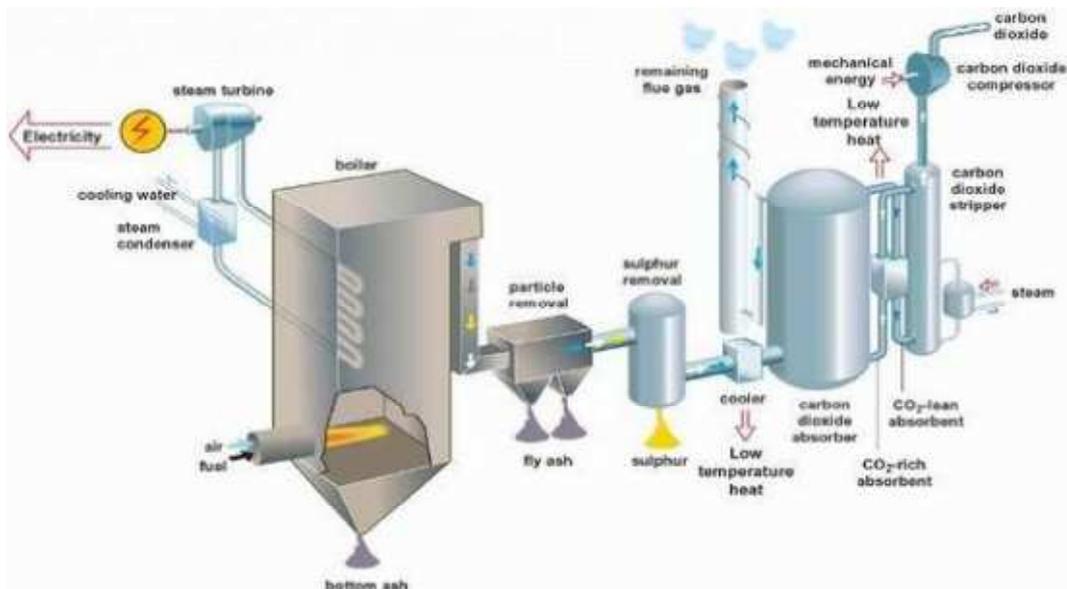


Figura 1.3 Alternativa captura Post-combustión. Fuente: VATTENFALL

La concentración de CO<sub>2</sub> en los gases de salida de un proceso de combustión con aire se encuentra en el rango del 12-14% para carbón y del 3-5% para ciclo combinado. Los principales inconvenientes para la aplicación de esta tecnología radican en el elevado caudal de gases a tratar y la baja concentración de CO<sub>2</sub> de dicha corriente,

siendo la presión parcial y, en definitiva, la fuerza impulsora para producir la separación de CO<sub>2</sub>, muy bajas. Además, los sorbentes usados industrialmente para capturar el CO<sub>2</sub> presentan altos requerimientos energéticos para su regeneración y desorción del CO<sub>2</sub> capturado. Todo ello se traduce en unos costes de inversión y de operación muy elevados, en base a las tecnologías actualmente desarrolladas [2], [3].

La Figura 1.4 resume las distintas alternativas disponibles para la aplicación de la tecnología de captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión. Se clasifican en cinco grupos principales:

- Absorción: Química o Física
- Adsorción
- Criogenia
- Membranas
- Procesos biológicos

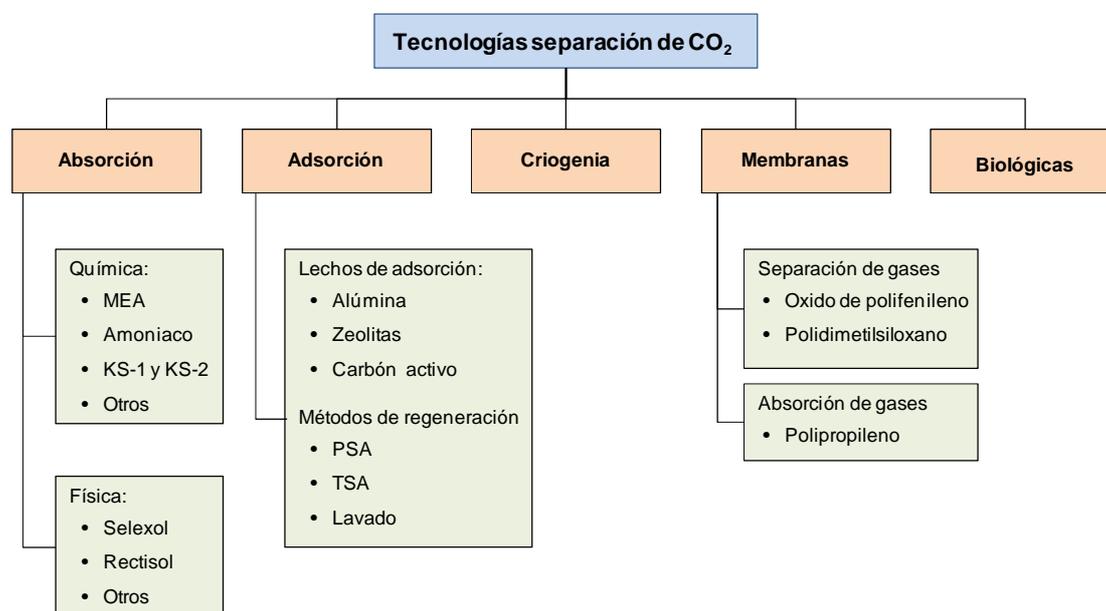


Figura 1.4 Alternativas captura Post-combustión

### **Absorción Química**

Los procesos de absorción química son los métodos más ampliamente utilizados en la industria para separar el CO<sub>2</sub> de una corriente de gases. La absorción de CO<sub>2</sub> se basa en la retención selectiva de este compuesto al entrar en contacto los gases de combustión con un líquido absorbente mediante fenómenos químico-físicos. Existen muchos procesos basados en la absorción, de los cuales se consideran completamente desarrollados la absorción con aminas y con amoníaco enfriado (*Chilled Ammonia*). Esta tecnología es considerada madura en el campo de la purificación de gas natural y en la producción de CO<sub>2</sub> para uso comercial [5]. Existen plantas capaces de obtener hasta 8000 t/día de CO<sub>2</sub> (equivalente a la producción de CO<sub>2</sub> de una planta de 400 MWe [3]) a partir de una corriente de gases [6], con capacidades de captura de hasta el 90% y con purzas del 99% de la corriente obtenida de CO<sub>2</sub> [3].

La absorción química con aminas emplea solventes de carácter alcalino que presentan al menos un grupo amino y un hidroxilo, siendo los compuestos más ampliamente utilizados: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) y metildietanolamina (MDEA). En el caso de las aminas con impedimento estérico, presentan una alta selectividad, mayor capacidad de carga de CO<sub>2</sub> por kg de solvente y producen una corriente de elevada pureza de CO<sub>2</sub> pero su coste es muy elevado. Típicamente se emplean soluciones acuosas de MEA al 30% para evitar problemas de precipitación. Existen numerosos procesos comercializados en la actualidad que utilizan solvente optimizados a partir de compuestos amínicos.

Las aminas reaccionan de forma rápida, selectiva y reversible con el CO<sub>2</sub>. Son poco volátiles, baratas y seguras en su manejo. Uno de los principales problemas es debido a su alta corrosividad, requiriendo el empleo de materiales resistentes a la corrosión. Además, se degradan formando sales estables en presencia de O<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> y otro tipo de impurezas como pueden ser partículas, HCl, HF, Hg y compuestos orgánicos e inorgánicos traza.

