UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE
MINAS Y ENERGÍA

**Estudio de optimización de los ciclos de
calcinación/ carbonatación para la captura de CO₂
en Centrales Térmicas de Carbón destinadas a la
generación eléctrica**

TESIS DOCTORAL

Luis Quesada Carballo

Ingeniero de Minas.

2019

DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y COMBUSTIBLES
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE
MINAS Y ENERGÍA

**Estudio de optimización de los ciclos de calcinación
carbonatación para la captura de CO₂ en Centrales
Térmicas de Carbón.**

TESIS DOCTORAL

Luis Quesada Carballo

Ingeniero de Minas.

Directores:

Marcelo Fabián Ortega Romero. Doctor Ingeniero Industrial

Jose María Fernández Rodríguez. Doctor en Ciencias Químicas

Tesis incluida en el Programa de Doctorado de Investigación,
Modelización y Análisis del Riesgo en Medio Ambiente (RD 99/2011)

2019

A mis padres.

AGRADECIMIENTOS

Es amplia la lista de personas de las que puedo acordarme cuando escribo los agradecimientos en el documento final de mi Tesis puesto que ha sido muy largo el camino recorrido para llegar aquí y por tanto ha dado tiempo a compartir vivencias con muchas personas mientras realizaba mis trabajos de investigación, va, por tanto, mi recuerdo hacia todas y cada una de esas personas.

Ahora sí, agradecimientos, en primer lugar, a las personas más importantes de mi vida, que nunca me han fallado, en los momentos fáciles y los difíciles, siempre a mi lado animándome y dándome todo su cariño, mis padres. A Luis y Joaquina.

Del mismo modo mis hermanas, todas y cada una de ellas, que siempre se han mostrado muy orgullosas de su hermano y nunca han dejado de animarme a terminar la tesis. También quiero agradecer al resto de mi familia, sobrinas y sobrinos, y amigos, los de verdad, que siempre han confiado en mí. Gracias por supuesto a mi pareja, a Gracia, por su cariño y apoyo.

Gracias como no a José María Fernandez, profesor, tutor, y amigo, que siempre me animó a seguir, que estuvo conmigo a mi lado en todo momento y ha llegado conmigo hasta el final, es mucho lo que he aprendido contigo Jose María.

Gracias también a Marcelo, tutor, compañero y amigo, también he aprendido contigo, gracias por tu apoyo. A María Jesús, que también hizo posible que llegara hasta aquí.

Del mismo modo no quiero olvidarme de otros profesores y amigos que estuvieron presentes en mi aventura doctoral, Enrique Querol, Ángel Alonso, jefe, amigo y compañero, igual que Jorge Pina, también jefe, gran profesional y amigo.

A las personas que participaron en la parte experimental y colaboraron conmigo en la publicación de mi artículo y congresos, María del Rosario Pérez Pérez, David Cantador Fernández y Alvaro Caballero Amores.

A la Universidad de Córdoba por permitirme trabajar y ensayar la parte experimental, y a la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía por enseñarme tanto, hacerme Ingeniero y permitirme doctorarme.

A Endesa, mi empresa por facilitarme la información requerida para mis trabajos y la Calcita de su cantera en Teruel. A todos, muchas gracias.

PREÁMBULO

Este trabajo de Tesis ha sido realizado con la ayuda del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química y del Instituto Universitario de Nanoquímica, ambos de la Universidad de Córdoba, que han puesto a disposición del presente trabajo de Tesis los equipos de laboratorio que han permitido realizar la parte experimental para la mejor evaluación del proceso de captura de CO₂ a partir de la tecnología de ciclos de calcinación/carbonatación, así como también con la ayuda del departamento de Energía y Combustibles de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía de la Universidad Politécnica de Madrid que ha puesto a disposición de este trabajo el software Aspen Plus para la realización de todas las simulaciones que han sido necesarias para evaluar la mejor implantación posible del proceso de captura en una planta Térmica de carbón real de producción de electricidad.

Las muestras del adsorbente CaCO₃ fueron donadas por Endesa y proceden de la cantera propiedad de esta compañía en Andorra (Teruel), de la cual se abastece la desulfuración de los gases de su planta térmica de carbón.

Como resultado de este trabajo se ha llevado a cabo la siguiente publicación científica en revista internacional (Q2):

“Optimum Particle Size of Treated Calcites for CO₂ Capture in a Power Plant.” Luis Quesada Carballo, María del Rosario Perez Perez, David Cantador Fernández, Alvaro Caballero Amores and José María Fernández Rodríguez. *Materials* 2019, 12(8), 1284; doi: 10.3390/ma12081284.

También se han presentado comunicaciones en los siguientes Congresos Nacionales:

“Captura de CO₂ en Centrales Térmicas usando Calcita.” L. Quesada Carballo, M.J. García Martínez, J.M. Fernández Rodríguez. Presentación oral en modalidad de Poster en: V Congreso Científico de investigadores en formación de la Universidad de Córdoba. 2016. Córdoba (España). 30 de noviembre – 1 de diciembre de 2016.

“Mejora en la Captura de CO₂ en Centrales Térmicas”. Luís Quesada Carballo; Rocío Otero Izquierdo; María Jesus García Martínez y José María Fernández Rodríguez.

Presentación oral en: VI Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores Andaluces. 2017. Córdoba (España). 25 - 26 de enero de 2017.

“CO₂ capture in Thermal Power Plants”. Luis Quesada Carballo. Presentación oral en: Symposium: tu tesis en 4 minutos. 2018. Madrid (España). 14 - 16 de marzo de 2018.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1	Introducción.....	1
1.1	Tecnología de captura mediante Ciclos de calcinación/carbonatación con CaCO_3	5
2	Objetivos.....	23
3	Estado del arte.....	25
3.1	Tecnologías de Captura.	25
3.2	Sistemas de Captura en Pre-Combustión	25
3.2.1	Tecnologías existentes.	26
3.2.2	Tecnologías emergentes.....	28
3.2.2.1	Reacción mejorada de adsorción.	28
3.2.2.2	Reactores de membrana para la producción de hidrógeno con captura de CO_2 . ..	29
3.3	Sistemas de Captura en procesos de Oxidación.....	30
3.4	Sistemas de Captura en Post Combustión.....	31
3.4.1	Procesos con absorción química.....	31
3.4.2	Nuevos Procesos de absorción.	32
3.4.3	Procesos de Adsorción.	33
3.4.4	Procesos con Membranas.	34
3.4.5	Adsorbentes sólidos.	35
3.4.6	Procesos de Carbonatación-calcinación (Calcium looping).	36
4	Materiales y Métodos	38
4.1	Parte experimental. Caracterización del adsorbente.....	38
4.1.1	Materiales	38
4.1.2	Métodos.	39
4.1.2.1	Difracción de Rayos X.....	39
4.1.2.2	Distribución de tamaño de partícula	41
4.1.2.3	Análisis Termogravimétrico.....	41
4.1.2.4	Isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno	42
4.1.2.5	Microscopía electrónica	46
4.1.2.6	Estudio de adsorción-desorción de CO_2	46
4.2	Simulación y cuantificación energética	49
5	Resultados y Discusión.....	53
5.1	Resultados parte experimental.....	53
5.1.1	Caracterización de Muestras	53
5.1.2	Estudios de adsorción de CO_2	56
5.2	Resultados Simulación y cuantificación energética	65
5.2.1	Diseño del sistema de captura. Balance de materia	65
5.2.2	Modelización del sistema y balance energético	69
5.2.3	Alternativas para la Calcinación	72
5.2.3.1	Gas Natural en combustión con exceso de aire.....	72
5.2.3.2	Alternativas de uso de Gas Natural para calcinación	73
5.2.3.3	Reconversión del CO a CH_4 . Reacciones de Sabatier.	78
5.2.3.4	Separadores de gases.	82
5.2.4	Evaluación económica	88
5.2.4.1	Evaluación económica alternativa.....	90
6	Conclusiones.	94

7 Bibliografía	100
Anexos	106
Anexo I. Composición de gases de combustión a partir de los datos de Análisis inmediato y elemental de los carbones de Planta Térmica	107
Anexo II. Datos de los modelos simulados.	111
Anexo III. Temperatura alcanzada en la mezcla de gases de combustión y CaO. Ítem 3.	114

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones Principales de Operación (Fuente: Endesa Generación)	50
Tabla 2. Análisis Inmediato en % en peso de los carbones	50
Tabla 3. Análisis Elemental en % en peso de los carbones	50
Tabla 4. Composición de gases de combustión	51
Tabla 5. Composición de Gases de combustión desulfurados	51
Tabla 6. Propiedades Fisicoquímicas de Calcitas Prístinas, calcinadas y rehidratadas.	55
Tabla 7. Carbonatación de diferentes muestras bajo condiciones no isotermales a la misma velocidad de calentamiento (5 °C min ⁻¹).	58
Tabla 8. Balance de masas ciclos de captura.	67
Tabla 9. Balance energético con horno eléctrico.....	71
Tabla 10. Balance energético GN en combustión con exceso de aire.	73
Tabla 11. Balance de flujos generados en la calcinación.	77
Tabla 12. Balance energético. Calcinación con Oxidación Parcial y Reformado de CH ₄	78
Tabla 13. Balance de flujos generados en la calcinación con proceso de metanización.	80
Tabla 14. Balance de flujos generados en la calcinación con doble proceso de metanización.	80
Tabla 15. Balance energético. Calcinación con Oxidación Parcial y Reformado de CH ₄ , con doble metanización.	81
Tabla 16. Parámetros físicos, costes e ingresos de la Implantación simulada en fig. 34.	89
Tabla 17. Parámetros físicos, costes e ingresos de la Implantación simulada en fig. 36.	91
Tabla 18. Evaluación económica sistema de captura de CO ₂ (VAN, TIR y PR) de la Implantación simulada fig. 36.....	92
Tabla 19. Evaluación económica sistema de captura de CO ₂ (VAN, TIR y PR) de la Implantación simulada fig. 36 a 2036.....	93
Tabla 20. Moles de componentes.....	108
Tabla 21. Composición del aire	108
Tabla 22. Composición de Gases de Combustión.	109
Tabla 23. Balance de masas. Gases de combustión.	109
Tabla 24. Caudal de Gases.	110
Tabla 25. Caudal de Gases tratados.	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa de Cluster de diferentes proyectos (a) Mapa de Cluster de Skaggerak/Kattegat, (b) Mapa de Cluster del Proyecto Le Havre (Francia) Fuente: Prachi Singh and Mike Haines. 2014 [5]	3
Figura 2. Esquema de Captura de CO ₂ mediante un proceso de Ciclos de Calcinación-Carbonatación con Calcita (CaCO ₃). Fuente: Elaboración propia.....	7
Figura 3. Esquema de la aplicación de la tecnología de ciclos de calcinación/carbonatación para la captura de CO ₂ en Centrales térmicas de carbón. Fuente: Endesa.....	8
Figura 4. Modelo de caída exponencial que explica la distribución de sólidos en el LFC cuando los sólidos están circulando [32]	10
Figura 5. Etapas de fluidización, a) lecho a mínima fluidización, b) lecho burbujeante, c) lecho turbulento, d) fluidización rápida, e) circulación neumática. [32]	11
Figura 6. Clasificación de las partículas según Geldart por peso y tamaño. [32]	11
Figura 7. Sulfatación alrededor de partículas de CaO no reaccionadas. Fuente: Juan Llamas Borrajo. (UPM)	13
Figura 8. Sulfatación alrededor de partículas de CaO no reaccionadas. Fuente: Juan Llamas Borrajo. (UPM)	13
Figura 9. Sulfatación alrededor de partículas de CaO no reaccionadas. Fuente: Juan Llamas Borrajo. (UPM)	14
Figura 10. Los sistemas de captura de CO ₂ . Fuente: IPCC, 2005 [2]	25
Figura 11. Principio de funcionamiento de un reactor de membrana. Fuente: IPCC, 2005 [2]	29
Figura 12. Proceso General de Absorción Química. Fuente: IPCC, 2005 [2]	32
Figura 13. Esquema de Captura de CO ₂ mediante un proceso de adsorción - regeneración. Fuente: IPCC, 2005 [2]	35
Figura 14. Esquema de Procesos y Nomenclatura de las muestras.	39
Figura 15. Equipo de difracción de rayos X (DRX) Siemens D-5000.	40
Figura 16. Determinación del tamaño de partícula.	41
Figura 17. Equipo de análisis termogravimétrico (ATG-ATD) Setaram Setsys Evolution 16/18.	42
Figura 18.- Clasificación de Isotermas de Adsorción. [82]	43
Figura 19. Tipos de Histéresis [82].....	45
Figura 20. Equipo para la realización de isotermas de N ₂ Autosorb iQ (Quantachrome).....	46
Figura 21. Equipo de microscopia electrónica de transmisión JEOL 2010 TEM	46
Figura 22. Procedimientos para el estudio de adsorción de CO ₂ de diferentes muestras.	48
Figura 23. Horno Tubular.....	48
Figura 24. Experimento alta Presión (23 bares).....	49
Figura 25. Patrones de Difracción de Rayos-X (XRD). (A) Calcitas: A1045, A1M1, y A15; (B) Calcitas Calcinadas: A1045C, A1M1C, y A15C	53
Figura 26. Distribución de tamaño granulométrico de Calcitas: A1045, A1M1, A15 y Calcitas calcinadas: A1045C, A1M1C, y A15C.	54
Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ para Calcitas.....	56
Figura 28. Isotermas de adsorción-desorción de CO ₂ para Calcita, Calcitas calcinadas y Calcitas calcinadas y rehidratadas.....	58
Figura 29. Curvas TG (líneas sólidas) y DTA (líneas punteadas).	60
Figura 30. . TG (línea sólida) y DTA (línea punteada): (izquierda) A15 después de 5 ciclos y de 30 ciclos; (derecha) A1M1 después de 5 ciclos y de 30 ciclos—flujo de CO ₂ de 20mL min ⁻¹ (1 hora)—calcinación aire a 900 °C.	62
Figura 31. Imágenes TEM para Calcitas A15 y A1M1 después de 5 y 30 ciclos de calcinación—flujo de CO ₂ de 20mL min ⁻¹ (1 hora)—calcinación en aire a 900 °C.....	63
Figura 32. Patrones de Difracción de rayos X (XRD) de A1M1C y A1M1CH y A1M1C y A1M1CH calentadas a 550 °C en horno tubular con flujo de CO ₂ de 20 mL min ⁻¹	64
Figura 33. Esquema de implantación del Sistema de Captura de CO ₂ en Central Térmica de Carbón para la producción eléctrica.....	66
Figura 34. Modelo de simulación de implantación proyectada sin considerar el origen de la fuente energética en calcinador.....	72
Figura 35. Simulación de implantación proyectada con calcinador de GN en Oxidación Parcial y Reformado de Metano.	75