En la Figura 1.5 se esquematiza el proceso tipo de captura de CO<sub>2</sub> mediante absorción química con aminas:

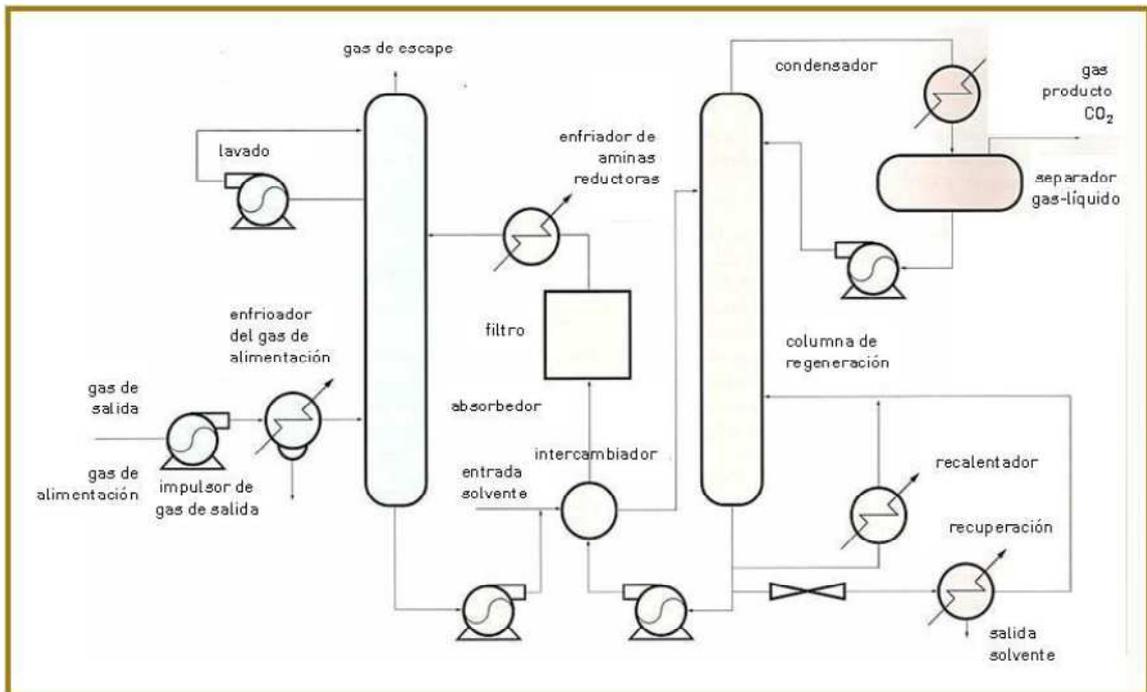
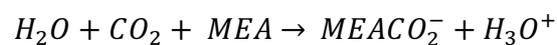
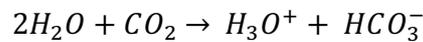
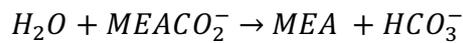


Figura 1.5 Absorción química de CO<sub>2</sub> con aminas. Fuente: CONAMA

El gas a tratar entra en la primera columna, denominada columna de absorción, donde el CO<sub>2</sub> es transferido a una solución introducida en contracorriente que contiene al solvente en disolución, formando un enlace químico entre ambos. La reacción para el caso de trabajar con aminas es la siguiente:



Posteriormente, la solución rica en CO<sub>2</sub> es conducida hacia la columna de desorción, denominada *stripping*, tras pasar por una etapa de calentamiento. Allí, ante las nuevas condiciones de temperatura, del orden de 100-120°C, se libera el CO<sub>2</sub> junto con una fracción de vapor de agua procedente de la corriente de líquido según las siguientes reacciones:



La corriente de CO<sub>2</sub> y vapor de agua es sometida a una operación de condensación en la que se elimina este último, resultando una corriente final altamente concentrada en CO<sub>2</sub> (por encima del 99%), disponible para poder ser comprimida hasta las condiciones de almacenamiento. El absorbente regenerado se enfría hasta 40-65°C y es enviado de nuevo a la columna de absorción para completar el ciclo, previo filtrado para la eliminación de impurezas.

A pesar de que existen procesos comercialmente disponibles en el mercado para aplicar esta tecnología en grandes centrales de potencia, existen numerosas problemáticas asociadas a su integración bajo las condiciones operativas de los gases de combustión procedentes del tren de limpieza de una central térmica convencional. Los principales inconvenientes para su implantación se resumen en los siguientes puntos:

- Los gases a tratar se encuentran a temperaturas superiores a los 100°C por lo que es necesario enfriarlos hasta las temperaturas de trabajo óptimas para la absorción, generando la necesidad de incorporar un nuevo equipo de intercambio de calor.
- La presencia en los gases de combustión de partículas SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> generan problemas de degradación en las aminas, por lo que las exigencias en cuanto a los niveles de concentración son muy estrictos e implican un mayor rendimiento en los equipos de depuración de gases aguas arriba de la absorción y, por lo tanto, un aumento en los consumos y costes operacionales. Estos niveles se estiman en valores inferiores a 10 ppm para SO<sub>x</sub>, 20 ppm para NO<sub>x</sub> y 10 mg/m<sup>3</sup> para partículas.

- Problemas de corrosión de materiales en presencia de  $O_2$  y otras impurezas. Necesidad de emplear inhibidores para disminuir los problemas asociados a este fenómeno.
- La demanda energética es muy elevada en la regeneración del solvente
- Se estima que la penalización asociada al proceso de absorción – desorción es de un 10% de la potencia de la instalación
- Necesidades de modificación de la turbina de vapor para suministrar la energía consumida en la regeneración. Se están investigando nuevos desarrollos en materiales para poder aumentar las condiciones de trabajo del vapor generado hasta valores de temperatura próximos a los  $700^\circ C$  y presiones entorno a los 350 bar, denominadas turbinas ultrasupercríticas

Se están llevando a cabo exhaustivas investigaciones para mejorar y encontrar nuevos absorbentes que aumenten la capacidad de captura de  $CO_2$ , la selectividad, la resistencia a la corrosión y a la degradación, las velocidades de absorción y, sobre todo, presenten menores requerimientos energéticos para su regeneración. Como alternativas más prometedoras se encuentran los procesos que emplean amoníaco, como el citado anteriormente Chilled Ammonia de Alstom o DIAMOX de Mitsubishi Chemical Industries, el cual dispone de una capacidad de captura de casi el doble y una disminución de casi el 75% en la energía para la regeneración [2]. Además, se están estudiando soluciones de carbonatos potásicos, empleados en procesos como Benfield, Catacarb Process y Vetrocoke.

En última instancia, se están desarrollando los denominados líquidos iónicos, sales orgánicas con puntos de fusión próximos a la temperatura ambiente. Estos compuestos presentan como principales ventajas una alta solubilidad de  $CO_2$ , velocidades de absorción y desorción mayores que para compuestos orgánicos, presiones de vapor extremadamente bajas, alta estabilidad térmica y no son

inflamables. Su elevada energía de regeneración y su alta viscosidad limitan su aplicabilidad en la actualidad.

### **Absorción Física**

La absorción física se caracteriza por retener el CO<sub>2</sub> en un líquido en base a los principios de la ley de Henry, siendo la presión parcial de CO<sub>2</sub> y las características del absorbente las que condicionan la capacidad de transferencia del CO<sub>2</sub> de una fase a otra. Las bajas presiones que caracterizan a la corriente de gas a tratar obtenida tras la combustión limitan la aplicación de esta tecnología para la captura de CO<sub>2</sub> en post-combustión.

En la actualidad, los absorbentes físicos están ampliamente extendidos a escala comercial para la separación de compuestos de azufre en plantas de gasificación de ciclo combinado o en producción de amoníaco, pero necesitan ser demostrados al nivel exigido en las plantas de potencia. [7]

Existen varios procesos comercializados basados en esta tecnología:

- **Proceso Rectisol:** proceso selectivo desarrollado para eliminar H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> en las corrientes de gas de síntesis procedentes de la combustión de carbón, con la aplicación en la producción de metanol y amoníaco. El absorbente empleado es metanol frío a -40 °C y 60 bar de presión.
- **Proceso Selexol:** aplicación en la industria del refino, en la producción de fertilizantes y en ciclos combinados para la eliminación conjunta de H<sub>2</sub>S, COS y CO<sub>2</sub>. El absorbente es dimetil éter de polietilenglicol. Las condiciones operativas varían entre los 20 y 136 atm, con unas temperaturas de entrada que pueden alcanzar los 300 °C.
- **Proceso Purisol:** Elimina selectivamente H<sub>2</sub>S, mercaptanos y CO<sub>2</sub>, de un gas de síntesis procedente de un proceso de IGCC o para purificar gas

natural. Utiliza N-metil pirrolidona como absorbente. La presión de trabajo alcanza los 50 bar.

- **Proceso Sulfinol:** Proceso que integra una absorción química con una absorción física. Se emplea para purificar de compuestos azufrados corrientes de gas natural, gas de síntesis y gas de refinería, empleando con absorbente distintas mezclas de Di-isopropanol amina (DIPA) o metildietanolamina (MDEA), tetrahidrodioxido de tiofeno (SULFOLANE) y agua en distintas proporciones.

### Adsorción

Los procesos de adsorción se basan en la retención del compuesto a eliminar, en este caso el CO<sub>2</sub>, en compuestos no reactivos de alta porosidad, como pueden ser materiales carbonosos o zeolitas. El modo más común de operación se corresponde con el empleo de sistemas de adsorción tipo *batch* con ciclos alternos de adsorción y regeneración. Suelen emplearse columnas en paralelo para conseguir cierto grado de continuidad en la operación, trabajando algunas capturando CO<sub>2</sub> y otras en regeneración.

Los procesos de adsorción suelen clasificarse en función del modo de regeneración del adsorbente. En los sistemas PSA (*Pressure Swing Adsorption*), la regeneración se consigue reduciendo la presión; en los sistemas TSA (*Temperature Swing Adsorption*) aumentando la temperatura; y en los sistemas ESA (*Electric Swing Adsorption*) haciendo pasar una corriente eléctrica de bajo voltaje a través del adsorbente [3]. PSA y TSA son usados comercialmente en la producción de hidrógeno y en la eliminación de CO<sub>2</sub> en gas natural [7].

El principal inconveniente de esta tecnología radica en la baja selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, lo que hace que sean poco recomendadas para obtener elevadas purezas de CO<sub>2</sub>. Los materiales zeolíticos pueden conseguir mayores selectividades pero su capacidad de carga es mucho menor. Para conseguir una tecnología competitiva, se

deben obtener sorbentes con mayor capacidad y selectividad y menos sensibles a la presencia de impurezas como el vapor de agua y partículas [2].

Además de estos adsorbentes, existen distintos compuestos sólidos regenerables que pueden eliminar CO<sub>2</sub> a alta temperatura. Óxidos basados en calcio y de litio pueden reaccionar con CO<sub>2</sub> formando compuestos carbonados, que pueden ser regenerados calcinando a altas temperaturas (850 °C para el carbonato cálcico). Esta tecnología es prometedora desde el punto de vista energético, ya que se reducen considerablemente los requerimientos energéticos para la regeneración del adsorbente con respecto a la absorción química pero presentan altos niveles de degradación, lo que encarece el proceso debido al gran caudal de adsorbente fresco requerido [8].

### **Criogénia**

El proceso de transporte y almacenamiento de CO<sub>2</sub> debe realizarse en condiciones supercríticas para optimizar el proceso [2]. Se requiere disponer de sistemas de compresión y enfriamiento del CO<sub>2</sub> para poder alcanzar las condiciones solicitadas (presiones entorno a los 15 Mpa). Este proceso conlleva una etapa de licuefacción del gas a almacenar, permitiendo la separación de los componentes no deseados mediante destilación fraccionada y equipos de absorción. (Figura 1.6).

Existen varios problemas asociados a las condiciones de operación para esta tecnología. En la actualidad, solo es interesante para tratar corrientes de alto contenido en CO<sub>2</sub> (concentraciones superiores al 90%). Los consumos energéticos requeridos para la refrigeración del proceso son excesivos, sobre todo para corrientes diluidas. Además, es necesario separar el agua y otros componentes para evitar solidificaciones en equipos y conducciones, problemas de corrosión, etc. Existen varias referencias que hacen hincapié en las exigentes condiciones en las que se debe encontrar la corriente de CO<sub>2</sub> a emplear; por ejemplo, en procesos EOR, en relación a la existencia de impurezas con N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, Hg y otros componentes traza [10], [11].

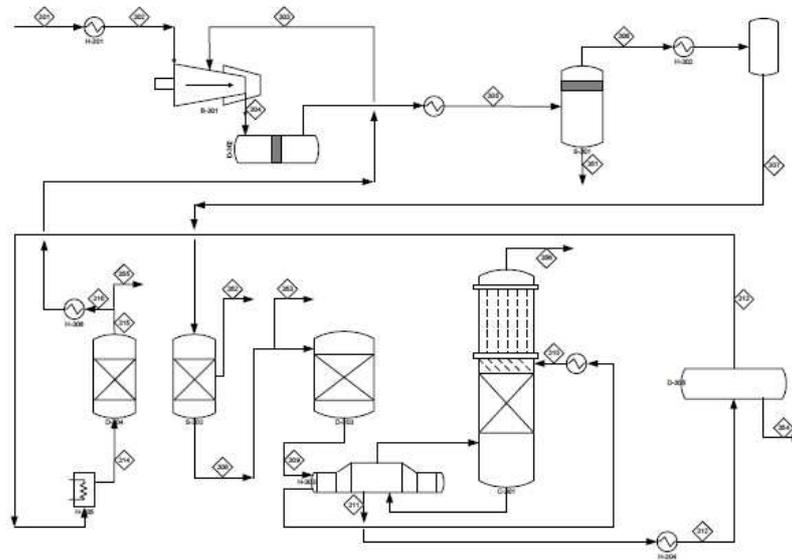


Figura 1.6 Diagrama de flujo proceso de compresión y purificación de CO<sub>2</sub>. Fuente: DOE

Existen en el mercado varias patentes sobre tecnologías de compresión – purificación de la corriente de CO<sub>2</sub> a almacenar. AirProducts, Linde y Praxair han desarrollado distintos procesos para realizar la compresión de CO<sub>2</sub>, intercalando equipos de condensación que permiten la separación de componentes como SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> mediante un proceso de condensación.

### Membranas

En esta tecnología se basa en el empleo de membranas que permiten la permeación selectiva de un compuesto químico gracias a las diferencias en las velocidades de permeación de cada gas a través de la propia membrana. Esta velocidad de permeación depende de la presión diferencial (fuerza impulsora) entre ambos lados de la membrana, del espesor de la misma, el tamaño, solubilidad y difusión de las moléculas que la atraviesan.

Las membranas se fabrican a partir de materiales poliméricos, metálicos, zeolíticos, inorgánicos o cerámicos. Actualmente no es posible alcanzar elevados grados de separación por lo que es necesario utilizar sistemas multietapas o

recirculaciones del gas permeado, provocando un aumento considerable en los costes asociados al consumo energético y de operación [3].

Por otro lado, se están desarrollando actualmente procesos de separación híbrida como la absorción de gases mediante membranas [12]. En este proceso, el CO<sub>2</sub> de la corriente de gases a tratar es filtrado a través de una membrana en contacto con un líquido que lo elimina del permeado manteniendo la fuerza impulsora. Las membranas que se emplean en esta tecnología son microporosas, construidas en politetrafluoroetileno, sirviendo como superficie de intercambio y no como medio de separación en sí.

Esta alternativa tecnológica permitiría trabajar con equipos de menor tamaño, dada la alta superficie de intercambio disponible y flexibilidad de operación tanto en caudales como en absorbente a emplear.

### ***Captura Biológica***

Tecnologías basadas en la captura biológica se encuentran bajo objeto de estudio en los últimos tiempos. El empleo de algas consumidoras de CO<sub>2</sub> mediante fotosíntesis o catalizadores enzimáticos que aumenten la absorción del CO<sub>2</sub> en agua están actualmente desarrollándose a escala de laboratorio para su posterior escalado a nivel de demostración. Esta alternativa evitaría las etapas de compresión y almacenamiento pero existen numerosos problemas asociados al medio de vida requerido para las especies involucradas, siendo necesarias enormes volúmenes de agua y superficies de interfase gas-líquido y la alta sensibilidad mostrada ante cambios en las condiciones operacionales del proceso como la presencia de Vanadio y Níquel u otras impurezas.

### 1.2.2. Captura Pre-Combustión

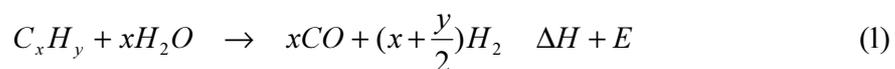
En los procesos de captura de CO<sub>2</sub> previos a la combustión, el combustible reacciona con aire o vapor de agua de modo que se obtiene una corriente de gas cuyos principales componentes son CO y H<sub>2</sub>. Posteriormente, se hace pasar el gas por un reactor catalítico, denominado shift-CO, donde el CO reacciona con vapor de agua para obtener CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. El gas obtenido al final del proceso, denominado gas de síntesis, está compuesto principalmente de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, los cuales pueden ser separados de forma relativamente sencilla.