Figura 36. Simulación de implantación proyectada con calcinador de GN en Oxidación Parcial y Reformado de Metano, y recuperación de combustible con metanización de H₂. 79

Figura 37. Esquema de implantación de tecnologías de Separadores de gases..... 87

RESUMEN

En esta tesis doctoral se pretende optimizar el uso de la tecnología de ciclos de calcinación-carbonatación con Calcita para la captura de CO_2 en centrales térmicas de carbón. Se han estudiado tres tamaños de partícula diferentes: 0,5 mm, 0,1 mm y 0,045 mm. La calcinación tuvo un efecto mínimo sobre el tamaño de partícula de las muestras más pequeñas A1045 y A1M1 ($<30 \mu\text{m}$). Las isotermas de N_2 y las de adsorción de CO_2 a 0°C mostraron un aumento muy significativo en la superficie de las muestras calcinadas y rehidratadas (A15CH, A1045CH y A1M1CH) respecto a las muestras calcinadas u originales. También, se observa el mismo valor del diámetro medio de poro (3,97 nm) en las muestras de menor tamaño promedio (A045CH y A1M1CH). Los resultados mostraron que la captura de CO_2 para la muestra A1M1, con un tamaño de partícula promedio más pequeño (<30 micras), es la más efectiva. Para la muestra A1M1 calcinada y completamente rehidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), la adsorción química de CO_2 para formar CaCO_3 es prácticamente total en las condiciones experimentales (550°C y flujo de CO_2 de 20 ml/min). La carbonatación con CaO al mismo tiempo que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se descompuso en CaO (481°C) y agua, resultó ser muy efectiva. El aumento de peso fue de 34.11%, muy cercano a la capacidad teórica de 35.11% y la capacidad de adsorción fue de 577.00 mg/g cerca del máximo teórico de 593.95 mg/g. El experimento se repitió 10 veces con la misma muestra A1M1 calcinada y rehidratada. No se observó una pérdida apreciable de la capacidad de adsorción, lo que demuestra que la sinterización es prácticamente insignificante. Con estos resultados se definió un diseño de implantación basado en ciclos de adsorción/desorción con calcita en una instalación térmica de carbón tipo. El diseño usó la granulometría de la muestra más efectiva e incorpora la hidratación previa al proceso de carbonatación. La carbonatación se produce por la elevación de la temperatura de 320°C a 550°C . Se realizaron tres simulaciones en el software ASPEN PLUS incorporando distintas opciones de calcinación buscando el menor consumo energético posible. La opción más eficiente es la que incorpora un reactor de oxidación parcial y reformado de CH_4 . Su eficiencia fue mejorada incorporando dos reactores más, uno de metanización produciendo CH_4 (reduciendo el consumo de combustible) y otro de desplazamiento agua-gas que produce H_2 y CO_2 .

ABSTRACT

This work aims to optimize the use of the technology of cycles of calcination/carbonation with calcite for to capture CO₂ in coal power stations.

Three different particle sizes 0.5 mm, 0.1 mm and 0.045 mm have been studied. The calcination had a minimal effect on the particle size of the smaller samples A1045 and A1M1 (<30 µm). The N₂ isotherms and the CO₂ adsorption isotherms at 0°C showed a very significant increase in the surface of the calcined and rehydrated samples (A15CH, A1045CH and A1M1CH) with respect to the calcined or original samples. Also, in the samples of smaller average size (A045CH and A1M1CH), the same value of average pore diameter (3.97 nm) was observed. The results obtained showed that the capture of CO₂ for the sample A1M1, with a smaller average particle size (<30 microns), was the most effective. For the sample A1M1 calcined and completely rehydrated (Ca(OH)₂), the chemical adsorption of CO₂ to form CaCO₃ was practically total, in the experimental conditions (550 °C and CO₂ flow of 20 mL/min). At the same time that Ca(OH)₂ was decomposed to CaO (481 °C), solid-gas carbonation turned out to be very effective. The weight increase was 34.11 %, very close to the theoretical capacity of 35.11 % and the adsorption capacity was 577.00 mg/g close to the theoretical maximum of 593.95 mg/g. The experiment was repeated 10 times with the same sample A1M1 calcined and rehydrated. No appreciable loss of adsorption capacity was observed, which shows that sintering is practically negligible. With these results was defined a design adequate of implantation of a system of CO₂ capture based in cycles of desorption / adsorption with Calcite in a coal thermal power plant typical. The design use the granulometric sample more effective and incorporates prior hydration to the carbonation process. The carbonation is produced by elevation of temperature from 320 °C to 550 °C. Three simulations in the software Aspen Plus introducing different options of calcination for the lowest energetic consumption were made. The more efficient process is to use a reactor of partial oxidation and reforming of methane. Their performance has enhanced incorporating two other reactors, the one for the methanization reactions producing CH₄ (reducing the consumption of fuel) and other for to water-gas shift reactions which will use CO and H₂O coming from of last reactor for to produce H₂ and CO₂.

1 Introducción

El Cambio climático es una realidad ya reconocida internacionalmente y supone el reto más importante de este siglo para la humanidad. Desde el Protocolo de Kioto celebrado en el año 1990, las diversas Conferencias de las Partes de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático (COP) han ido alcanzando mayores compromisos, pero ha sido en la COP21 celebrada en París en el año 2015 cuando se firmó el primer acuerdo vinculante mundial sobre el clima. Este acuerdo promueve la adopción de una senda de reducción de emisiones de Gases de Efecto Invernadero para conseguir la neutralidad de carbono a partir del año 2050 y limitar el aumento de la temperatura por debajo de 2º C respecto de los niveles preindustriales y con la aspiración de no superar 1,5 º C en el año 2100 [1]

Muy por encima del 55% de las emisiones totales de Gases de Efecto Invernadero del mundo corresponden al CO₂, siendo responsables los procesos industriales de combustión de combustibles fósiles [2]. De estas emisiones, la combustión del carbón para la producción de electricidad representa el 40%. [3]

El importante peso que representan las emisiones de CO₂ generadas en las centrales térmicas de carbón para la producción de electricidad en las emisiones mundiales y la relevancia que tendría la disponibilidad de la potencia eléctrica firme de estas centrales para cubrir la actual intermitencia de las fuentes de generación renovable hace que las tecnologías de captura, transporte y almacenamiento de carbono y/o uso posterior del CO₂ se planteen como una solución tecnológica trascendente para la transición energética a fuentes de generación 100% renovables.

Además, la utilización conjunta de estas tecnologías con una mayor electrificación de la demanda final de energía aseguraría un consumo energético total de la energía generada en las centrales térmicas de carbón libre de emisiones de CO₂, lo que facilitaría mucho cumplir con los compromisos adquiridos en la COP21 [1].

Por otra parte, la Unión Europea tiene como objetivo reducir los niveles de emisiones en 2050 en un 80-95% respecto de los existentes en 1990 [4]. El cumplimiento de este objetivo obliga a una transición energética ambiciosa, más

aun teniendo en cuenta que las fuentes de generación eléctrica renovables no son gestionables actualmente, generan durante el día y dependiendo de la intensidad de la incidencia solar o la velocidad del viento, y la tecnología eléctrica actual está aún lejos del almacenamiento energético eficiente y suficiente como para cubrir los umbrales de demanda energética existentes en la actualidad.

Por tanto, también a nivel comunitario, y por ende para la aportación de España al compromiso de reducción de emisiones europeo, la posibilidad de hacer una efectiva captura de CO₂ en las centrales térmicas de carbón para la producción de electricidad y su posterior uso o almacenamiento geológico permitirá también cumplir con estos ambiciosos objetivos.

Por todos estos motivos, las tecnologías de captura de CO₂ merecen ser investigadas para así poder conocer hasta qué punto podrán ser de aplicación en una central de generación térmica para la producción de electricidad.

Las tecnologías de captura, transporte, almacenamiento geológico de CO₂ (Captura de Carbono y Almacenamiento CCA, CCS en sus siglas en inglés) y/o utilización consisten en la captura insitu del CO₂ generado en la combustión de combustibles fósiles en las Centrales Térmicas de producción de energía y otros procesos industriales (Cementeras, Refinerías, Acerías, Cerámicas,...), para luego comprimirlo y transportarlo por distintos medios (tuberías o barcos) hasta un lugar adecuado para su confinamiento geológico o bien para dar un uso al CO₂ capturado, constituyendo las denominadas tecnologías de Captura de Carbono y Utilización (CCU).

Las primeras soluciones de las tecnologías CCA para la captura de CO₂, implicaban la necesidad de vincular de forma inseparable la captura con el transporte y el almacenamiento geológico, pero las últimas investigaciones se han dirigido hacia la generación de una red (Cluster) de transporte y almacenamiento geológico de CO₂. Esta red uniría distintos puntos geográficos de almacenamiento geológico con capacidad suficiente, y permitiría desacoplar la captura de CO₂ del transporte y almacenamiento geológico. El transporte podrá hacerse con tuberías hasta los lugares de almacenamiento debidamente conectados en las zonas de interior, y desde la costa con barcos:

Figura 1. Mapa de Cluster de diferentes proyectos (a) Mapa de Cluster de Skagerrak/Kattegat, (b) Mapa de Cluster del Proyecto Le Havre (Francia) Fuente: Prachi Singh and Mike Haines. 2014 [5]

Para que esto sea posible hará falta la creación de un modelo de mercado que habilite un precio para el transporte y almacenamiento de CO₂. [6,7]

Bui et al. (2018) [8] revisaron el estado actual de la captura, el transporte, la utilización y el almacenamiento de CO₂ desde una perspectiva de múltiples escalas, pasando de las escalas globales a las moleculares. En este trabajo Bui et al. (2018) [8], además, contextualizan las tecnologías CCS en modelos de evaluación integrados (IAM). De cara a cumplir con los compromisos de la COP21 de limitar el calentamiento a menos de 2 ° C, adicionalmente tanto Bui et al (2018) como S. Fuss et al. (2014) [9] consideran claves las tecnologías de emisiones negativas (NET) consistentes en combinar CCS con Bioenergía baja en carbono o sin carbono (BECCS). Bui et al. (2018) [8] además, destacaron en su trabajo la importancia de los NETS para compensar las emisiones de áreas difíciles de alcanzar, como el transporte marítimo o la aviación. Los escenarios del IPCC para cumplir con dicho compromiso están caracterizados por tasas de captura promedio de 10 GtCO₂ por año en 2050, 25 GtCO₂ por año en 2100 y almacenamiento acumulativo de 800–3000 GtCO₂ para 2200 [8]. BECCS tiene el doble beneficio de mitigar las emisiones y generar energía, lo que lo hace atractivo desde la perspectiva de optimización de costos de un IAM. [8]

Respecto de la escala comercial de las tecnologías CCS, el despliegue ha sido bajo, con 37 grandes proyectos a gran escala de los cuales sólo 17 están en operación,

estando localizados la mayoría de los proyectos de gran escala comercial en Estados Unidos[8,10]. Además, los proyectos en los Estados Unidos tienen la mayor capacidad de captura de CO₂ en comparación con los proyectos en el resto del mundo: Century Plant capta 8.4 MtCO₂ por año, mientras que la instalación de procesamiento de gas de Shute Creek captura 7 MtCO₂ por año [8,10].

En Europa, el Reino Unido ha adoptado los objetivos 20-20-20 propuestos por la Comisión Europea [8,10], lo que implica que aproximadamente el 30% de la electricidad provenga de fuentes renovables para el año 2020 con el objetivo general del 15% de energía primaria procedente de fuentes renovables, sin embargo, excluye nuclear y CCS [8]. Se ha propuesto que el Reino Unido podría generar una proporción muy alta (si no toda) de su energía de fuentes de energía renovables intermitentes (IRES). Para Bui et al. (2018) [8] y C. F. Heuberger et al. (2016) [11], estas fuentes no desplazan la capacidad firme de forma individualizada, ni proporcionan servicios auxiliares como la inercia, la frecuencia de respuesta o la capacidad de reserva. Además, su producción intermitente exige más de estos servicios auxiliares de la red que las plantas convencionales.

Respecto de las tecnologías de utilización, Baena-Moreno et al. (2015) [12] presentaron una lista de tecnologías de Captura de Carbono y Utilización (CCU) desde I+D a escala laboratorio hasta usos de CO₂ establecidos comercialmente, tales como materias primas para la fabricación de combustibles, carbonatos, polímeros, y productos químicos, o como agentes de recuperación en técnicas tales como la recuperación mejorada de Petróleo (EOR). Estas tecnologías no sólo buscan reducir el volumen de emisiones de CO₂ a la atmósfera, sino también obtener un beneficio a través del uso del CO₂ en diferentes tipos de procesos industriales reemplazando materias primas convencionales y reduciendo el consumo de combustibles fósiles. [12]

Otra forma de CCU sería la mitigación biológica del carbono (BCM, por sus siglas en inglés) que consiste en un secuestro de carbono indirecto que implica la absorción de CO₂ por parte de los organismos vivos. Es el secuestro de carbono natural practicado por los organismos fotosintéticos, para convertir el CO₂ en carbono orgánico utilizando energía solar y produciendo una cantidad significativa de biomasa. Por lo tanto, BCM es una forma ambiental de secuestrar CO₂ mientras

produce biocombustibles y subproductos valiosos. [13] Las microalgas constituyen un agente prometedor para el secuestro de carbono. La atención hacia la ruta del CO_2 al alga se debe principalmente a la alta eficiencia fotosintética de las microalgas en la bioconversión del CO_2 , la alta productividad de la biomasa y la producción valiosa de combustibles y productos no combustibles [13,14].

El principio de la producción de biocombustibles a base de microalgas [13] es similar al observado con las plantas terrestres que utilizan la fotosíntesis y que fijan biológicamente el CO_2 para el crecimiento y, posteriormente, sirven como materia prima para la producción de biocombustibles.

1.1 Tecnología de captura mediante Ciclos de calcinación/carbonatación con CaCO_3

La captura es la primera etapa del conjunto de tecnologías CCA y CCU antes comentadas para evitar emisiones de grandes cantidades de CO_2 a la atmósfera. Por tanto, tiene sentido que se realice en los grandes focos de emisión de CO_2 donde el objetivo es obtener una corriente concentrada de grandes cantidades de CO_2 para su posterior comprensión, transporte y almacenamiento. Para los focos de emisión difusos (transporte, residencial, etc.) será más efectivo el uso de combustibles renovables, mejoras de eficiencia final, o el uso de vectores energéticos con posibilidad de mínimas emisiones de CO_2 en su ciclo de vida como los biocombustibles, el H_2 o la electricidad [15].

De acuerdo con la clasificación del informe del Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC) publicado en el año 2005 [2], los sistemas de captura de CO_2 actuales en síntesis consisten en:

- **Post-combustión.** Separación del CO_2 que se encuentra diluido en la corriente de gases procedentes de la combustión con aire de un combustible fósil, o cualquier otro basado en Carbono. Es la base actual de la gran mayoría de las infraestructuras energéticas mundiales (Centrales térmicas, cementeras, refinerías, cerámicas, etc.)
- **Pre-combustión.** El combustible es transformado en una mezcla gaseosa de H_2 y CO_2 .