Las concentraciones y presiones parciales de CO<sub>2</sub> son mayores que las obtenidas en las tecnologías de post-combustión, por lo que tanto los equipos como los requerimientos energéticos de captura de CO<sub>2</sub> son menores [3].

Las etapas de las que consta la tecnología de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión son los siguientes:

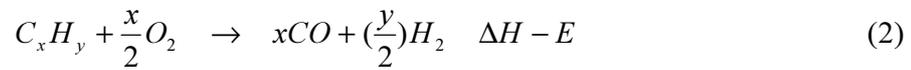
- a) Reacción de producción de gas de síntesis: Generación de una corriente de gas compuesta principalmente por H<sub>2</sub> y CO a partir del combustible primario. Actualmente, se encuentran desarrollados distintos modos de producción de gas de síntesis:

*Reformado con vapor de agua:*



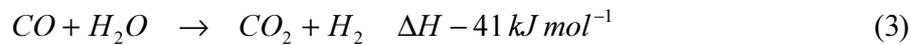
La reacción consume energía por lo que se emplea un combustible secundario para aportar la energía necesaria. Además, para mejorar la cinética se requiere el empleo de un catalizador.

Reacción con oxígeno:



El combustible primario se oxida con una cantidad limitada de oxígeno produciendo un gas formado principalmente por CO y H<sub>2</sub>. Cuando se aplica a combustibles gaseosos y algunos líquidos esta reacción se denomina 'oxidación parcial' y cuando se aplica a combustibles sólidos u otros líquidos se conoce como 'gasificación'. La oxidación parcial produce menos cantidad de H<sub>2</sub> por unidad de combustible primario aportado que el reformado, pero los tiempos de reacción son menores, los reactores son más reducidos y no requiere catalizador ni aporte energético. Admite un rango de combustibles primarios más amplio.

b) Reacción shift-CO:



Convierte el CO del gas de síntesis en CO<sub>2</sub>, obteniendo H<sub>2</sub>. La reacción requiere catalizador que optimiza la cinética y la temperatura de trabajo.

c) Separación del CO<sub>2</sub>: Esta etapa tiene como objetivo separar el CO<sub>2</sub> de la corriente de gas que está formada principalmente por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. La concentración de CO<sub>2</sub> en esta corriente puede estar comprendida entre el 15-60% en base seca y la presión de la corriente entre 2-7 MPa. El CO<sub>2</sub> separado queda disponible para su almacenamiento.

## Tecnologías existentes

### a) Reformado con vapor de gas natural o hidrocarburos ligeros (SMR)

Es la alternativa más empleada actualmente para producir  $H_2$  en los países con disponibilidad de gas natural. El proceso se conoce como reformado de metano con vapor de agua (en inglés SMR), aunque se aplica también a hidrocarburos ligeros. Existen plantas que producen hasta 480 t/día de  $H_2$  y hasta 2.500 t/día de  $CO_2$  (Figura 1.7).

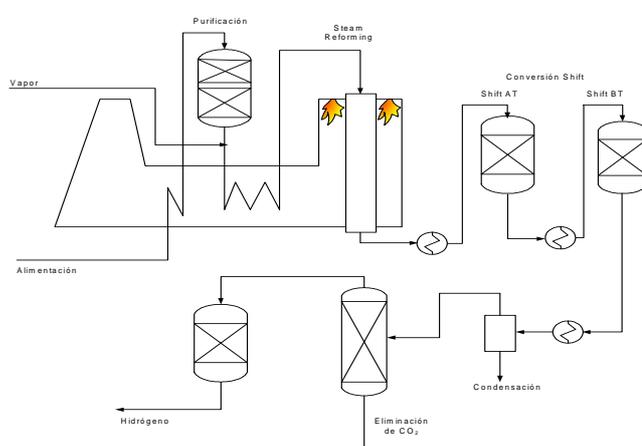


Figura 1.7 Diagrama de flujo proceso SMR. Fuente: Plataforma Tecnológica Española de  $CO_2$

Se necesita eliminar el azufre del combustible ya que es un veneno para el catalizador de base níquel que se utiliza para la reacción gas-agua. Esta reacción de reformado con adición de vapor de agua (1), se produce sobre el catalizador a alta temperatura (800-900 °C). El calor necesario para la reacción se aporta por medio de la combustión de una parte del combustible. La corriente de gas reformada se refrigera en una caldera de calor residual donde se genera el vapor necesario para las reacciones (1 y 3). Se genera vapor en exceso en relación al necesario para la planta; otra posibilidad es emplear el gas de síntesis caliente para aportar el calor necesario en un intercambiador que constituyese un segundo reactor de reformado tubular. Así se evita el exceso de producción de vapor, incrementa la producción de  $H_2$ , con el consiguiente aumento de rendimiento.

La corriente de gas se lleva a un reactor *shift*, de una o dos etapas, donde la mayor parte del CO pasa a CO<sub>2</sub>. Un reactor *shift* de dos etapas puede reducir la concentración de CO hasta un 0,2%. Los reactores *shift* de alta temperatura funcionan a temperaturas entre 400 y 550 °C, y usan catalizadores de hierro-cromo. También se usan catalizadores de base cobre a temperaturas entre 180 y 350 °C, que dejan entre el 0,2 -1% de CO en la salida.

*b) Oxidación parcial de gas natural e hidrocarburos ligeros (POX):*

En la reacción de oxidación parcial, el combustible reacciona con oxígeno puro a alta presión para producir el gas de síntesis. Es un proceso exotérmico que se da a alta temperatura, entre 1.250 °C y 1.400 °C y no requiere aporte de calor de ninguna fuente externa. Posteriormente, el gas de síntesis se enfría, se transforma de CO a CO<sub>2</sub> y posteriormente se separa el CO<sub>2</sub>.

El O<sub>2</sub> proviene de una unidad de separación de aire (ASU), las cuales presentan un consumo energético intensivo. Este inconveniente se compensa con el aumento de rendimiento de la reacción de oxidación parcial con O<sub>2</sub> puro y por no tener que separar el N<sub>2</sub> en el gas síntesis. Este N<sub>2</sub> puede emplearse en las turbinas de H<sub>2</sub> para controlar la temperatura y limitar las emisiones de NO<sub>x</sub>, disminuyendo en cierta medida las necesidades de vapor en la turbina.

*c) Reformado autotérmico de gas e hidrocarburos ligeros (ATR):*

El proceso ATR es una combinación del reformado y la oxidación parcial. El calor necesario para la reacción de reformado (1) es aportado por la de oxidación parcial (2) usando oxígeno o aire.

La reacción SMR ocurre en una sección catalítica aguas abajo del quemador POX. Debido a la adición de vapor las temperaturas del proceso son moderadas, siendo típicamente 950-1.050 °C. El reactor requiere menos inversión que el de una planta SMR, y además no hay emisiones de CO<sub>2</sub> en el proceso de producción de calor porque

el calor no procede de quemadores de combustible, aunque la primera ventaja quedaría descompensada por la alta inversión y coste de operación en el caso de usar una unidad de separación de aire. Requiere, al igual que el proceso SMR, que el combustible esté libre de azufre.

d) *Gasificación de carbón, biomasa, residuos de petróleo y otros residuos*

Consiste básicamente en la oxidación parcial (2) de los combustibles, pudiéndose utilizar también vapor como agente oxidante en el reactor (denominado gasificador). Los gasificadores pueden ser de lecho fijo, lecho fluido o lecho arrastrado.

Emplean aire u  $O_2$  como oxidante, presentan temperaturas de operación de hasta  $1.800\text{ }^\circ\text{C}$ , presiones entre 0,1 y 7 MPa, alimentación de combustible húmedo o seco, enfriamiento del gas de síntesis por medio de intercambio de calor con agua o por medio de intercambiadores radiantes y convectivos, y depuración o no del gas de síntesis. La corriente de gas de salida del gasificador contiene  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  e impurezas dependiendo del combustible primario utilizado (por ejemplo  $N_2$ ,  $COS$ ,  $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $NH_3$ , partículas) que deben ser tratadas convenientemente.