- **Oxicombustión.** Consiste en la combustión del combustible en presencia de Oxígeno puro en lugar de aire, lo que incrementa la concentración de CO₂ y facilita su separación final.

Son muchos los sistemas de captura propuestos por el IPCC [2], y de ellos, la tecnología de Post combustión más madura y ampliamente utilizada es la absorción química con Monoetanolamina (MEA), pero sin embargo, su aplicación genera también impactos ambientales importantes (muy altos potenciales de acidificación y eutrofización, alto potencial de ecotoxicidad de agua dulce y marina, potencial de creación de Ozono fotoquímico y también elevado potencial de calentamiento global entre otros) [16]. Una de las soluciones propuestas sería la búsqueda de adsorbentes más sostenibles para el medio ambiente [16].

La tecnología de captura a través de ciclos de calcinación-carbonatación consiste en la generación del adsorbente sólido (CaO) procedente de la calcinación o descarbonatación del elemento mineral carbonatado, en este caso Calcita (CaCO₃), según la reacción (1) y que requerirá 900 °C , para luego provocar la reacción del CaO con el gas CO₂ incluido en los gases de combustión y generar otra vez CaCO₃ como producto de reacción. El CaCO₃ formado es descompuesto nuevamente a CaO y CO₂ mediante aporte energético (179 kJ/mol) reiniciando, nuevamente el ciclo de captura con el CaO formado y separando el CO₂ obtenido en esta descomposición para su posterior transporte, secuestro o utilización. Los ciclos deberán repetirse tantas veces como sea necesario para conseguir la total separación del gas CO₂. En la figura 2 se esquematiza el proceso de captura de CO₂ a partir de ciclos de calcinación-carbonatación con Calcita (CaCO₃).

Figura 2. Esquema de Captura de CO₂ mediante un proceso de Ciclos de Calcinación-Carbonatación con Calcita (CaCO₃). Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, Bui et al. (2018) [8] destacan tres aspectos de la captura en Post combustión de los ciclos de calcinación/carbonatación con calcita en comparación con otras tecnologías:

1. Que el carbonatador/calcinador puede servir como fuente de calor para que un ciclo de vapor produzca energía adicional.
2. Que el absorbente utilizado, la calcita, está disponible en cantidades industriales y es un producto químico no peligroso.
3. Que existe la posibilidad de usar adsorbentes gastados en procesos industriales como la fabricación de cemento, con la consiguiente descarbonización parcial de esta industria o incluso puede lograr emisiones cercanas a cero al incorporar esta tecnología en su proceso de fabricación.

La tecnología Calcium looping (CaL) (ciclos carbonatación/calcinación) también ha avanzado a escala piloto existiendo dos grandes proyectos de demostración, uno en la Universidad de Darmstadt, Alemania [17], y otro en La Pereda (Asturias), España [18].

El presente trabajo trata exclusivamente de la fase de captura, dejando abierta cualquiera de las siguientes posibilidades de acción con el CO₂ capturado, desde su transporte y almacenamiento geológico, al que ya no tiene que vincularse de manera inseparable, ya que puede ser parte de una red de transporte hacia diferentes posibilidades de confinamiento o puede usarse con buen desempeño en cualquiera de las posibles alternativas descritas por Baena-Moreno et al. (2015) [12].

En la presente Tesis Doctoral se llevará a cabo una primera parte experimental a partir de distintas fracciones granulométricas de muestra de calcita con el objetivo de caracterizarla y conocer su comportamiento en las mismas condiciones en las que se encontraría si se usa como adsorbente en un sistema de ciclos de calcinación-carbonatación para la captura de CO₂ de Plantas térmicas de carbón para la generación de electricidad. Los resultados de esta parte experimental se contrastarán con los obtenidos por otros autores [19–27] y se sacarán conclusiones.

Esta primera parte constituye la base de la segunda fase de esta Tesis relativa a la implantación del sistema de calcinación-carbonatación en una Planta térmica de carbón tipo para la producción de electricidad de las existentes actualmente. Muchos son también los autores que han estudiado la implantación de esta tecnología de captura en plantas térmicas existentes [17–20,28–31].

En la figura 3 se representa el esquema habitual de captura de CO₂ mediante ciclos de calcinación carbonatación en centrales térmicas de carbón. La carbonatación y calcinación se hace usando Lechos Fluidos circulantes (LFC). [19,20,22]

Figura 3. Esquema de la aplicación de la tecnología de ciclos de calcinación/carbonatación para la captura de CO₂ en Centrales térmicas de carbón. Fuente: Endesa.

El LFC calcinador se alimenta con Calcita, carbón u otro combustible como Gas Natural y oxígeno y produce en su interior la combustión del combustible usando oxígeno (procedente de una Unidad de Separación de Aire). Los productos de la

combustión son CaO , cenizas, y una corriente muy concentrada de CO_2 . En estos productos el CO_2 es separado de la carga sólida con un ciclón adecuado y es enfriado aprovechando el calor a través de un intercambiador, para finalmente ser comprimido y transportado. El CaO separado es introducido en el LFC Carbonatador, en este caso las cenizas procedentes de la combustión del carbón también pasarán. En el carbonatador se produce la mezcla del CaO sólido con los gases de combustión procedente de la central térmica. Una vez capturado el CO_2 , el CaCO_3 formado es separado de los gases ya limpios con un nuevo ciclón, devolviendo el CaCO_3 de nuevo al Calcinador e iniciando un nuevo ciclo. En este sistema se incluye habitualmente una purga dado que resulta necesario reponer el adsorbente después de una serie de ciclos debido al rendimiento del sistema. En esta purga sale también CaO no reaccionado.

Los Lechos Fluidos Circulantes (LFC, CFB con sus siglas en inglés) son los reactores más adecuados porque tienen la ventaja de permitir una buena transferencia de materia (aseguran la difusión del gas en la superficie del sólido) y permiten también el transporte de la mezcla de sólidos y gases empujados por la propia corriente gaseosa.[32]. Consisten en unos recipientes de contención en los que se produce un flujo continuo de partículas sólidas arrastradas por aire u otra mezcla gaseosa hasta conseguir la fluidización de la mezcla, es decir que su comportamiento sea similar al de un líquido. [32] Para que ello ocurra es necesario que la mezcla alcance una determinada velocidad denominada velocidad de mínima fluidización establecida por la expresión de Ergun [32]. Los sólidos serán suspendidos cuando la caída de presión excede del peso de los sólidos. Esto ocurre cuando la velocidad del gas excede la velocidad de mínima fluidización. Una vez se alcanza esta velocidad, coexisten en el recipiente dos zonas, una zona densa con mayor volumen de partículas, y una zona menos densa con mayor contenido de gas (fig. 4).

A partir de la velocidad de mínima fluidización, según aumenta la velocidad del gas el lecho evoluciona a distintas etapas. En primer lugar, se forma un lecho fluidizado, a continuación, con una mayor velocidad del gas se genera un lecho burbujeante, en el que se forman grupos de sólidos separados por burbujas de gas. Si la velocidad del gas continúa aumentando aparece el régimen turbulento y a

continuación lo que se denomina fluidización rápida, en este momento empiezan a circular partículas. (LFC) La siguiente fase es el transporte neumático. (fig. 5)[32]

Figura 4. Modelo de caída exponencial que explica la distribución de sólidos en el LFC cuando los sólidos están circulando [32]

En estos lechos el tamaño normal de las partículas es muy fino, si bien también las densidades de sólido y gas juegan un papel fundamental en la fluidización. Para que las partículas finas sean fácilmente fluidizables deben encontrarse en la región “A” de la clasificación realizada por Geldart por peso y tamaño y que se incluye como figura 6.

De acuerdo con lo indicado con Kunii and Levenspiel. (1997) [32], en los Lechos Fluidos Circulantes, la fracción de partículas sólidas del volumen total de la mezcla sólido-gas disminuye con la altura del lecho desde la región densa hasta un valor límite de concentración de sólidos f^* , (para altura de lecho muy alta), siendo este límite mayor en los lechos habituales más cortos f_{ex} , a partir del cual se produce el transporte neumático, (figura 4).

En la región densa del recipiente de contención, la fracción sólida (f_d) está [32]:

- Lecho burbujeante: $f_d = 0,4 - 0,6$
- Lecho turbulento: $f_d = 0,2 - 0,4$
- Lecho de fluidización rápida: $f_d = 0,06 - 0,2$
- Transporte neumático: $f_d = 0,01 - 0,06$

Figura 5. Etapas de fluidización, a) lecho a mínima fluidización, b) lecho burbujeante, c) lecho turbulento, d) fluidización rápida, e) circulación neumática. [32]

Figura 6. Clasificación de las partículas según Geldart por peso y tamaño. [32]

En un central Térmica de Carbón, el CO_2 está normalmente acompañado en la corriente de gas producida por la combustión del carbón, por los gases SO_2 , NO_x y O_2 . Aprovechar la reacción de carbonatación de CaO a CaCO_3 como posible proceso de separación reversible de CO_2 es adecuado, aunque el CaO también reaccionará con SO_2 para formar CaSO_4 [2]. La calcinación, para regenerar el adsorbente, tiene lugar a altas temperaturas, entre los 900 y los 950 ° C, por otra parte, en la carbonatación, un flujo de gas CO_2 está en contacto con el CaO , a temperaturas superiores a los 600 ° C, hasta formar CaCO_3 [33]. La capacidad máxima de

carbonatación del CaO disminuye con el número de ciclos de carbonatación/calcinación hasta el 20% cuando se usa para la adsorción tamaños de partícula superiores a 100 μm [24,25,34].

Las reacciones de CaO con SO_2 realmente suponen un problema en los ciclos de calcinación/carbonatación ya que el CaSO_4 no se descompone a la temperatura de calcinación [19], por tanto, la separación de CaSO_4 solo es posible a través de una purga con la consiguiente pérdida de adsorbente [19]. Esto implica una acumulación de CaSO_4 en los ciclos, lo que reduce la eficiencia de la carbonatación [21].

No obstante, muchos autores entienden como ventajoso usar los ciclos de calcinación/carbonatación para capturar también el SO_2 contenido en los gases [18–20,25,33,34], sin embargo, tal y como se comenta más arriba esto supone la pérdida de adsorbente en la purga con la consiguiente necesidad de introducir más adsorbente del necesario. Romeo et al. (2008) [20] usaron una relación molar CaO/ CO_2 de 5 para conseguir una eficiencia del 85% y una desulfuración completa, como consecuencia la carga de sólidos circulante fue de 920 kg/s, (3.312 t/h) compuesta por CaO, CaSO_4 y cenizas de carbón.

La disposición de más cantidad de adsorbente CaO de la necesaria supone que mucho CaO no reaccionado con los gases de combustión vuelva a la fase de calcinación, exponiéndose a altas temperaturas y provocando su sinterización [21]. Este efecto es una de las causas la pérdida de capacidad del adsorbente [24,25], al que se suma la pérdida debida a la presencia de SO_2 .

Ocurre un efecto muy significativo además con el CaO que limita definitivamente el uso en la desulfuración y carbonatación conjunta, y es que el CaSO_4 cristaliza alrededor de partículas de CaO no reaccionado impidiendo definitivamente su reacción con CO_2 puesto que el CaSO_4 no se descompone a la temperatura de los ciclos [35]. Las fotografías de Microscopía electrónica (figuras 7, 8 y 9) dejan clara evidencia de este efecto.

Figura 7. Sulfatación alrededor de partículas de CaO no reaccionadas. Fuente: Juan Llamas Borrajo. (UPM)

Figura 8. Sulfatación alrededor de partículas de CaO no reaccionadas. Fuente: Juan Llamas Borrajo. (UPM)

Figura 9. Sulfatación alrededor de partículas de CaO no reaccionadas. Fuente: Juan Llamas Borrajo. (UPM)

En consecuencia, el SO_2 debe eliminarse de la corriente de gas antes de su incorporación en los ciclos de calcinación/carbonatación. Esto no es un problema puesto que es una práctica habitual en las centrales eléctricas de carbón, debido a que por Reglamento (DEI, 2010) [36], tienen que incorporar un sistema de desulfuración.

De acuerdo con Li et al. (2000) [37] las reacciones de carbonatación se producen a altas temperaturas en forma de rápidas conversiones. Existe una mayor reactividad del CaO con CO_2 , en corto espacio de tiempo, con respecto al SO_2 , para el que se requiere un mayor tiempo de permanencia [21]. Con lo que el tiempo de calcinación/carbonatación debe ser tan corto como sea posible para reducir al mínimo el efecto de la sulfatación.

En lo que respecta al efecto de la temperatura en las reacciones de sulfatación con CaO, según Marsh and Ulrichson (1985)[38] la sulfatación a CaSO_4 se produce a muy altas temperaturas. Luo et al. (2014)[21] ensayaron la sulfatación y carbonatación a altas temperaturas (880 °C) donde el único producto de reacción para la sulfatación es CaSO_4 . Además, de acuerdo con ellos, por debajo de 640 °C no se forma CaSO_4 .

Por otra parte, la velocidad de la reacción de sulfatación también depende de la concentración de SO_2 , llegando a no producirse la sulfatación con concentraciones de SO_2 en la mezcla gaseosa menores de 0,25% en volumen. [37]

En definitiva, si la concentración de SO_2 es muy baja, el tiempo de residencia es corto y la temperatura permanece por debajo de 640 °C, la reacción de carbonatación tendrá lugar y la reacción de sulfatación será poco probable [37,38].

Las altas eficiencias de los actuales tratamientos de desulfuración en las Centrales Térmicas de carbón dejan los gases de combustión en condiciones adecuadas para su introducción en sistemas de calcinación/carbonatación sin que exista la probabilidad de que se formen sulfatos, más aún cuando las temperaturas de carbonatación no superan los 640 °C [19,33].

Por otra parte, diversos estudios sobre reversibilidad muestran que la carbonatación dista mucho de ser reversible [12,13]. Después de una reacción inicial muy rápida y químicamente controlada, hay una segunda fase mucho más lenta controlada por la difusión en capas de CaCO_3 [39–41]. Varios documentos [21–23,26,39] muestran una disminución en el máximo de carbonatación del adsorbente CaO con el número de ciclos y esto se ha relacionado con la sinterización dentro del material.

Varios autores [42–45] han demostrado que la formación de una capa densa y no porosa de minerales carbonatados tiene lugar alrededor de las partículas de reactivo, por lo que no se puede lograr una eficiencia total de carbonatación, excepto en casos de alta humedad relativa y partículas de tamaño pequeño (escala nanométrica). Esta capa protectora provoca una disminución de la porosidad cuando los materiales están parcialmente carbonatados [44–46]. Esto está de acuerdo con los malos resultados obtenidos por Escosa et al. (2005) [19] con respecto a la reacción entre CaO y CO_2 que requiere la introducción de mucho más CaO del que es necesario estequiométricamente.