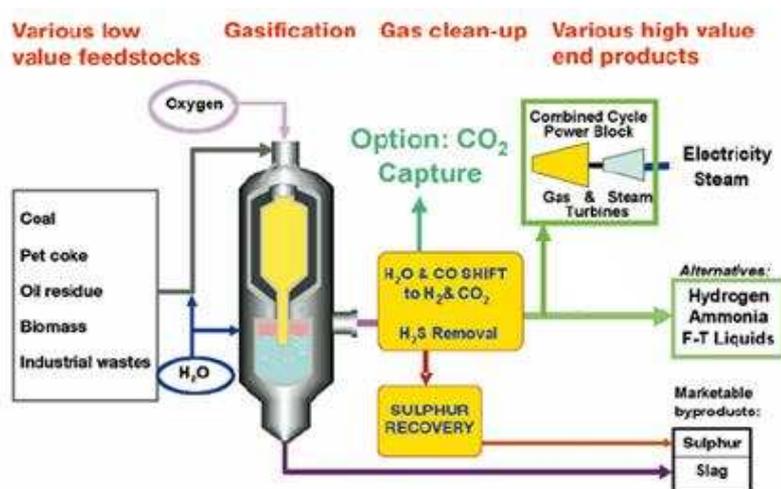


Figura 1.8 Diagrama de flujo gasificación. Fuente: IPPC

En el caso de capturar el  $\text{CO}_2$ , son preferibles los sistemas que utilizan  $\text{O}_2$  como oxidante en lugar de aire y que trabajen a alta presión. La captura en pre-combustión implica menor gasto energético que la captura post-combustión, menores tamaños de absorbedor, flujos de disolvente y consumos en *stripping* del  $\text{CO}_2$ .

Los compuestos de azufre ( $\text{COS}$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ) del gas de síntesis deben ser eliminados por razones comerciales en las plantas de combustibles o productos sintéticos y por cuestiones medioambientales en las plantas de GICC (Gasificación Integrada en Ciclo Combinado). El  $\text{H}_2\text{S}$  se absorbe más rápido que el  $\text{CO}_2$ , por lo que se podría separar en una primera unidad y, en un proceso posterior separar el  $\text{CO}_2$ . A partir del  $\text{H}_2\text{S}$  se puede obtener azufre puro en una planta Claus. Otra opción sería recuperar el azufre en forma de ácido sulfúrico.

Si se decide almacenar de forma conjunta el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{CO}_2$ , sólo haría falta una unidad de absorción, separándose conjuntamente en la misma unidad el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$  y resultando corrientes de  $\text{CO}_2$  con un contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  inferior al 1,5 %, lo que supone una reducción importante de los costes de captura, del orden del 50%.

### **Centrales eléctricas de Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (GICC)**

En estas centrales, el gas de síntesis producido tras la gasificación o el reformado es empleado para generar energía eléctrica mediante el uso de una turbina de gas y una turbina de vapor en ciclo combinado.

Como se ha comentado, en el gasificador se produce la oxidación parcial a presión del combustible, aunque en realidad lo que ocurre es un equilibrio entre numerosas reacciones.

La mayor parte mineral del combustible se separa fundida, por las altas temperaturas ( $> 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ), y se recoge por la parte inferior del gasificador, cayendo por gravedad a un baño de agua refrigerada, con lo que se dispone finalmente en forma de cristales no lixiviales, siendo arrastrada por el gas de síntesis sólo una pequeña parte de

la ceniza total contenida en el combustible (15%) en forma de ceniza volante, de bajo contenido en inquemados, que se elimina posteriormente. La corriente de gas de salida del gasificador se enfría con agua a presión que circula en intercambiadores o calderas, produciéndose vapor que se exporta a las distintas etapas de la caldera de recuperación del ciclo combinado. El gas se limpia eliminando las cenizas y los gases ácidos (COS, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, ...).

Durante el proceso de gasificación no se forman NO<sub>x</sub>, dioxinas, furanos, ni cualquier otro compuesto oxigenado debido a la atmósfera reductora del proceso. El NH<sub>3</sub> formado se elimina por procesos con agua. El azufre proveniente del H<sub>2</sub>S y del COS se extrae como azufre elemental o como ácido sulfúrico.

El gas de síntesis, tras pasar por los diversos sistema de limpieza, pasa a denominarse gas limpio, y se envía a una turbina de gas para producir electricidad y el calor que contienen sus gases de escape se aprovecha en una caldera de recuperación de calor donde se genera más vapor para mover la turbina de vapor, produciendo de nuevo electricidad, constituyendo un ciclo combinado.

Las modificaciones necesarias a acometer para disponer de una central con cero emisiones (ZEGICC), se citan:

1) Conversión de CO en CO<sub>2</sub> para poder capturarlo: Este proceso se puede hacer antes o después de la eliminación del azufre, denominándose respectivamente shift ácido o dulce. Ambas variantes han sido probadas a escala comercial en la industria química.

2) Captura del CO<sub>2</sub> con disolventes por procesos químicos o físicos: Se plantea la posibilidad de separar conjuntamente H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> y en este caso la inversión adicional para añadir el módulo de separación de CO<sub>2</sub> a una planta GICC disminuiría drásticamente.

3) Turbina de gas: Si se quisiera utilizar la turbina de gas no integrada en GICC con la corriente de H<sub>2</sub> obtenida en el proceso (80 - 90% de pureza), y con eficiencias y emisiones similares a las existentes con gas natural como combustible, sería necesario una optimización o adaptación de los quemadores de turbinas que los grandes fabricantes tienen en sus líneas de investigación y desarrollo. Por el contrario, integrada en un GICC, se requerirían sólo adaptaciones menores en la cámara de combustión, y en general en la turbina, al diluir y moderar la combustión con nitrógeno sobrante de la unidad de aire a concentraciones de H<sub>2</sub> de 40-45%.

La implantación de la tecnología GICC en la generación de energía eléctrica tiene dos barreras fundamentales:

- a) Mayor coste de inversión por kW instalado (2.000 -2.600 €/kWe ) dependiendo del combustible considerado.
- b) La disponibilidad de estas centrales es inferior a otras tecnologías. Debido fundamentalmente a la falta de madurez de los diseños de plantas a gran escala.

### **Separación de CO<sub>2</sub>**

Los absorbentes químicos también se usan para eliminar el CO<sub>2</sub> del gas de síntesis a presiones parciales por debajo de 1,5 MPa y son similares a los usados en los métodos de captura en postcombustión. Se elimina el CO<sub>2</sub> del gas de síntesis, tras el proceso *shift*, por medio de una reacción química que puede invertirse por reducción de presión y por calentamiento. El proceso más usado a nivel industrial es el basado en aminas MDEA por su alto rendimiento.

Los procesos de absorción física son aplicables principalmente a corrientes con altas presiones totales o altas presiones parciales de CO<sub>2</sub>. La regeneración del disolvente se produce por liberación de presión en una o más etapas.

Los procesos comerciales más extendidos son el Rectisol y Selexol. Para el caso de captación conjunta del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S se ha desarrollado el Sulphinol.

La adsorción de presión oscilante (PSA) es el método más usado para purificar el gas de síntesis para obtener H<sub>2</sub> puro. Sin embargo, no es selectivo a la hora de separar el CO<sub>2</sub> del resto de gases purgados, por lo que para separarlo sería necesaria una unidad adicional previa a la purificación del H<sub>2</sub>. Requiere grandes cantidades de adsorbente.

Las membranas presentan actualmente un bajo porcentaje de recuperación del H<sub>2</sub>, por lo que se aplican para separar una fracción del H<sub>2</sub> contenido en el gas, pero no se obtiene una corriente de CO<sub>2</sub> concentrado lista para almacenamiento.

### **Tecnologías emergentes**

Se citan a continuación las diversas tecnologías que se están planteando como alternativas a las comercialmente existentes y que se encuentran generalmente en fase de ensayos de laboratorio o en plantas de demostración de escala de laboratorio

#### a) Reacción de adsorción mejorada (SER)

Consiste en el uso de un lecho empaquetado que contiene una mezcla de catalizador y adsorbente selectivo para eliminar el CO<sub>2</sub> de la zona de reacción a alta temperatura. El adsorbente se regenera periódicamente utilizando un sistema de adsorción oscilante de presión o por temperatura (PSA, TSA) por medio de vapor.