La carbonatación se puede mejorar bajo la acción del agua a temperatura moderada y baja presión de CO_2 [47]. La hidratación del CaO con vapor de agua se usa normalmente para reactivar su eficiencia como adsorbente [30,48]. En este sentido, Maretic, et al. (2011) [27], indicaron que la carbonatación fue mucho

mayor cuando el Ca(OH)_2 es directamente carbonatado a altas temperaturas en comparación con la carbonatación del CaO . La reacción de carbonatación de las nanopartículas [48] que tiene lugar es:

El agua molecular producida en la reacción no es estable en la interfaz hidróxido-carbonato [48]. Este supuesto solo es válido para partículas pequeñas de Ca(OH)_2 ($<30\mu\text{m}$) [49]. En consecuencia, los resultados muestran que la expulsión simultánea del agua molecular, producida durante la carbonatación de Ca(OH)_2 , podría mejorar significativamente la transferencia de CO_2 de la fase gaseosa a la superficie del Ca(OH)_2 sin reaccionar. Si el CaO reacciona con el CO_2 en el mismo momento de la descomposición del Ca(OH)_2 , con un tamaño de partícula inferior a $30\mu\text{m}$, la adsorción es máxima [48].

William et al (2012). [28] indican que la hidratación aumenta la reactividad del adsorbente con la consiguiente disminución de la carga sólida circulante pasando de necesitar ratios molares Ca/CO_2 de entre 4 y 8 usando CaCO_3 para eliminar un 80% del CO_2 a ratios molares de 1,6 usando Ca(OH)_2 con la eliminación de todo el CO_2 .

Para desarrollar buenos adsorbentes de CO_2 a alta temperatura, es necesario investigar varios aspectos: (1) comprender el mecanismo de la adsorción de CO_2 en diferentes tipos de adsorbentes, (2) encontrar el mejor adsorbente para modificar el reactivo químico y mejorar la capacidad de adsorción, (3) estudiar la cinética de adsorción y desorción del CO_2 en el adsorbente y (4) la elección de las condiciones óptimas para la industria [50].

En todas las implantaciones diseñadas en la literatura se pretende la desulfuración de los gases de combustión y la carbonatación a la vez usando los mismos ciclos de calcinación-carbonatación lo que termina repercutiendo negativamente en la eficiencia de captura y por tanto en la carga de sólidos circulante que resulta excesiva [19,20,28].

Otra de las características comunes en los diseños de implantación de los ciclos de calcinación-carbonatación a centrales térmicas es el uso de carbón como combustible en el reactor calcinador para el aporte energético necesario en la

descomposición del CaCO_3 , con la consiguiente incorporación de los productos de combustión a los ciclos de captura. Esta técnica añade CaSO_4 y las cenizas resultantes de la combustión del calcinador a los ciclos y el SO_2 no sulfatado a la corriente de gas CO_2 capturado. Todo esto aumenta la carga sólida circulante y repercute negativamente en la eficiencia del proceso, aumenta la inversión necesaria por un mayor dimensionado de los equipos y eleva el consumo energético en el transporte de toda la carga sólidos/gases. [20,28]

William W. et al. (2012) [28] evalúan entre sus alternativas, el aporte de calor indirecto al calcinador con los propios gases de combustión de la caldera, sin embargo, esto es poco probable ya que la temperatura de salida de estos gases de la caldera se encuentra en el entorno de 400°C de temperatura antes de pasar por los calentadores de aire primario y secundario donde reduce su temperatura hasta 180°C [19]. La descomposición de la calcita necesita alcanzar 900°C de temperatura [19,20].

Si a la gran cantidad de gases que se generan normalmente en la combustión de carbón de las plantas térmicas, se añade una excesiva carga de sólidos (cenizas, CaSO_4 , y CaO no reaccionado) resulta mucho más difícil acometer la captura de todo el CO_2 , de ahí que Escosa et al [19] asuman sólo la captura en un 20% de los gases.

Por otra parte, quizás la mayor limitación del sistema sea la elevada energía necesaria, debido fundamentalmente a la calcinación. [19,20] Además de la energía necesaria para la descomposición de la Calcita, también es necesario previamente que toda la carga de calcita eleve su temperatura hasta 900°C . [51]

El CaCO_3 se descompone a 900°C según la reacción (1):

De acuerdo con Lin et al. (2011) [51] la entalpía correspondiente para la descomposición de una sustancia a la temperatura de descomposición T , viene determinada por la ecuación:

$$H(T) = H_f(298) + \int_{298}^T C_p dT + \sum H_{tr}; \quad (3)$$

Donde H_f (298) es la entalpía de formación a 298°K, C_p es la capacidad calorífica a presión constante, T es la temperatura, y H_{tr} es la entalpía de transformación de fase de la sustancia. De acuerdo con ésta ecuación, la descomposición de la calcita no sólo depende del calor de formación, primero hay que elevar su temperatura hasta T (900 °C) lo que implica que la energía necesaria sea aún mayor. [51]

L.M. Romeo et al. (2008) [20] estudian la implantación de un sistema de captura de CO_2 consistente en dos Lechos Fluidos Circulantes interconectados, integrado a una Planta Térmica de carbón existente de 450 MWe. Uno de los lechos actúa como calcinador de $CaCO_3$, usando la energía procedente de la combustión de 28,8 kg/s (103,7 t/h) de carbón y el otro lecho actúa como carbonatador poniendo en contacto los gases de combustión procedentes de la Planta Térmica existente con el adsorbente CaO formado procedente del calcinador. El consumo térmico en el calcinador fue de 728,6 MWth. El resto de consumos en servicios auxiliares para el transporte de toda la carga sólida, Unidad de Separación de aire, comprimir el CO_2 capturado y otros suponen un consumo de 144,8 MWe (345 MWth considerando una eficiencia en la energía de origen del 42%[20]). Lo que implica por tanto un consumo total de 1074 MWth. Esta potencia consumida tiene un equivalente eléctrico de 451 MWe ($\eta=42\%$), que es algo superior incluso a la potencia generada por la propia central existente.

Esta elevada energía consumida en el proceso implica que deba replantearse una mejor optimización del sistema, lo cual es posible aprovechando las sinergias del mismo. En ese sentido L.M. Romeo et al. (2008) [20] plantean una repotenciación del ciclo agua-vapor de la planta térmica existente generando vapor a alta presión a partir del calor recuperado en el carbonatador, debido a las reacciones exotérmicas de carbonatación, en la purga necesaria a los sólidos (calor sensible) y de bajar la temperatura de gases limpios y CO_2 capturado. No obstante, la eficiencia conseguida es muy baja (26,68%) y el sistema reduce la potencia neta eléctrica del ciclo implantado.

Es necesario añadir también, que el sistema de captura empleado por L.M. Romeo et al. (2008) [20] incrementa mucho la cantidad de CO_2 a capturar debido al uso de carbón como combustible en la calcinación.

Al alto consumo energético del sistema, se añade un elevado dimensionado de la instalación debido a la enorme cantidad obligada de carga sólida circulante (920 kg/s). Esto hace que el coste de la captura se dispare, elevando con él el coste de la electricidad generada [20], o de otra forma, limitando el volumen de captura [19].

Este consumo energético necesario para la captura de CO₂ también tiene que ver con la gran cantidad de CO₂ emitido por las centrales Térmicas existentes que sale a casi 1MWe producido/ t/h CO₂ de la planta existente. [19,20,28]

Dadas las circunstancias descritas, aun siendo totalmente limpia de gases la calcinación, el consumo energético es lo suficientemente elevado como para hacer inviable su aplicación. Por tanto, parece que la única forma de que no penalice el excesivo consumo energético generado en la calcinación es que ésta se produzca con elementos con una alta y eficiente capacidad de generar sinergias aprovechables. Este es el caso de la oxidación parcial de Gas Natural en combinación con la calcinación de CaCO₃, y reformado de CH₄. [52–56]

M. Halmann, and A. Steinfeld (2006) [52] estudiaron la coproducción de CaO con la de H₂ y Metanol a partir de la oxidación parcial de GN y también de carbón. La oxidación parcial de hidrocarburos como el CH₄ combinado con la calcinación endotérmica de CaCO₃ y seguido del también endotérmico proceso de reformado H₂O/CO₂ de CH₄ en sistemas termoneutros consumen CO₂ y parcialmente O₂, obteniendo H₂ y CaO como productos, lo que permite obtener el adsorbente y un valor añadido que compensa parte del gasto energético. Las reacciones que tienen lugar son:

El Gas Natural puede ser suministrado libre de SO₂, con lo que se impediría la formación de sulfatos o la emisión de SO₂. (Gas Natural dulce [57])

De acuerdo con los datos de Hessamodin et al. 2018 [53] la eficiencia térmica de la oxidación parcial combinada con el reformado de CH₄ alcanza valores comprendidos entre el 74 y el 80%, calculada ésta como el cociente entre la

energía química de los productos combustibles y la energía química del combustible de entrada. (6)

$$\eta = \frac{\text{Energía Química de } H_2 \text{ y } CO}{\text{Imput de energía química de combustible de entrada}} = \frac{W_{H_2} \text{ PCI de } H_2 + W_{CO} \text{ PCI de } CO}{W_{CH_4} \text{ PCI de } CH_4} \quad (6)$$

W: Fracción de masa

M. Halmann, and A. Steinfeld (2006) [52] , valoraron la coproducción de Gas de Síntesis (H_2 y CO) y de CaO a través de la calcinación de $CaCO_3$ termoneutra combinada con la Oxidación Parcial/Reformado de Gas Natural (CH_4) con CO_2 , seguida por la producción mejorada de H_2 usando la reacción de cambio agua-gas a CO . Se partió de una mezcla de $CH_4:O_2:CaCO_3$ a $25^\circ C$ y con un ratio molar de 3:2,37:1 dando como resultado a $900^\circ C$ y 1 bar una mezcla de productos en equilibrio de CaO , H_2 , CO , H_2O , y CO_2 con un ratio molar de 1:4.21:3.05:1.79:0.95. Las condiciones de termoneutralidad fueron determinadas a partir de los datos de NIST [54]. M.Halmann et al. (2002) [56] validaron estas condiciones con variaciones de entalpía de hasta 10 kJ/mol. Los resultados económicos con la coproducción de H_2 fueron satisfactorios con un Valor Actual Neto de la inversión positivo a partir de los 2 primeros años. [52]

En un trabajo previo, M. Halmann, y A. Steinfeld (2003) [55], determinaron que para el sistema $CaCO_3-CH_4-O_2$ (ratio molar 1:3:2) a 1000 K y 1 bar, el equilibrio molar para el ratio de $CaO:CaCO_3$ es sólo de 0.8:0.2 aún, pero a partir de $1050^\circ K$ ($777^\circ C$) el equilibrio es de 100% hacia la formación de CaO . Todas las composiciones de equilibrio calculadas para las reacciones termoneutras a 1200 K ($927^\circ C$) incluyen la conversión completa de $CaCO_3$ a CaO . A esta temperatura para composiciones de $CaCO_3:O_2:CH_4$ con ratios molares de 1:2,5:3 se consiguen moles de ratio correspondiente de H_2 de 4,55.

El ahorro de combustible previsto en la producción conjunta de CaO y H_2 respecto de la producción separada de ambos en sus respectivos procesos de calcinación y reformado de vapor/ CH_4 en plantas modernas existente está en torno a un 70%. [52,55]

Otra posibilidad de aprovechar las sinergias existentes en la calcinación es metanizar parte de los productos de la calcinación, CO o CO_2 y el H_2 generado en la

oxidación parcial conjunta con el reformado de CH_4 [58]. Tendrían lugar las reacciones de Sabatier:

Ambas exotérmicas, lo que implica también un potencial aprovechamiento del calor generado. Estas reacciones pueden alcanzar eficiencias de hasta el 80% a escala industrial [59].

2 Objetivos.

Los objetivos de este trabajo están dirigidos a investigar y optimizar la tecnología que usa ciclos de calcinación-carbonatación para la captura de CO₂ en Centrales Térmicas de Carbón existentes y que usan el aire como comburente para la combustión del carbón.

Tal y como se ha comentado en el apartado anterior esta tecnología presenta determinadas limitaciones que hacen inviable su aplicación práctica en una instalación de producción eléctrica de carbón real. En la presente Tesis Doctoral se investigan todos estos inconvenientes y se busca la mejor solución tecnológica posible, valorando finalmente si con estas soluciones resulta viable su implantación.

Para ello se establecen los siguientes objetivos:

- Estudiar procesos de adsorción de CO₂ **posteriores al proceso de Desulfuración.**
- Caracterizar el sólido adsorbente CaO con el objetivo de **establecer las condiciones que le harán mantener su máxima capacidad de adsorción de CO₂ durante todos los ciclos de captura.** Para ello se investigarán sus características físicas y se reproducirán sobre él las condiciones que soportará en los ciclos de captura, especialmente las altas temperaturas, valorando las posibilidades de mejorar estas capacidades de adsorción en función del tamaño granulométrico que se disponga, y/o de otras condiciones que favorezcan la consecución de este objetivo.
- **Determinar las condiciones que harán que no se produzca la sinterización del CaO en los ciclos de captura de CO₂.**
- **Diseño de un sistema de captura de CO₂** a partir de los resultados obtenidos tanto en la caracterización de adsorbente como en las condiciones de aplicación del mismo. Los reactores para los ciclos consistirán en Lechos Fluidos Circulantes, (fig. 4)
- **Estudio de la implantación del sistema diseñado en una instalación térmica de Carbón.** Balance de masas de los gases producidos en una

Central Térmica de Carbón a partir de los análisis inmediato y elemental de los carbones usados en la misma. Balance de masas y energético del sistema de captura implantado. A partir del software Aspen Plus se establecerán todos estos balances considerando distintas situaciones de implantación simuladas y determinando la solución óptima desde el punto de vista de la eficiencia energética.