#### b) Reactores de membrana para producción de hidrógeno con captura de CO<sub>2</sub>

Algunas membranas inorgánicas ofrecen la posibilidad de combinar los procesos de reacción gas-agua y separación a alta presión y temperatura. La combinación de la separación y de la reacción en reformado de vapor en membrana y/o conversión *shift* en membrana ofrece alto grado de conversión por el desplazamiento hacia la derecha en las reacciones (1) y (3) debido a la separación del H<sub>2</sub>. Con esta técnica se pueden

reducir las temperaturas de reformado a 500-600 °C, produciéndose la conversión shift en ese mismo rango de temperaturas.

c) Reformado en microcanales

Se puede aplicar la tecnología de micro reactores para llevar a cabo el SMR o POX de baja temperatura. Un reactor de microcanales para SMR consiste en conductos alternativos aleteados, revestidos de catalizador. El calor producido por la combustión catalítica de la mezcla de gas combustible y aire se transmite por conducción al conducto adyacente, que se alimenta con la mezcla vapor/hidrocarburo para que se produzca la reacción de reformado. Estas unidades se desarrollan actualmente a pequeña escala para producción de H<sub>2</sub> para celdas de combustible, pero pueden ser prometedoras para plantas grandes de H<sub>2</sub>.

d) Tecnologías basadas en óxidos de calcio

Son sistemas de pre-combustión basados en la reacción de carbonatación de la cal a altas presiones y temperaturas, que integra además la gasificación del combustible, la reacción de conversión *shift* y la eliminación in-situ del CO<sub>2</sub> con CaO.

e) Gasificación o reformado por “*chemical looping*”

Al emplear una cantidad de O<sub>2</sub>, aportada por los óxidos de metal al reactor reductor, inferior a la estequiométrica, se produce la reacción del combustible hacia CO y H<sub>2</sub>. Luego se convierte el CO a CO<sub>2</sub> de forma similar al proceso general (*shifting*).

f) Las pilas de combustible

Ofrecen la posibilidad de capturar el CO<sub>2</sub> en sistemas de alto rendimiento energético, ya que se realiza la conversión del combustible en electricidad por oxidación electroquímica directa, sin mezcla de los flujos de aire y combustible, y por tanto sin dilución en nitrógeno u oxígeno de los productos de combustión. La corriente de salida del ánodo de la pila ya es rica en CO<sub>2</sub>, por lo que se puede aplicar un sistema

de post-combustión. Este sistema parece más adecuado para pilas de alta temperatura, aprovechando su capacidad de auto reformado. Igualmente se pueden aplicar sistemas de captura en pre-combustión alimentando el ánodo con la corriente rica en H<sub>2</sub> que queda tras la captura.

### 1.2.3. Captura Oxidación

La tecnología de oxidación se basa utilizar O<sub>2</sub> de elevada pureza como comburente en lugar de aire en los procesos de combustión en calderas o en turbinas de gas. Al quemar con O<sub>2</sub> puro, las temperaturas de llama se incrementan excesivamente, por lo que se hace imprescindible recircular parte de la corriente de gases generada para atemperar la temperatura y facilitar la transferencia de calor en la zona de combustión y proteger los materiales que conforman la zona de combustión. La oxidación básicamente sustituye el N<sub>2</sub> del aire, inerte en la combustión, por CO<sub>2</sub>, el cual realiza las mismas funciones de regulador de la temperatura de combustión. En este caso, la separación de CO<sub>2</sub> generado no se realiza sobre el propio compuesto sino que se aplica al O<sub>2</sub> previo a la combustión. La principal ventaja de operar en estas condiciones radica en la posibilidad de obtener una corriente de gases compuesta principalmente por CO<sub>2</sub> (90-95%), H<sub>2</sub>O, trazas de gases nobles, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y cenizas. Una simple condensación permitiría disponer de una corriente final de CO<sub>2</sub> al 99% de composición [2], [3], [14].

Existen grandes diferencias entre las condiciones operativas en condiciones de oxidación frente a la combustión con aire: formación de compuestos nitrogenados, temperaturas en el hogar, caudales de gases, desulfuración, operación de quemadores, etc. La principal desventaja recae sobre las enormes cantidades de O<sub>2</sub> de elevada pureza a producir, con la consecuente penalización energética e incremento de costes asociados a la separación del O<sub>2</sub> del aire [3]. Actualmente, la única tecnología disponible comercialmente para cubrir el consumo de O<sub>2</sub> necesario para una central térmica convencional es mediante separación criogénica en plantas ASU.

En el caso de trabajar en oxidación en turbinas de gas, operar con  $\text{CO}_2$  en lugar de aire como fluido de trabajo supone un substancial cambio en la operación, requiriendo un desarrollo tecnológico exhaustivo para adaptar las turbinas de gas existentes a estas nuevas condiciones de operación [3].

En la actualidad no existe ninguna instalación comercializada que opere en condiciones de oxidación ya que es una tecnología que se encuentra en ámbito de investigación y desarrollo, con varias instalaciones de demostración, instituciones y empresas repartidas en todo el mundo: *International Flame Research Foundation* (IFRF; Holanda), *New Energy and Industrial Technology Development Organisation* (NEDO; Japón), *CANMET* (Canadá), *Babcock & Wilcox* (USA), *Air Liquide* (Francia). La oxidación es una tecnología de emisiones próxima a cero, aplicable a instalaciones tanto existentes como nuevas y puede emplearse para cualquier tipo de combustible, a pesar de que los principales desarrollos se han enfocado para carbón y gas natural [2].

La Figura 1.9 muestra un esquema simplificado de una unidad de producción de energía eléctrica a partir de la combustión de carbón operando en condiciones de oxidación:

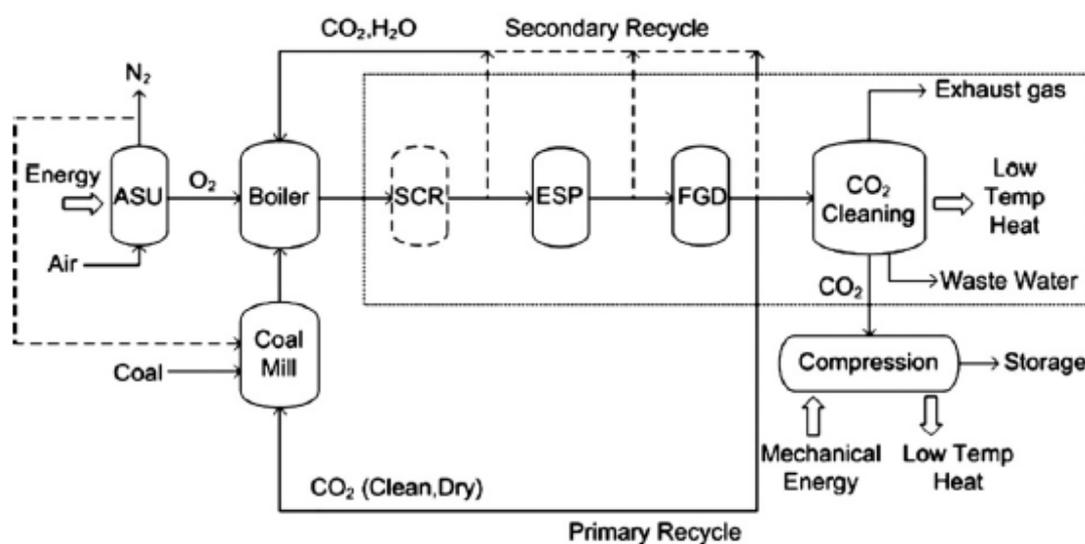


Figura 1.9 Diagrama central térmico de oxidación. Fuente: [15]

Como puede observarse, en la instalación se incluye una planta ASU para la producción del  $O_2$  requerido para la combustión, así como las líneas de recirculación y el tren de limpieza y compresión del gas de salida de la instalación.

La aplicación de la tecnología de oxidación a centrales existentes requiere importantes cambios en la configuración de la instalación: modificaciones en los quemadores y en los materiales y tamaño del hogar, recirculación de gases de combustión, producción de  $O_2$  de elevada pureza, reestructuración operativa de los equipos de limpieza de gases, adaptación de la instalación a las nuevas condiciones en temperatura y composición de los gases producidos, etc. Las penalizaciones energéticas asociadas a esta tecnología pueden ser contrarrestadas con la producción de menores caudales de gases, minimizando costes tanto de impulsión, como de equipos.

A continuación se enumeran las implicaciones de la aplicación de la tecnología de oxidación sobre el proceso y la operación de una central térmica.

### **Compresión y purificación de $CO_2$**

El transporte de  $CO_2$  se realizará mayoritariamente por tuberías en condiciones supercríticas. La presencia de impurezas incrementará la presión crítica, lo que debe tenerse en cuenta desde la seguridad de la operación. La penalización energética asociada a este proceso es muy importante, reduciendo hasta un 5% el rendimiento global de la planta.

Debido a las entradas de aire parásito en distintos puntos de la instalación (desde 1-3% en instalaciones de nuevo desarrollo al 8-16% en instalaciones existentes con *retrofitting* [15]) y a las impurezas contenidas en el  $O_2$  de alta pureza, se hace necesario la eliminación de condensables previo a la compresión y almacenamiento mediante un tren de purificación de  $CO_2$ . Esto conlleva la necesidad de alcanzar una solución de compromiso entre la pureza del  $O_2$  a emplear y el grado de purificación

requerido anterior a la compresión. En algunas referencias se cita un valor del 97,5% de  $O_2$  como valor óptimo de pureza [2]. La purificación de  $CO_2$  en el equipo destinado a ello producirá una corriente de  $CO_2$  lista para su compresión y almacenamiento, una corriente compuesta por los gases no condensables y algo de  $CO_2$ , que será ventada a la atmósfera y una corriente de agua condensada que contendrá especies ácidas y partículas no retenidas en el tren de desempolvado.

Se están llevando a cabo desarrollos de equipos que aúnen tanto la limpieza de gases como la purificación de la corriente a almacenar, eliminando incondensables, Hg,  $SO_x$  y  $NO_x$ . Un posible esquema del proceso de compresión y purificación de  $CO_2$  se muestra en la Figura 1.10:

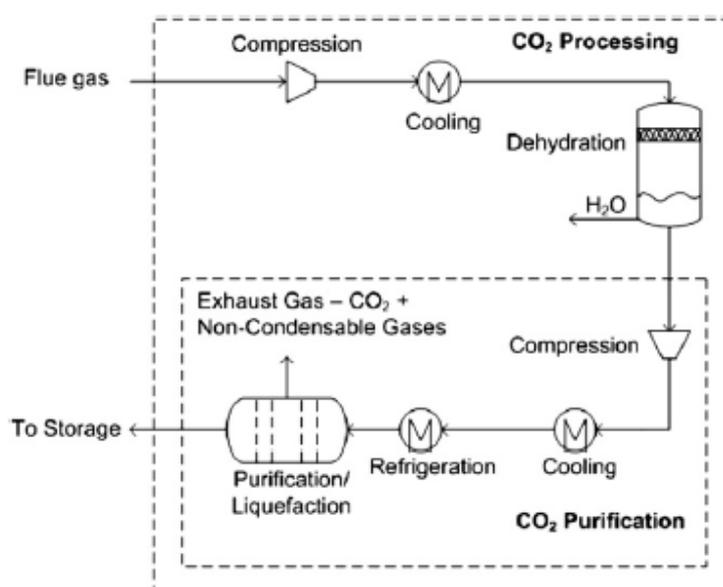


Figura 1.10 Diagrama tren de compresión y purificación central térmica de oxidación. Fuente: [14]

### Separación $O_2$

La separación de  $O_2$  es el proceso con mayor penalización en el rendimiento global de una planta de potencia basada en la tecnología de oxidación. A nivel industrial, existen distintas alternativas comerciales para la producción de  $O_2$  pero solo

la separación criogénica permite suministrar las cantidades requeridas por una planta de potencia, los cuales rondan las 10000 t/día de O<sub>2</sub>, aunque es necesario disponer de tanques de almacenamiento de O<sub>2</sub> para cubrir las posibles variaciones de carga en caldera. La reducción de rendimiento se encuentra comprendido entre un 7-9% [15] de la producción eléctrica de la planta, correspondiendo al 60% del total de penalización asociada a la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>.

El consumo energético de una planta de separación criogénica se encuentra fuertemente influenciada por el grado de pureza de O<sub>2</sub>. Diversos estudios justifican una pureza del 97,5% para minimizar el consumo conjunto de la compresión de CO<sub>2</sub> y la separación de O<sub>2</sub> [15]. En la Figura 1.11 se puede observar como se alcanza un valor mínimo de potencia para ambos procesos entorno al 97,5% de O<sub>2</sub>:

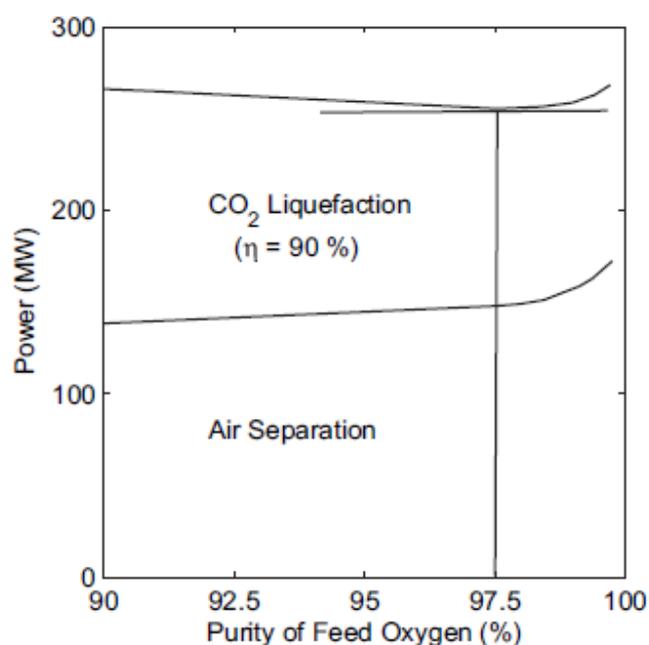


Figura 1.11 Consumos de separación de O<sub>2</sub> y compresión de CO<sub>2</sub>. Fuente: [15]

Las líneas de investigación en este campo abordan tanto posibles actuaciones o modificaciones de proceso en la separación criogénica encaminadas a reducir los consumos energéticos de la planta como desarrollos de tecnologías alternativas, como

pueden ser los sistemas de adsorción (PSA, VPSA, TSA) como membranas de transporte iónico (ITM), que permitan alcanzar los caudales requeridos por las instalaciones de potencia a costes competitivos frente a las tecnologías criogénicas.

### Recirculación de gases de combustión

La combustión de combustibles fósiles empleando  $O_2$  como comburente provoca un aumento en las temperaturas dentro del hogar la caldera, siendo necesario recircular parte de los gases producidos en la combustión para atemperar las temperaturas de los gases. Existen distintas alternativas sobre los puntos donde tomar los gases de combustión a recircular. La Figura 1.12 muestra varias opciones posibles:

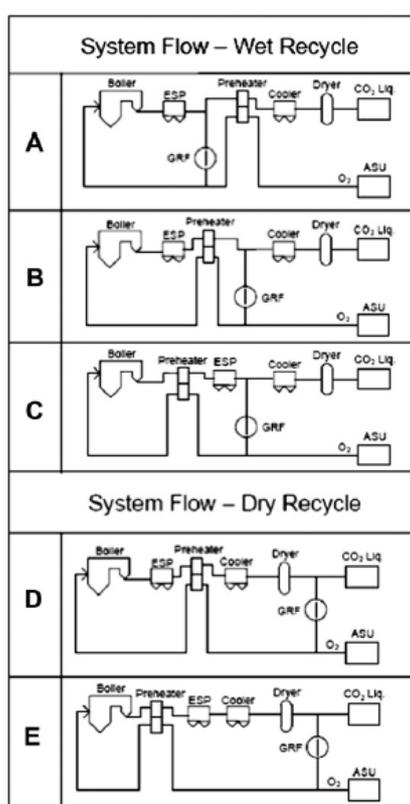


Figura 1.12 Disposiciones posibles recirculación de gases para oxicomcombustión. Fuente: [15]

Son necesarias dos recirculaciones, una corriente primaria de recirculación de gas 'seco' para el transporte del combustible (un 20% del total de comburente a emplear en la combustión) y una corriente secundaria de recirculación de gas 'húmedo'.

La recirculación primaria se toma después de la desulfuración, siendo precalentada por los gases de combustión de distintos modos (Figura 1.12). Se realiza un *by-pass* de gases de combustión a mayor temperatura para asegurar que no se producen condensaciones ácidas de  $\text{SO}_2$  y que el grado de humedad sea muy bajo para producir un adecuado secado del combustible a introducir en caldera [15].