- **Conseguir una mejora ambiental con la implantación proyectada.** Se valorarán los efectos ambientales de la solución definida.
- **Evaluación económica de la implantación proyectada para determinar su viabilidad económica.**
- **Establecer líneas de investigación futuras a seguir.**

3 Estado del arte

3.1 Tecnologías de Captura.

La figura 10 representa los sistemas de captura para el caso de grandes centrales térmicas o plantas que utilizan el combustible fósil para generar energía, los sistemas de captura para otros procesos distintos también se adaptan a esta clasificación, pero por simplicidad se incluyen como “procesos industriales”. [2]

Figura 10. Los sistemas de captura de CO₂. Fuente: IPCC, 2005 [2]

3.2 Sistemas de Captura en Pre-Combustión

El proceso de captura en Pre-combustión comprende una primera etapa de reacción que produce una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis) a partir de un combustible primario. Las dos rutas principales para que se produzcan son: agregar vapor (ecuación 9), en cuyo caso el proceso se denomina "reformado con vapor" u oxígeno (ecuación 10) al combustible primario. En este último caso, el proceso a menudo se denomina "oxidación parcial" cuando se aplica a combustibles gaseosos y líquidos y "gasificación" cuando se aplica a un combustible sólido, pero los principios son los mismos, combustión con defecto de oxígeno. [2]

Reformado con vapor:

Oxidación Parcial:

A estas reacciones le siguen la reacción de "cambio" para convertir CO en CO₂ mediante la adición de vapor (ecuación 11):

Reacción de cambio gas-agua:

Finalmente, el CO₂ se elimina de la mezcla de CO₂ / H₂. La concentración de CO₂ en la entrada a la etapa de separación de CO₂ / H₂ puede estar en el rango 15-60% (base seca) y la presión total es generalmente de 2 a 7 MPa. El CO₂ separado está así disponible para su almacenamiento. [2]

3.2.1 Tecnologías existentes.

Hay una serie de tecnologías para la producción de H₂ con captura de CO₂ que ya existen en la industria, y otras que están emergiendo actualmente. [2]

Cabe citar entre las tecnologías existentes [2]:

- Reformado de gas e hidrocarburos ligeros con vapor. La fuente de energía primaria es Gas Natural (SMR) u otros hidrocarburos ligeros como la Nafta. La reacción es endotérmica y el calor es suministrado quemando parte del gas.
- Oxidación Parcial de gas e hidrocarburos ligeros. El combustible reacciona con Oxígeno puro a alta presión. Es exotérmico y ocurre a altas temperaturas.
- Reformado auto-térmico de gas e hidrocarburos ligeros. Puede considerarse como una combinación de los procesos anteriores, donde el calor necesario para el reformado es proporcionado por la Oxidación Parcial. La adición de vapor permite una alta conversión de combustible a hidrógeno a una temperatura más baja.

- Reformador de Gas calentado. Consiste en usar el gas de síntesis caliente, que sale del reactor primario, como el fluido de calentamiento del lado de la carcasa en un reactor tubular de reformado de vapor / hidrocarburo que puede operar en serie, o en paralelo, con el reactor primario. La adición de un reformador secundario de gas calentado aumentará la producción de hidrógeno hasta en un 33% y eliminará el exceso de producción de vapor.
- Gasificación de carbón, residuos de petróleo o biomasa. La gasificación es un proceso químico destinado a producir productos de alto valor (químicos, electricidad, combustibles sintéticos limpios) a partir de materias primas sólidas de bajo valor, como carbón, residuos de refinación de petróleo o biomasa. Es básicamente, oxidación parcial (ecuación 10), aunque también se suministra vapor al reactor en la mayoría de los procesos.
- Gasificación Integrada en ciclo combinado para generación de electricidad (IGCC). En un IGCC de carbón, el gas de síntesis que sale del gasificador se limpia de partículas, H_2S y otros contaminantes y luego se quema para generar electricidad a través de un ciclo combinado de turbina de gas / vapor. El gas de síntesis se genera y se convierte en electricidad en el mismo sitio.
- Hidrógeno a partir del carbón con captura de CO_2 . El gas de síntesis se enfría, se limpia de partículas y se desplaza (principalmente a H_2 y CO_2) en reactores de cambio de gas – agua.
- Combustibles líquidos a base de carbono y multiproductos. Los combustibles limpios sintéticos de alta relación H / C se pueden producir a partir de gas de síntesis a través de la gasificación de carbón u otras materias primas de baja relación H/C. Los productos potenciales incluyen gas natural sintético, diésel Fischer-Tropsch / gasolina, éter dimetílico, metanol y gasolina de metanol a través del proceso Mobil. El subproducto es típicamente una corriente de CO_2 relativamente puro que se puede capturar y almacenar.
- Adsorción por variación de presión. Es el sistema elegido para la purificación de gas de síntesis, donde se requiere alta pureza H_2 . Sin embargo, no separa el CO_2 de forma selectiva de los otros gases de desecho,

por lo que para una aplicación de SMR, la concentración de CO₂ en el gas de desecho sería del 40-50% y requerirá una actualización adicional para producir CO₂ puro para el almacenamiento. La principal característica de los procesos de PSA es el uso de una disminución de la presión y / o la purga por un gas menos absorbible para limpiar el lecho adsorbente. Se basa en separaciones de adsorción de carácter cíclico. Los ciclos constan de dos pasos básicos: adsorción, en la cual las especies más adsorbibles se eliminan selectivamente del gas de alimentación y la regeneración (desorción), cuando estas especies se eliminan del adsorbente para que pueda estar listo para el siguiente ciclo.

- Procesos de disolventes químicos. Disolventes químicos usados para separar el CO₂ a presiones parciales por debajo de 1,5 MPa [2,60]. El disolvente elimina el CO₂ a partir de gas de síntesis desplazado por medio de una reacción química. La amina terciaria metildietanolamina (MDEA) se emplea ampliamente en usos industriales modernos.
- Procesos de disolventes físicos. Los procesos de disolventes físicos (o absorción) son principalmente aplicables a corrientes de gas que tienen una alta presión parcial de CO₂ y/o una alta presión total. La regeneración del disolvente se lleva a cabo mediante la liberación de presión a la cual el CO₂ se desprende del solvente, en una o más etapas. Si se requiere una regeneración más profunda, el disolvente se eliminará por calentamiento.

3.2.2 Tecnologías emergentes

Las opciones emergentes tanto en el reformado de gas natural como en la gasificación de carbón incorporan nuevos sistemas combinados de reacción/separación, como son el reformado de adsorción mejorada, o el desplazamiento de aguas-gas de adsorción mejorada, el reformado de membrana, o el desplazamiento agua-gas de membrana. [2]

3.2.2.1 Reacción mejorada de adsorción.

Utiliza un lecho empacado que contiene una mezcla de un catalizador y un adsorbente selectivo para eliminar el CO₂ de una zona de reacción de alta temperatura, lo que hace que la reacción se complete. [2] El adsorbente se

regenera periódicamente mediante el uso de un cambio de presión o un sistema de adsorción de cambio de temperatura con regeneración de vapor [2,61].

Se pueden mezclar adsorbentes de CO_2 de alta temperatura como Hidrotalcitas [2,61] o Silicato de Litio [2,62] con un catalizador para promover la reacción de reformado con metano al vapor (ecuación 9) o la reacción de cambio de agua-gas (ecuación 11) produciendo hidrógeno puro y CO_2 puro en una sola unidad de proceso. La eliminación continua del CO_2 de los productos de reacción por adsorción desplaza cada reacción hacia su finalización. [2]

3.2.2.2 Reactores de membrana para la producción de hidrógeno con captura de CO_2 .

Las membranas inorgánicas con temperaturas de operación de hasta 1000°C ofrecen la posibilidad de combinar la reacción y separación del hidrógeno en una sola etapa a alta temperatura y presión para superar las limitaciones de equilibrio experimentadas en las configuraciones de reactores convencionales para la producción de hidrógeno. La combinación de reacción y separación en el reformado con membrana de vapor y/o el cambio de gas-agua de la membrana ofrece una mayor conversión de las reacciones de reformado y/o cambio debido a la eliminación de hidrógeno de estas reacciones de equilibrio como se muestra en las Reacciones de la figura 11. [2]

Otra razón para incorporar membranas de separación de H_2 en el sistema de producción de hidrógeno es que el CO_2 también se produce sin la necesidad de equipos de separación adicionales. [2]

Figura 11. Principio de funcionamiento de un reactor de membrana. Fuente: IPCC, 2005 [2]

3.3 Sistemas de Captura en procesos de Oxidcombustión

El proceso de Oxidcombustión elimina el Nitrógeno del gas de combustión al quemar un hidrocarburo o un combustible carbonoso, ya sea en oxígeno puro o en una mezcla de oxígeno puro y un gas de combustión reciclado rico en CO₂ (los combustibles carbonosos incluyen biomasa). La combustión de un combustible con oxígeno puro tiene una temperatura de combustión de aproximadamente 3500 ° C, que es demasiado alta para los materiales típicos de las centrales eléctricas. La temperatura de combustión se controla mediante la proporción de gas de combustión y agua gaseosa o líquida reciclada a la cámara de combustión. [2]

Los productos de combustión (o gas de combustión) consisten principalmente en dióxido de carbono y vapor de agua, junto con el exceso de oxígeno requerido para asegurar la combustión completa del combustible. [2]

El gas de combustión neto, después de enfriarse para condensar el vapor de agua, contiene de aproximadamente 80-98% de CO₂, dependiendo del combustible utilizado y del proceso particular de Oxidcombustión. La eficiencia de captura de CO₂ es muy cercana al 100%. Las impurezas en el CO₂ son componentes del gas como SO_x, NO_x, HCl y Hg derivados del combustible utilizado, y los componentes del gas inerte, como el nitrógeno, el argón y el oxígeno, derivados de la alimentación de oxígeno o la fuga de aire en el sistema. El CO₂ se transporta por tubería como una fase supercrítica densa. Los gases inertes deben reducirse a una concentración baja para evitar que se desarrollen condiciones de flujo de dos fases en los sistemas de tuberías.[2]

Por lo general, el oxígeno se produce mediante la separación del aire a baja temperatura (criogénica) y se están desarrollando nuevas técnicas para suministrar oxígeno al combustible, como membranas y ciclos de bucle químico. Para todas las grandes aplicaciones, que incluyen calderas de centrales eléctricas, la separación criogénica de aire es la solución económica. [2]

3.4 Sistemas de Captura en Post Combustión

La mayor parte de las emisiones antropogénicas estacionarias están localizadas en grandes instalaciones de combustión (Térmicas, Cementeras, Refinerías, Plantas Siderometalúrgicas.). Éstos son procesos a gran escala para obtener diversos productos energéticos (electricidad, calor, combustibles para automoción) o comerciales (acero, cemento, fertilizantes, plásticos,...) y que emiten grandes cantidades de CO_2 a la atmosfera, el cual se encuentra diluido en las corrientes de gases de combustión de las chimeneas de los centros industriales. La concentración de CO_2 en estas corrientes varía entre 4-20%, como consecuencia de la presencia de N_2 (componente mayoritario), O_2 , vapor de H_2O y otros compuestos minoritarios. Se trata de equipos con larga vida útil, por lo que requiere sistemas Post combustión, o por el contrario, de grandes transformaciones de los equipos para su adaptación a Oxidación o Pre combustión. Los sistemas completos de captura de CO_2 en Post combustión se basan siempre en una gran etapa de separación de éste de los gases de combustión. [15]

3.4.1 Procesos con absorción química.

Los procesos de absorción basados en absorbentes químicos son la opción corrientemente preferida para la captura de CO_2 en los sistemas Post combustión. [2] Son procesos tecnológicos muy maduros usados durante décadas en la industria energética, química, de petróleo y de gases industriales.

El núcleo de este tipo de procesos es la reacción de una base alcalina, normalmente Aminas, como MEA (Monoetanolamina), en medio acuoso con el gas ácido (CO_2 en los gases de combustión). [2]

La absorción de CO_2 es muy efectiva en la columna de absorción, pero su altura va creciendo en función de que se requieran mayores rendimientos con lo que sus costes aumentan comprometiendo el balance económico. [2,15]

La figura 12 muestra un diagrama del proceso de separación de CO_2 por absorción química con regeneración de absorbente. [2]

Después de enfriar el gas, se pone en contacto con el absorbente (MEA) a contracorriente con la columna de absorción. Una vez absorbido el CO_2 en la fase líquida, el absorbente es bombeado a la parte superior del regenerador. Durante la absorción de CO_2 en MEA se liberan emisiones de Amoníaco, que implican mayores impactos ambientales [16]. La regeneración del absorbente se produce mediante un aumento de temperatura y se lleva a cabo en la columna de regeneración. Las necesidades de aporte energético para el aumento de temperatura y la consiguiente liberación del CO_2 en la regeneración, constituye la penalización energética y económica más importante de este sistema de captura. [2]

3.4.2 Nuevos Procesos de absorción.

En los últimos años se han desarrollado nuevos absorbentes [63–71] con el objetivo de reducir los requerimientos energéticos. [2]

Existen revisiones recientes de estas tecnologías [72] por parte de la IEA (International Energy Agency). [2]

Entre las novedades introducidas está el empleo de sales amino-ácidas, las cuales, además de una mejora en el consumo energético, son más resistentes a la degradación y más inocuas desde el punto de vista medioambiental, no obstante, la formación de precipitados sólidos durante el proceso complica la operación frente a los otros absorbentes. [15]

También puede haber desarrollos importantes en los procesos de absorción química desde el diseño de la propia columna de absorción, por ejemplo, la tecnología “Westec’s Breakthrough absorber Technology” que consigue grandes capacidades de tratamiento de gas de combustión por unidad de área de columna a base de trabajar con flujo de gas y absorbente en corrientes paralelas, con una altísima área de contacto gas-líquido. [15]

En España ENDESA opera desde 2009 una Planta Piloto en la Central Térmica de Compostilla. Esta Planta, es capaz de tratar 800 m³/h de gases procedentes de la Central Térmica. Fue diseñada y construida dentro del proyecto nacional CENIT CO₂ y acumula más de 2500 horas de operación en las que se han ensayado distintas concentraciones de MEA así como otros absorbentes químicos más avanzados. [15]

3.4.3 Procesos de Adsorción.

En el proceso de adsorción para la recuperación de CO₂ del gas de combustión, se utilizan tamices moleculares o carbones activados para adsorber el CO₂. Luego, la desorción de CO₂ se realiza mediante la operación de cambio de presión (PSA) o la operación de cambio de temperatura (TSA). [2]

Se ha prestado mucha menos atención a la eliminación de CO₂ mediante la adsorción por variación de temperatura, ya que esta técnica es menos atractiva en comparación con el PSA debido a los tiempos de ciclo más largos necesarios para calentar el lecho de partículas sólidas durante la regeneración del adsorbente. [2]

Además de las variables del proceso hay una intensa investigación en materiales especiales capaces de ser aplicados a sistemas de captura de CO₂ en Post combustión, utilizando carbones activos, zeolitas o MOF (Metal Organic Frameworks). [15]

3.4.4 Procesos con Membranas.

Los procesos de membranas son utilizados comercialmente para eliminar CO_2 a partir de gas natural a alta presión, así como para la recuperación de H_2 en un gran número de procesos en plantas de Amoníaco y petroquímicas principalmente. [2,15]

La corriente que ha de ser separada se alimenta al dispositivo de membrana a presión elevada. El lado opuesto de la membrana se mantiene a una presión más baja. La diferencia de presión a través de la membrana proporciona la fuerza impulsora para la difusión del gas a través de la misma. La separación se logra debido a diferencias en las velocidades de transporte de los distintos componentes a través de la membrana.

La opción de membrana que actualmente recibe más atención es un sistema híbrido membrana/absorbente (o solvente). Estos sistemas están siendo desarrollados para la recuperación de CO_2 del gas de combustión. Los sistemas de membrana/ disolvente emplean membranas para proporcionar una relación de área de superficie a volumen muy alta para el intercambio de masa entre una corriente de gas y un disolvente, dando como resultado un sistema de contacto de membrana en el que la membrana forma una barrera permeable a los gases entre una fase líquida y una fase gaseosa. [2]

En general, la membrana no está involucrada en el proceso de separación. En el caso de las membranas porosas, los componentes gaseosos se difunden a través de los poros y son absorbidos por el líquido. En los casos de membranas no porosas, se disuelven en la membrana y se difunden a través de la membrana. El área de la superficie de contacto entre el gas y la fase líquida es mantenida por la membrana y es independiente del flujo de gas y líquido. La selectividad de la partición está determinada principalmente por el absorbente. La absorción en la fase líquida se determina por partición física o por una reacción química. [2]

La configuración general del proceso en términos de operaciones unitarias sería muy similar a un proceso de absorción / desorción química convencional (Figura 12). Los sistemas de membrana / disolvente se pueden usar tanto en la absorción

como en la etapa de desorción. Existen ejemplos de sistemas adecuados de membrana / disolvente. [2,73,74].

3.4.5 Adsorbentes sólidos.

Se están proponiendo sistemas de Post combustión que utilizan adsorbentes sólidos regenerables para eliminar el CO_2 a temperaturas relativamente altas. El uso de altas temperaturas en la etapa de separación de CO_2 tiene el potencial de reducir las penalidades de eficiencia con respecto a los métodos de absorción en húmedo.

En principio, todos siguen el esquema que se muestra en la Figura 13, donde el gas de combustión se pone en contacto con el adsorbente en un reactor adecuado para permitir la reacción gas-sólido de CO_2 con el adsorbente (generalmente la carbonatación de un óxido de metal). El sólido se puede separar fácilmente de la corriente de gas y enviarse para la regeneración en un reactor diferente. [2]

Figura 13. Esquema de Captura de CO_2 mediante un proceso de adsorción - regeneración. Fuente: IPCC, 2005 [2]

Los adsorbentes sólidos que se investigan con fines de captura de CO_2 a gran escala son óxidos y carbonatos de Sodio y Potasio (para producir bicarbonato), generalmente apoyados en un sustrato sólido [2,75,76].

Además, los adsorbentes basados en Li y CaO a alta temperatura son buenos candidatos. El uso de compuestos que contienen Litio (Litio, Óxido de Litio-Zirconia y Litio-Sílice) en un ciclo de carbonatación-calcinación, se investigó por primera vez en Japón [2,62].

3.4.6 Procesos de Carbonatación-calcinación (Calcium looping).

Los procesos de Carbonatación-calcinación de CaO (fig.2) forman parte de los sistemas de adsorción-regeneración antes descritos (fig. 13) donde el sólido adsorbente empleado es CaO, el cual se encuentra normalmente mineralizado en la naturaleza en forma de carbonato con el CO₂ constituyendo la Calcita mineral (CaCO₃).

Esta forma mineral contiene ya CO₂, el cual deberá ser eliminado para obtener el sólido adsorbente CaO lo que sólo es posible provocando la calcinación del carbonato (CaCO₃) a través de la reacción:

El proceso se aprovecha de la reversibilidad de las reacciones de calcinación carbonatación sin bien la tecnología se encuentra con una serie de inconvenientes:

- Excesiva carga sólida circulante lo que dificulta las reacciones de carbonatación, especialmente debido al SO₂ existente en los gases de Combustión, el cual también reacciona a CaSO₄ y no se descompone a las temperaturas de los ciclos, pudiendo salir del sistema únicamente a través de una purga. [19,20]
- Pérdida importante de la capacidad de adsorción del adsorbente con el avance del número de ciclos [34]. La transferencia de CO₂ en la capa de adsorción de CaO es defectuosa [39,40] lo que obliga a incluir un exceso de CaO más allá de sus requisitos estequiométricos [19,20]. El CaO no reaccionado sinteriza al pasar a la fase calcinación, provocando nuevamente un exceso de carga circulante y limitando la capacidad de adsorción. [21-23,39]
- Las limitaciones anteriores implican un mayor consumo energético para movilizar la excesiva carga circulante necesaria.
- Los requisitos energéticos del sistema son excesivos, aún además de que es posible recuperar parte del gran consumo energético del sistema debido fundamentalmente a la calcinación, gracias a las reacciones exotérmicas de carbonatación, [19,20].

Los trabajos de investigación de esta Tesis están encaminados a tratar de dar solución a todos estos inconvenientes y buscar la solución más óptima para la aplicación de la tecnología que usa los ciclos de calcinación/carbonatación con Calcita (CaCO_3) para la captura de CO_2 en Centrales térmicas de carbón existentes.

Este trabajo ocupa exclusivamente la fase de captura en Post combustión, se investiga el potencial de aplicación de esta tecnología de ciclos de calcinación-carbonatación a las Centrales térmicas de carbón existentes.

4 Materiales y Métodos

4.1 Parte experimental. Caracterización del adsorbente.

En este apartado se describen todos los métodos y materiales empleados en el estudio de la parte experimental del trabajo que incluye, la caracterización del adsorbente, y la realización de una serie de pruebas con el objetivo de determinar las mejores condiciones para su aplicación en ciclos de adsorción de CO₂ y regeneración de adsorbente, para un potencial uso del mismo en una instalación térmica de generación de electricidad.

La parte experimental va a abordar la captura de CO₂ utilizando Calcita natural (CaCO₃) de diferentes granulometrías, Calcita calcinada (cal (CaO)) y Calcita calcinada y rehidratada (portlandita (Ca(OH)₂)). Entre otros aspectos, se analizan la variación del tamaño de partícula en varios ciclos de adsorción-desorción y cómo éstos afectan a la temperatura de adsorción, de desorción y la cantidad de CO₂ adsorbido. Finalmente, se valora la estabilidad de las muestras de adsorbente después de un gran número de ciclos de calcinación-adsorción.

4.1.1 Materiales

Fueron analizadas nueve muestras de CaCO₃. Las tres primeras, A15, A1045 y A1M1 se realizaron a partir la fracción de tamaño 0-6000 µm (muestra A1) original procedente de la trituración de piedra caliza natural de la Cantera denominada “Horcallana”, propiedad de la empresa eléctrica ENDESA GENERACIÓN (Teruel, España). La muestra A15 se corresponde con la fracción de tamaño inferior a 500 µm de la muestra A1, la muestra A1045 se corresponde con la fracción de tamaño inferior a 45 µm de la muestra A1, y la muestra A1M1 se corresponde con la fracción de tamaño inferior a 100 µm de la muestra A1, sometida a molienda durante 4 horas en un molino de laboratorio con bolas de porcelana (45 bolas de 30 mm de diámetro y 28 g de peso cada una).

Tres muestras de éstas, fueron calcinadas a 900 °C durante 1 hora. Estas muestras se denominaron añadiendo una “C” a la denominación de las muestras originales

correspondientes (A15C, A1045C, A1M1C). A continuación, otras tres muestras, procedentes de las muestras calcinadas, fueron parcialmente hidratadas en atmósfera rica en agua. Las muestras hidratadas fueron identificadas añadiendo una "H" a la denominación de las correspondientes muestras originales calcinadas (A15CH, A1045CH, A1M1CH). El esquema de la figura 14 resume las denominaciones de las muestras.

Figura 14. Esquema de Procesos y Nomenclatura de las muestras.

4.1.2 Métodos.

En esta sección se describen las técnicas empleadas para la caracterización de las muestras, para examinar cómo afecta el tamaño granulométrico en sus propiedades de adsorción, para conocer su comportamiento después de varios ciclos de adsorción y desorción, y cómo cambian estas propiedades si las muestras han sido calcinadas o también hidratadas. Se trata de reproducir su comportamiento en una potencial implantación para captura en atmósfera de CO₂ a altas temperaturas.

4.1.2.1 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X (XRD) es la técnica básica para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como

sintético. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente de un haz monocromático de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. [77,78]

Este fenómeno se puede explicar mediante la ley de Bragg que predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio [79]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta; \quad (12)$$

Esta ecuación nos indica la relación que existe entre el espaciado entre dos planos de átomos (d), la longitud de onda de la radiación X utilizada (λ) y el ángulo de incidencia de los rayos X (θ), siendo n un número entero.

Los resultados se representan en difractogramas, donde el eje horizontal muestra el espaciado de la red cristalina o el ángulo de difracción, y el eje vertical reproduce la intensidad del rayo difractado (altura del pico). Cuando una muestra está formada por varias fases, las intensidades de los picos característicos de la misma son proporcionales a su cantidad [80], aunque una misma señal puede tener componentes de diferentes fases cristalinas.

Figura 15. Equipo de difracción de rayos X (DRX) Siemens D-5000.

Los patrones PXRD se registraron en un instrumento Siemens D-5000 (Billerica, MA, USA), utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) trabajando a un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA. El detector es un contador de centelleo con una

rendija de 1 mm, que emplea una velocidad de barrido de $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$ con un paso de 0.2° cada 0.6 s y ángulos de barrido entre 10° y 80° en unidades de 2θ .

4.1.2.2 Distribución de tamaño de partícula.

La distribución de tamaño de partícula se ha determinado utilizando la técnica de difracción de láser. El procedimiento consiste en medir la intensidad de la luz dispersada cuando un haz láser pasa a través de una dispersión de partículas. Una serie de detectores miden con precisión la intensidad de la luz dispersada por las partículas en un amplio rango de ángulos. Mediante un software adecuado se analizan los datos de dispersión que permiten el cálculo de la distribución del tamaño de partícula.

Los datos de tamaño de partícula se obtuvieron en un analizador de tamaño de partícula mediante la tecnología de difracción láser 2000F Mastersizer (Malvern, UK) con una unidad de dispersión seca Venturi Scirocco 2000 de Malvern Instruments (Malvern, UK).

Figura 16. Determinación del tamaño de partícula.

4.1.2.3 Análisis Termogravimétrico.

Es una técnica que mide simultáneamente la variación de masa y de temperatura de un compuesto en el proceso de calcinación respecto a un crisol de referencia [81]. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra, aunque pueden asociarse, en algunos casos, a cambios de fase.

Sin embargo, existen cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción-oxidación, la

desorción-absorción o la deshidratación. Estos cambios son medidos con un analizador termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico se ha usado para conocer las condiciones de adsorción-desorción de las distintas muestras, así como su comportamiento después de varios ciclos.

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un aparato Setaram Setsys Evolution 16/18 (Caluire, France), a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en aire.

Figura 17. Equipo de análisis termogravimétrico (ATG-ATD) Setaram Setsys Evolution 16/18.

4.1.2.4 Isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno

Esta técnica se basa en la interacción que tiene lugar entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). La interpretación de estas isotermas mediante diferentes modelos matemáticos permite obtener las propiedades que caracterizan texturalmente a un sólido. Las más empleadas suelen ser:

- Superficie específica (m^2/g): Para la medida de esta propiedad se emplean modelos matemáticos como Langmuir o Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T), siendo este último el más empleado.

- Volumen total de poros (cm^3/g): Hace referencia al volumen ocupado por el adsorbato, dentro del adsorbente a una presión determinada, normalmente $P/P_0=1$. En este caso, se trata de una medida directa y expresa el volumen que ocupan los poros en una unidad másica de sólido.
- Distribución de tamaño de poro: consiste en expresar el volumen de poro frente al tamaño de poro al que se adscribe. No es una medida directa, sino la consecuencia de aplicar modelos matemáticos más o menos complejos. El modelo más utilizado para el rango de los mesoporos es el de Barret-Joyner- Halenda (BJH) y para mesoporos de pequeño tamaños y microporos el metodo Density functional theory (DFT).

Figura 18.- Clasificación de Isothermas de Adsorción. [82]

La isoterma de adsorción es el resultado de la representación gráfica de la cantidad adsorbida, a temperatura constante, en función de la presión (o concentración) del adsorbato. Los autores del método BET propusieron una clasificación de las isothermas (Figura 18), conocida como BDDT [82].

- Tipo I: la isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), aumenta rápidamente a baja presión ($P/P_0 < 1 \cdot 10^{-3}$) y posteriormente alcanza una meseta de saturación horizontal. Este tipo de isothermas la muestran los sólidos microporosos.
- Tipo II: esta clase de isoterma es característica de sólidos no porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de

adsorción-desorción, es decir, la ausencia de histéresis es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

- Tipo III: es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil. En la práctica no es común este tipo de isothermas.
- Tipo IV: a bajas presiones se comporta como la isoterma de Tipo II. Es característica de los sólidos mesoporosos. El ciclo de histéresis está asociado con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos. Esta presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- Tipo V: del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.
- Tipo VI: Es muy poco frecuente. Es característico de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de Fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de Mesoporos.

Los diferentes tipos de histéresis se muestran en la Figura 19. La histéresis H1 se encuentra en materiales formados por aglomerados, agregados de partículas esféricas ordenadas de una manera uniforme, así como materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad del tamaño de poro. En este tipo de histéresis las ramas de adsorción-desorción son paralelas y casi verticales.

En la histéresis tipo H2 la rama de desorción es completamente vertical y se observa en materiales con poros dispuestos como canales. Sin embargo, la histéresis H3 se asocia a materiales formando agregados de partículas planas, con sus poros en forma de platos. Además, esta histéresis no se estabiliza a presiones

relativas a la presión de saturación. Finalmente, la histéresis H4 es característica de poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.

Figura 19. Tipos de Histéresis [82]

Las isothermas de N₂ se determinaron en un Autosorb iQ (Quantachrome) (Boynton Beach, FL, USA), y las muestras se desgasificaron a 150 ° C al vacío durante 2 h antes de esto. La superficie se calculó aplicando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) en el rango de presión de equilibrio relativa $0.05 \leq P / P_0 \leq 0,20$ [88]. La distribución de la porosidad se determinó mediante un método de teoría funcional de la densidad (DFT) utilizando un modelo cilíndrico para N₂ en una superficie de óxido.

Figura 20. Equipo para la realización de isothermas de N₂ Autosorb iQ (Quantachrome)

4.1.2.5 Microscopia electrónica

La caracterización microestructural de los materiales se completó utilizando un JEOL 2010 TEM (Jeol, Tokyo, Japan).

Figura 21. Equipo de microscopia electrónica de transmisión JEOL 2010 TEM

4.1.2.6 Estudio de adsorción-desorción de CO₂.

Los estudios de adsorción de CO₂ se llevaron a cabo de dos formas, una usando un equipo ATD-TG y otra con un equipo habitual para la realización de Isothermas de N₂ (BET) con posibilidad de utilizar CO₂ como gas adsorbato.