La elección de la posición de la recirculación secundaria es más comprometida. En función de donde se tome, afectará de uno u otro modo a la operatividad de la planta. Recirculaciones antes de la planta de desulfuración producen un aumento de la cantidad de azufre en la caldera, con los posibles problemas asociados a la corrosión de la misma y al excesivo incremento de S en las cenizas volantes producidas, lo cual puede afectar al potencial uso como aditivo en cementos comerciales. Muchos autores proponen distintas alternativas, como se puede observar en la Figura 1.12. La elección dependerá exclusivamente de cuestiones económicas: evaluación de costes de operación y mantenimiento de equipos de impulsión, caldera, electrofiltros,  $\text{DeNO}_x$ ,  $\text{DeSO}_x$ , acumulación excesiva de contaminantes en caldera, características del combustible a emplear, etc.

### **Caldera**

Las modificaciones operaciones introducidas por la operación de oxicomustión frente a la combustión convencional con aire afectan en gran medida al funcionamiento óptimo de las calderas. La sustitución del  $\text{N}_2$  del aire por  $\text{CO}_2$  como moderador de la combustión provoca cambios en la atmósfera que envuelve la combustión, modificando presiones parciales de cada componente y afectando a la combustión en sí. El  $\text{CO}_2$  es un gas participativo, al igual que el  $\text{H}_2\text{O}$ . El aumento de la

concentración de estos gases en el hogar provoca un aumento en la transferencia radiante de la llama para una misma temperatura, afectando de forma directa a la disposición y tamaño de las superficies de transferencia. Además, los caudales requeridos para la oxicomcombustión son inferiores a los necesarios en combustión con aire, dado que se trabaja con una concentración mayor de  $O_2$ . Esto deriva en tamaños inferiores para las calderas que trabajen en oxicomcombustión frente a las calderas de combustión convencional.

Los procesos de devolatilización e ignición del combustible también se ven afectados en menor o mayor medida. Los inquemados se ven reducidos debido al aumento de la presión parcial de  $O_2$  en los gases de combustión.

La eliminación de entradas de  $N_2$  provoca drásticas reducciones en la formación de  $NO_x$  tanto térmico como súbito. Algunos investigadores cifran esta reducción entorno al 80% con respecto a los niveles de  $NO_x$  para combustión convencional [2]. Los mecanismos de formación de  $SO_2$  en las proximidades de la llama son similares que en el caso de combustión convencional, por lo que no es esperada una reducción importante en la formación de dicho contaminante. Las mayores concentraciones de  $SO_2$  y  $H_2O$  en la instalación aumentan el riesgo de condensaciones ácidas y, por lo tanto, de corrosión en partes frías de la instalación. Según distintos autores ([2], [15]), no será posible eliminar los equipos de eliminación de  $NO_x$  ni  $SO_x$  dado que serán necesarios para cumplir con la legislación en los casos de arranques y paradas de la instalación, los cuales se realizarán en modo convencional. Además, existe incertidumbre sobre los requerimientos del  $CO_2$  antes de ser almacenado, pudiendo no ser suficiente con una purificación de  $CO_2$  durante la compresión.

En cuanto a las partículas, la operación en oxicomcombustión provoca un aumento de las fracciones finas, afectando al rendimiento de los precipitadores electrostáticos. Este fenómeno puede ser contrarrestado por el aumento en la concentración de  $SO_3$ , lo cual disminuiría la resistividad de las partículas y facilitaría su precipitación. Los

investigadores apuntan a la necesidad de aumentar los niveles de voltaje para mantener los rendimientos de captura de estos equipos [2].

### ***Líneas de investigación y desarrollo comercial de la tecnología***

Las limitaciones fundamentales de los procesos actualmente en fase de validación se centran, desde una perspectiva global, en la necesidad de reducir las penalizaciones sobre el rendimiento y los costes de inversión. El objetivo debería centrarse en alcanzar una reducción del 50% (hasta 5-6 puntos porcentuales) sobre las cifras actuales. Ello requiere un conjunto de acciones en las diferentes unidades y una optimización de la integración de las mismas. Una central de oxicomcombustión de segunda generación debería incorporar:

- Alternativas para producción O<sub>2</sub>: Desarrollo investigador de tecnologías energéticamente más favorables que la separación criogénica de O<sub>2</sub> que permitan disponer de los caudales requeridos en las plantas de potencia. De todos modos, el desarrollo de la separación criogénica hacia una mayor integración energética y económica del proceso continuará.
- Diseño de caldera optimizado para concentraciones superiores de O<sub>2</sub>. Este reto pasa por realizar la combustión con concentraciones de oxígeno entre el 30 y el 50% v/v lo que conllevaría menores tamaños del hogar y por consiguiente menores costes de capital. La opción es particularmente aplicable a los lechos fluidos circulantes y en menor medida a las calderas de carbón pulverizado.
- Integración térmica avanzada: La transferencia entálpica desde los compresores de la unidad de separación al ciclo de vapor puede realizarse de forma directa (precalentamiento del agua de alimentación) o indirecta (precalentamiento del oxígeno, secado del carbón, calentamiento de corrientes del proceso de oxicomcombustión incluidas recirculaciones).

- Eliminación de contaminantes integrada con purificación de CO<sub>2</sub>: Las unidades de purificación integradas, de confirmarse su viabilidad técnica y económica a escala comercial, supondría sin lugar a dudas un nuevo concepto en la configuración de centrales térmicas de carbón con captura por oxidación que competiría muy favorablemente con la opción postcombustión. La eliminación de los equipos de eliminación de NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> supondría una drástica disminución en los costes tanto de inversión como de operación y *utilities*.

Existe una importante actividad en los últimos años para sentar las bases fundamentales del proceso de oxidación, particularmente de carbón, que permiten disponer de una base sólida para avanzar hacia la aplicabilidad de la tecnología a escala industrial. Actualmente existen plantas de desarrollo tecnológico que rondan los 20-30 MW<sub>t</sub> que son la base de los estudios encargados de dar viabilidad a nivel de demostración, como son la planta de Vattenfall en Alemania que consta de una caldera de carbón pulverizado de 30 MW<sub>t</sub> o la planta de Ciuden en España, que dispone de una caldera de carbón pulverizado de 20 MW<sub>t</sub> y una caldera de lecho fluido circulante de 30 MW<sub>t</sub>.

El proceso de disponibilidad comercial de la tecnología debe venir acompañado de unidades de demostración a escala industrial, tanto de carbón pulverizado como de lecho fluido circulante, en relación con las cuales existen diversas iniciativas en diferente grado de confirmación. Su disponibilidad debería proporcionar información relevante sobre el diseño, operación, rendimiento y costes para uso por parte del sector de generación eléctrica, tecnólogos, investigadores y legisladores.

### **Líneas de desarrollo**

El objetivo del desarrollo tecnológico de la tecnología de oxidación parcial consiste en disminuir las penalizaciones en rendimiento y a los costes de inversión o de *retrofitting*.

Las cuestiones más relevantes desde este punto de vista y el enfoque de las líneas de investigación que están siendo o van a ser llevadas a cabo en los próximos años se indican a continuación:

- Producción  $O_2$ : En el caso de la oxidación parcial, es el proceso que aporta una mayor penalización a la tecnología. Las nuevas líneas de investigación buscan aumentar las prestaciones y optimizar la separación de  $O_2$  vía criogénica. Por otro lado, se están desarrollando procesos de separación basados en adsorción en lechos o membranas que sean capaces de producir  $O_2$  de manera más eficiente. El principal inconveniente radica en los grandes caudales de  $O_2$  necesarios.
- Tecnologías que no empleen aire como comburente: Desarrollo de procesos basados en transportadores sólidos de  $O_2$ , como por ejemplo el proceso 'Chemical Looping'.
- Desarrollo de materiales que permitan aumentar la concentración de  $O_2$  en el comburente y, por lo tanto, disminuir caudales de gases tanto de proceso como de recirculación
- Integración térmica del proceso y aprovechamiento del  $N_2$  separado
- Desarrollo de unidades de purificación integrada que permita prescindir de los equipos de DeNO<sub>x</sub> y DeSO<sub>x</sub>.
- Tratamiento de la corriente de venteo para minimizar emisiones de CO<sub>2</sub>