El estudio ATD-TG se llevó a cabo en un aparato Setaram Setsys Evolution 16/18 (Caluire, France). Se introdujeron 40,00 mg de muestra en el equipo y se hizo vacío antes de que se pasara una corriente de CO₂ de 20 ml min⁻¹ durante una hora, los análisis termogravimétricos se llevaron hasta una temperatura de 1000 ° C.

Las isothermas de adsorción de CO₂ (usado como gas adsorbato) se registraron en un equipo común para Isothermas de N₂ Micromeritics ASAP 2020 (Norcross, GA, USA) con muestras previamente desgasificadas a 150 ° C al vacío durante 2 h. Las isothermas de adsorción de CO₂ se llevaron a cabo a 0 ° C entre los valores de 0-0,035 de P / P₀.

La adsorción de CO₂ en las diferentes muestras se estudió mediante cuatro procedimientos diferentes (figura 22). En el primero, se realizaron las isothermas de adsorción de CO₂, (en el mencionado aparato comúnmente usado para Isothermas de N₂), en el segundo, las muestras se sometieron a un flujo de CO₂ de 20 mL min⁻¹ durante 1 h en un equipo ATD-TG (Caluire, France) y luego se realizó un análisis termogravimétrico (ATD-TG) en atmósfera de aire hasta 1000 ° C. En el tercero, se llevaron a cabo sucesivas adsorciones de CO₂ para determinar la caída de la capacidad de adsorción después de un cierto número de ciclos. Para este procedimiento, la muestra, calcinada en un paso previo, se colocó dentro del aparato TG / DTA y luego la muestra se trató con un flujo de CO₂ de 20 ml min⁻¹ durante una hora y, finalmente, se realizó un análisis térmico de hasta 1000 ° C. El cuarto procedimiento consistió en el calentamiento simultáneo de dos muestras, una calcinada y otra totalmente hidratada, en un horno tubular en una atmósfera de CO₂ producida por un flujo de CO₂ de 20 mL min⁻¹ durante todo el proceso de calcinación (1/2 hora) a una temperatura de 550 ° C. Adicionalmente se hizo un experimento a temperatura ambiente y alta presión de CO₂, consistente en una botella de metal de tres litros de volumen, en la que se introdujo 50,00 g de muestra de A1M1 recién calcinada (a 900 ° C durante 2 horas en una atmósfera de aire) durante 24 horas a temperatura ambiente y a una presión de 23 bares de CO₂

Figura 22. Procedimientos para el estudio de adsorción de CO₂ de diferentes muestras.

Figura 23. Horno Tubular.

Figura 24. Experimento alta Presión (23 bares)

4.2 Simulación y cuantificación energética

Para valorar una posible implantación del sistema de captura en una Central Térmica de carbón a partir de los resultados obtenidos en la parte experimental, se han realizado simulaciones en las que se han obtenido los balances de masa y energía de la misma con el software ASPEN PLUS V.10. Han sido un total de tres las simulaciones realizadas con el software, cada una de ellas con un diseño diferente en fase evolutiva en aras a alcanzar una optimización y resolver los problemas iniciales planteados.

La simulación en la que nos ha permitido obtener los balances de masa y energía de un proceso de sólidos requiere modelos de propiedades físicas adecuados para componentes sólidos. Por ejemplo, los modelos de propiedades físicas utilizados para caracterizar un líquido pueden no ser relevantes para los sólidos, es más podrían dar resultados completamente erróneos. Además, de los modelos de propiedades físicas especializadas para componentes sólidos, se requiere una representación precisa de la distribución del tamaño de partícula para algunos procesos, como sería el caso de la modelización de un ciclón, la eficiencia de separación de un ciclón depende en gran medida del tamaño de las partículas arrastradas en el gas de alimentación. Aspen Plus es un software que permite la modelización de todo tipo de procesos incluidos los que comprenden transporte y tratamiento de sólidos, incorpora modelos para los siguientes reactores:

- Reactor STOIC (Estequiométrico)
- Reactor REQUIL (Equilibrio para n reacciones)
- Reactor RYIELD (Definido por el usuario, balance atómico)
- Reactor RGIBBS (Equilibrio basado en la minimización de la energía libre)
- Reactores cinéticos (CSRT, Rplug, RBatch)

El punto de partida de estas simulaciones es el volumen de gases de combustión a tratar. Para ello se parte de una instalación nacional tipo, de 350 MW_e de potencia bruta que consume una mezcla de carbón nacional y de importación. En las tablas 1, 2 y 3 se incluyen los datos principales de operación de la Planta Térmica.

*Tabla 1. Condiciones Principales de Operación
(Fuente: Endesa Generación)*

Potencia Bruta de Salida	350 MW
Potencia Neta de Salida	333 MW
Eficiencia Bruta	38%
Eficiencia Neta	36%
Consumo de carbón	203 t/h

Tabla 2. Análisis Inmediato en % en peso de los carbones

	Carbón Nacional (71,1 %)	Carbón Importado (28,9%)
Carbono	26,3	44,7
Volátiles	25,8	30,1
Humedad	22,1	11
Cenizas	25,8	14,2

Tabla 3. Análisis Elemental en % en peso de los carbones

	Carbón Nacional (71,1 %)	Carbón Importado (28,9%)
Carbono	36,6	59,6
Hidrógeno	2,6	3,8
Oxígeno	6,9	9,6
Nitrógeno	0,4	1,2
Nitrógeno	0,4	1,2
Azufre	5,6	0,6
	PCI: 3.294 kcal/kg	PCI: 5.498 kcal/kg

A partir de los datos de consumo de carbón y de los análisis inmediato y elemental de los carbones nacionales y de importación empleados como combustibles en la

Central Térmica para la generación de electricidad se determina el caudal másico de los gases producidos en la combustión. Los cálculos para determinar estos caudales se incluyen como Anexo I del presente documento y la composición resultante en la tabla 4. Mientras que en la tabla 5 se incluyen también la composición de los gases de combustión tras pasar por el proceso de desulfuración, la eficiencia en la desulfuración de la planta tipo es del 90% [19].

Tabla 4. Composición de gases de combustión

Componente	Carbón Nacional [t/h]	Carbón Importado [t/h]	TOTAL [t/h]
N ₂	640,7	400,8	1041,5
O ₂	25,2	15,86	41,06
CO ₂	193,7	128,3	322
SO ₂	16,18	0,69	16,87
H ₂ O	75,6	33,84	109,44
Total	952	579	1531

Tabla 5. Composición de Gases de combustión desulfurados

Componente	Carbón Nacional [t/h]	Carbón Importado [t/h]	TOTAL [t/h]
N ₂	640,7	400,8	1041,5
O ₂	25,2	15,86	41,06
CO ₂	193,7	128,3	322
SO ₂	1,62	0,07	1,7
H ₂ O	75,6	33,84	109,44
Total	936,82	578,8	1515

Las emisiones de CO₂ de la Planta térmica son 322 t/h, que en términos energéticos suponen 967g/kWh. Para la captura de estas emisiones se propone un diseño de captura basado en la tecnología de ciclos de calcinación carbonatación y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la parte experimental. A partir del Software Aspen Plus V.10 se han realizado tres simulaciones valorando los resultados de los balances de masa y energía, y se modifica el diseño para optimizar el proceso. Como Anexo II del presente documento se incluyen los datos usados como inputs y los datos resultantes del cálculo de cada proceso en cada una de las simulaciones.

5 Resultados y Discusión

5.1 Resultados parte experimental

5.1.1 Caracterización de Muestras

Los diagramas de difracción de Rayos X de las muestras sin calcinar (Figura 25A) muestran la presencia de Calcita (JCPDS: 05-0586) [83] como fase única, con cantidades insignificantes de SiO_2 (JCPDS: 46-1045) [83]. En las muestras calcinadas a 900 °C durante 1h (fig. 25B) se observa una única fase correspondiente al CaO (JCPDS: 37-1497) con cantidades insignificantes de SiO_2 (JCPDS: 46-1045) [83] y Ca_2SiO_4 (JCPDS: 33-0303) [83].

Figura 25. Patrones de Difracción de Rayos-X (XRD). (A) Calcitas: A1045, A1M1, y A15; (B) Calcitas Calcinadas: A1045C, A1M1C, y A15C

La Figura 26 muestra las curvas de distribución del tamaño de partícula de las muestras originales y calcinadas. En la muestra A15, se puede ver que la calcinación conduce a una disminución considerable en el tamaño de partícula, con el máximo de la distribución del tamaño de partícula disminuyendo desde alrededor de 158 μm a 89 μm . La calcinación tuvo un efecto mínimo en el tamaño de la muestra A1045 (máximo de alrededor de 22 μm). La muestra A1M1, sometida a doble molienda, tiene una distribución bimodal del tamaño de partícula, siendo su tamaño promedio el más bajo de todos (19 μm).

La calcinación da lugar a un aumento en la proporción de tamaño de partícula más pequeño, aunque la distribución promedio muestra poco cambio, alrededor de 18 μm . En este caso, también, el pico de distribución del tamaño de partícula más grande es de 28 μm .

Figura 26. Distribución de tamaño granulométrico de Calcitas: A1045, A1M1, A15 y Calcitas calcinadas: A1045C, A1M1C, y A15C.

La Figura 27 (izquierda) muestra las isotermas de adsorción de N_2 de las tres muestras originales (CaCO_3), calcinadas (CaO) y rehidratadas a Ca(OH)_2 . Sus isotermas fueron de tipo IV con un fuerte aumento de la adsorción en P/P_0 entre 0,05 y 0,45 debido a la condensación capilar, típica de los materiales con una distribución estrecha en el rango del Mesoporo (Figura 27 (derecha)). Para las tres muestras calcinadas y rehidratadas, se observó una etapa de condensación capilar aguda en $P/P_0 = 0,45$. Todas las muestras presentan un Ciclo de Histéresis de tipo H3 o H4, que no presenta ninguna adsorción limitante a P/P_0 alta, relacionada con agregados de partículas similares a placas. Las tres muestras calcinadas y rehidratadas presentan un Ciclo de Histéresis de tipo H3 con poros en forma de hendidura. El resto de las muestras presentan un Ciclo de Histéresis del tipo H4, a menudo asociado con poros estrechos en forma de hendidura. Esto está de acuerdo

con las distribuciones de tamaño de poro (Figura 27 (derecha)). Las principales propiedades físicas de los tres adsorbentes se resumen en la Tabla 6. Las superficies específicas obtenidas fueron 2.7, 4.7 y 3.1 m² g⁻¹ para las muestras A15, A1045 y A1M1 respectivamente, y 4.4, 4.5 y 3.9 m² g⁻¹ para las muestras calcinadas A15C, A1045C y A1M1C, respectivamente. Si bien el área de superficie de las tres muestras calcinadas es muy similar, el aumento de tamaño promedio inicial más grande fue para la muestra A15, que es la que tiene el tamaño inicial más grande. Se observa un aumento muy significativo en las muestras calcinadas y rehidratadas A15CH, A1045CH y A1M1CH, de 21.3, 13.8 y 18.9 m² g⁻¹, respectivamente. Esto resulta en un aumento significativo en el volumen de poros de 8.84×10^{-2} , 5.70×10^{-2} y 5.87×10^{-2} cm³ g⁻¹, respectivamente (Tabla 6 y Figura 27 (izquierda)). El diámetro promedio de los poros se calculó entre 2.77–3.97 nm (Tabla 6 y Figura 27 (derecha)). Es importante tener en cuenta que, en las dos muestras calcinadas e hidratadas de tamaño más pequeño, se observa el mismo valor de diámetro de poro promedio (3,97 nm). También se puede observar un contenido de microporos insignificante para las muestras calcinadas y para las calcinadas y rehidratadas (Figura 27 (derecha))

Tabla 6. Propiedades Fisicoquímicas de Calcitas Prístinas, calcinadas y rehidratadas.

Material	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	S _{mp} ^b (m ² g ⁻¹)	V _p ^c (10 ⁻² cm ³ g ⁻¹)	D _p ^d (nm)	S _{eq} ^e (m ² g ⁻¹)
A15	2.7	0	0.82	2.89	10.8
A15C	4.4	0	0.99	2.89	12.9
A15CH	21.3	0	8.84	3.79	18.4
A1045	4.7	0	1.72	2.77	10.9
A1045C	4.5	0	1.16	2.77	11.9
A1045CH	13.8	0	5.70	3.97	15.4
A1M1	3.1	0	0.88	2.89	10.4
A1M1C	3.9	0	0.92	3.17	12.1
A1M1CH	18.9	0	5.87	3.97	19.1

^a Área de superficie específica BET determinada en el rango de presiones relativas desde 0,05 a 0,2

^b Área de Microporo calculada por el método T-Plot.

^c Volumen de poro de un solo punto

^d Diámetro de tamaño promedio de poro, calculado a partir de la rama de adsorción de acuerdo al método BJH.

^e Calculado a partir de la Isoterma de CO₂.

Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para Calcitas

5.1.2 Estudios de adsorción de CO_2 .

Con el fin de profundizar en las posibilidades de adsorción de calcitas originales, calcinadas o hidratadas, en línea con su posible uso para capturar CO_2 en una central eléctrica, se realizaron cuatro pruebas que nos permiten dilucidar cuál es el

tamaño de partícula óptimo, como, así como las condiciones de adsorción. En la primera prueba, las isothermas de adsorción de CO_2 se realizaron a 0°C entre los valores de 0 a 0,035 de P/P_0 . En todas las muestras calcinadas (A15C, A1045C y A1M1C) se observa un aumento del área de superficie equivalente, con respecto a las muestras sin calcinación (A15, A1045 y A1M1), y especialmente en las muestras parcialmente calcinadas e hidratadas (A15CH, A1045CH y A1M1CH) (Tabla 6). Estos resultados muestran una mayor capacidad de adsorción de CO_2 de la muestra A1M1CH ($5.3 \text{ mg de CO}_2 \text{ g}^{-1}$ de adsorbente) (Figura 28), que está de acuerdo con el valor más alto de superficie equivalente ($19.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Tabla 6). Los resultados obtenidos muestran que la captura de CO_2 para la muestra con un tamaño de partícula promedio más pequeño, A1M1, es más efectiva. Para completar estos resultados, se llevó a cabo un experimento adicional a temperatura ambiente y alta presión de CO_2 , que introdujo 50,00 g de muestra de A1M1 recién calcinada (a 900°C durante 2 horas en una atmósfera de aire) en una botella de metal de tres litros de volumen, durante 24 horas a temperatura ambiente y a una presión de 23 bares de CO_2 . (Figura 24) Posteriormente, se extrajo el sólido y se observó un aumento de 0,375 g (0,75%). En resumen, se adsorbieron $7,9 \text{ mg de CO}_2 \text{ g}^{-1}$ del adsorbente, lo que concuerda con los resultados obtenidos por otros autores, por ejemplo, Yong et al. [50]. Los diagramas de XRD (no mostrados) confirmaron que la única fase presente antes y después de la experiencia fue el CaO , que está de acuerdo con la naturaleza física de la adsorción.

En las pruebas 2 y 3, se analizó el efecto de la alta temperatura y el efecto de los ciclos de adsorción-calcinación sobre la capacidad de adsorción de CO_2 . Los resultados de la segunda prueba se muestran en la Figura 29 y en la Tabla 7. En las muestras de calcita que no se sometieron a un flujo de CO_2 , se observa un efecto endotérmico, que se asocia con la transformación de calcita (CaCO_3) en cal (CaO), centrada alrededor de $840\text{--}857^\circ\text{C}$. Se aprecia una ligera disminución en la temperatura de descomposición a medida que disminuye el tamaño promedio de las partículas (Figura 29).

En todas las muestras sometidas a una corriente de CO_2 , se observa una estabilización de la calcita, ya que aumenta ligeramente la temperatura del efecto endotérmico, $874\text{--}907^\circ\text{C}$, siendo más grande en muestras de mayor tamaño de

partículas. Esto se relaciona con el equilibrio entre el CO_2 en la atmósfera que rodea las partículas y el CO_2 mineralizado en la superficie de estas. La reacción solo procederá si la presión parcial de CO_2 , en el gas que se encuentra sobre la superficie sólida, es menor que la presión de descomposición del CaCO_3 [84,85].

Figura 28. Isotermas de adsorción-desorción de CO_2 para Calcita, Calcitas calcinadas y Calcitas calcinadas y rehidratadas

Tabla 7. Carbonatación de diferentes muestras bajo condiciones no isotermales a la misma velocidad de calentamiento ($5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$).

Sample	Δ peso (%)	Δ peso ^a (%)	Pérdida total de agua (%)	Pérdida Total (%)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (%)	CaO^b (%)	CaO^c (%)
A15	-41.81	-44.00	-	-41.81	-	-	-
A15C	+26.66	+78.48	-	-26.66	-	100.00	33.97
A15CH	+26.07	+64.68	-7.72	-33.79	31.80	68.20	27.85
A1045	-41.12	-44.00	-	-41.12	-	-	-
A1045C	+32.98	+78.48	-	-32.98	-	100.00	33.51
A1045CH	+25.64	+66.88	-6.50	-32.14	26.75	73.25	28.28
A1M1	-41.86	-44.00	-	-41.86	-	-	-
A1M1C	+33.05	+78.48	-	-33.05	-	100.00	42.11
A1M1CH	+28.39	+63.39	-8.45	-36.84	34.80	65.20	31.61

^a Valor teórico; ^b CaO total; ^c CaO reaccionado a partir del CaO total

Para las muestras calcinadas (A15C, A1045C y A1M1C) expuestas a una corriente de CO_2 , se observa un aumento de peso continuo en una sola etapa que se correlaciona con la formación de CaCO_3 . En las muestras calcinadas y parcialmente

hidratadas (A15CH, A1045CH y A1M1CH) se observa un aumento de peso en dos etapas, relacionadas con la formación de CaCO_3 . La masa final es más baja que la masa inicial y la diferencia de peso se correlaciona con la pérdida de agua de Ca(OH)_2 en su transformación a CaO .

Los resultados obtenidos para las muestras calcinadas (A15C, A1045C y A1M1C) están de acuerdo con los obtenidos para las condiciones no isotérmicas de Montes-Hernandez et al. (2012) [48], aunque inferiores a los obtenidos por estos autores. Esto se debe a que las condiciones de trabajo experimental utilizadas fueron diferentes, Montes-Hernández, et al. (2012) [48] mantuvieron un flujo de CO_2 de 50 ml min^{-1} durante todo el experimento. La carbonatación total se logra a temperaturas superiores a 850°C . En el presente caso, el mayor aumento de peso, debido a la Ecuación 13, fue algo menos de la mitad de la cantidad máxima teórica de acuerdo con dicha Ecuación 13. En otras palabras, el 42,11% del CaO total fue carbonatado. La adsorción total de CO_2 fue mayor en la muestra A1M1C y corresponde a un valor de $330.5 \text{ mg de CO}_2 \text{ g}^{-1}$ de adsorbente.

Con respecto a las muestras calcinadas y parcialmente rehidratadas (A15CH, A1045CH y A1M1CH), la diferencia entre el aumento de peso total y la pérdida de peso total permite el cálculo de la cantidad de agua correspondiente a Ca(OH)_2 y, por lo tanto, la cantidad de Ca(OH)_2 y CaO presentes en las muestras. El aumento de peso en la primera etapa corresponde a la ecuación (2), con el mayor incremento en la muestra de tamaño de partícula promedio más pequeño A1M1CH, 17.57%. En las muestras A15CH y A1045CH, el aumento fue de 14.56% y 14.59%, respectivamente.

Esta reacción supone la liberación simultánea de agua molecular de Ca(OH)_2 y la incorporación de CO_2 en las partículas con la posterior carbonatación, principalmente para partículas pequeñas de Ca(OH)_2 (en torno a $30 \mu\text{m}$), Blamey et al. (2011)[49]. En el presente trabajo, este proceso ocurre incluso para tamaños de hasta $89 \mu\text{m}$ (muestra A15C), aunque la adsorción de CO_2 es algo menor. Este comportamiento parece estar de acuerdo con el establecido por Marsh y Ulrichson

(1985) [38] que indica que la hidratación de CaO a Ca(OH)_2 y la subsiguiente calcinación a CaO , da lugar a un adsorbente mucho más poroso.

Figura 29. Curvas TG (líneas sólidas) y DTA (líneas punteadas).

El segundo aumento de peso corresponde a la reacción de carbonatación del CaO (Ecuación 13). El aumento de peso total fue mayor en la muestra A1M1CH (28.39%). Posteriormente, la descomposición de la calcita formada (CaCO_3) se produce a una temperatura ligeramente inferior a la de las muestras originales. Estos resultados están de acuerdo con los estudios realizados por Montes et al. (2012)[48] que mostraron que la carbonatación de CaO se produce en un amplio rango de temperaturas (100–900 °C) y que la de Ca(OH)_2 se produce en un solo rango estrecho de temperaturas (500–600°C). La adsorción fue inferior a la obtenida por Montes-Hernández et al. (2012) [48], debido, como se ha explicado antes, a que las condiciones de trabajo experimental utilizadas por estos autores fueron diferentes, manteniendo un flujo de CO_2 de 50 ml min^{-1} durante todo el experimento. La adsorción total de CO_2 fue mayor en la muestra A1M1CH y corresponde a un valor de $368.44 \text{ mg de CO}_2 \text{ g}^{-1}$ de adsorbente, lo que muestra que aproximadamente el 32% del CaO total ha reaccionado. La presencia de CaO parcialmente hidratado (A1M1CH) favorece la adsorción de CO_2 , en comparación con la muestra no hidratada (A1M1C) para la cual se obtuvo un valor de $330.5 \text{ mg de CO}_2 \text{ g}^{-1}$ de adsorbente. Además, esto está de acuerdo con el aumento de la

superficie (S_{BET}) y del volumen de poros (V_p) (tabla 6) que ocurren cuando se hidrata la muestra A1M1C y coincide con los resultados comentados por Marsh and Ulrichson (1985) [38].

El mecanismo de la carbonatación ha sido propuesto por diferentes autores (Barker (1973) [39], Bhatia (1983) [41], Mess (1999) [40] y Abanades (2002) [33]). Después de un período de reacción inicial muy rápido, controlado químicamente, se sigue una segunda etapa mucho más lenta, controlada por difusión en las capas de CaCO_3 . Es por esta razón que cuanto más pequeñas son las partículas, más rápida es la etapa de difusión y más profunda es la carbonatación, alcanzando, en algunos casos, la carbonatación total de las partículas.

La tercera prueba que se analizó fue la pérdida de capacidad de adsorción después de varios ciclos de adsorción-calcinación en un aparato ATD-ATG. Las muestras con tamaños de partícula más grandes y más pequeños, A15 y A1M1, se eligieron para el análisis para ver si el tamaño de partícula jugaría un papel importante en el proceso de adsorción. La Figura 30 incluye los diagramas ATD-TG de las muestras A15 y A1M1 después de 5 y 30 ciclos. Después del proceso de calcinación de cada ciclo, la única fase presente fue CaO (no se muestran los diagramas de difracción de rayos X). Según las curvas ATG, hay una reducción considerable en la temperatura a la que se produce la eliminación de CO_2 , de 857 °C a 644 °C (Figura 30 izquierda) y de 840 °C a 682 °C (Figura 30 derecha), en comparación con las muestras originales después de 5 ciclos, y a 644 °C (Figura 30 izquierda) y 702 °C (Figura 30 derecha) después de 30 ciclos. Asimismo, los resultados muestran que la calcinación repetida a 900 °C, sin etapas de hidratación previas, redujo considerablemente la capacidad de adsorción de CO_2 . Este efecto es menos pronunciado (Figura 30 derecha) cuando el tamaño de partícula es más pequeño. En este caso, la muestra A1M1C, después de 30 ciclos, conserva una capacidad de adsorción de 3.83% (30 mg de CO_2 g⁻¹ de adsorbente), más alta que la de la muestra A15C, que es solo el 0.55% (4.3 mg de CO_2 g⁻¹ de adsorbente). Esto concuerda con las microfotografías de transmisión (Figura 31) de las muestras A15C y A1M1C después de 5 y 30 ciclos. En todos los casos, se observaron partículas en capas homogéneas con hábitos hexagonales, con baja porosidad y un tamaño de grano ligeramente mayor para la muestra A15C. Estos resultados están

de acuerdo con los estudios realizados por Abanades (2002) [33], Abanades y Alvarez (2003) [24], Grasa, et al. (2008) [25], y Blamey et al. (2010) [84] que observaron que la capacidad inicial de adsorción / desorción de Calcita después de múltiples ciclos cayó a un valor asintótico como consecuencia de los procesos de sinterización. Además, cuanto más baja es la temperatura y menos tiempo se pasa en el calcinador, menos se produce la sinterización. Los resultados parecen indicar que, después del primer ciclo de calcinación-adsorción, la temperatura de calcinación disminuyó a alrededor de 700 °C, lo que reduce el riesgo de sinterización.

Figura 30. . TG (línea sólida) y DTA (línea punteada): (izquierda) A15 después de 5 ciclos y de 30 ciclos; (derecha) A1M1 después de 5 ciclos y de 30 ciclos—flujo de CO_2 de 20 mL min^{-1} (1 hora)—calcinación aire a 900 °C.

La cuarta prueba consistió en un estudio de la adsorción de CO_2 en un horno tubular (Figura 23) utilizando la muestra calcinada de A1M1 (A1M1C) y calcinada y rehidratada (A1M1CH). Los difractogramas (Figura 32) muestran la presencia de CaO en el primero y Ca(OH)_2 (JCPDS: 04-0733) [23] en el segundo. Una vez colocado en el horno tubular (10 g), se estableció una atmósfera de CO_2 para la cual se pasó un flujo de CO_2 a través del horno tubular durante todo el experimento (1/2 hora), y la temperatura se elevó a 550 °C (condiciones no isotérmicas), intentando simular lo que sucedería en un proceso industrial si el adsorbente se pone en contacto con una corriente de CO_2 . Después de 30 minutos, como se refleja en los patrones de difracción de rayos X (Figura 32), solo en la muestra calcinada y

rehidratada el proceso de carbonatación fue total, ya que todas las reflexiones de rayos X corresponden a la fase de calcita (CaCO_3). La reacción de carbonatación incluye dos procesos simultáneos, eliminación de agua para originar CaO y la adsorción de CO_2 en la superficie de CaO recién creada (Ecuación 2).

Figura 31. Imágenes TEM para Calcitas A15 y A1M1 después de 5 y 30 ciclos de calcinación—flujo de CO_2 de 20 mL min^{-1} (1 hora)—calcinación en aire a 900°C .

En las condiciones experimentales utilizadas, la energía de activación no es suficiente para causar la carbonatación total del CaO , ya que se necesitan temperaturas más altas [48], y en su lugar solo son suficientes para carbonatar el Ca(OH)_2 en el mismo momento en que se descompone en CaO (481°C). Esto está de acuerdo con los estudios de Materic, et al. (2011) [27] que indicaron que la carbonatación del sólido con el gas era mucho mayor cuando el Ca(OH)_2 se carbonataba directamente a temperaturas intermedias, en comparación con la carbonatación de CaO . Por otro lado, cuando la reacción ocurre a temperaturas más bajas, el riesgo de sinterización es muy bajo [84], con la posterior reciclabilidad del adsorbente para ciclos adicionales.

El aumento de peso para la muestra A1M1CH, tratada en un horno tubular, fue del 34,11%, muy cerca de la capacidad teórica del 35,11% y la capacidad de adsorción fue de $577,00\text{ mg g}^{-1}$ cerca del máximo teórico de $593,95\text{ mg g}^{-1}$. Este resultado está de acuerdo con los reportados por Montes-Hernández, et al. (2012) [48], proponiendo una temperatura superior a 300°C para la reacción de carbonatación. Estos autores señalan que a temperaturas inferiores a 600°C en condiciones isotérmicas nunca alcanzan niveles de carbonatación totales utilizando

nanopartículas de Ca(OH)_2 y lo atribuyen a la formación de láminas densas y no porosas de carbonato mineral alrededor de las partículas de Ca(OH)_2 . En condiciones no isotérmicas, logran una carbonatación total a temperaturas cercanas a 600°C , como ya se mencionó en relación con la salida simultánea de H_2O y la formación de carbonato [Blamey et al. (2011)[49]].

Figura 32. Patrones de Difracción de rayos X (XRD) de A1M1C y A1M1CH y A1M1C y A1M1CH calentadas a 550°C en horno tubular con flujo de CO_2 de 20 mL min^{-1} .

El experimento se repitió 10 veces con la misma muestra A1M1, se calcinó y se rehidrató. La fase de calcita (CaCO_3) es la única fase presente después de cada ciclo de carbonatación. No se observaron pérdidas apreciables de capacidad de adsorción. Esto está de acuerdo con Nikulshina et al. (2009) [85] quien informó que después de cinco ciclos de carbonatación-calcinación, la pérdida de capacidad de adsorción fue de 0.1%. La carbonatación se llevó a cabo a $365\text{--}400^\circ\text{C}$, la calcinación a $800\text{--}875^\circ\text{C}$ y no se produce sinterización.

En resumen, se puede concluir que las muestras de Calcita con un tamaño de partícula promedio de 30 μm son las que tienen el tamaño más favorable para la captura de CO_2 . La hidratación previa de los óxidos formados y la temperatura de 550 °C favorecen el proceso de captura de CO_2 .

5.2 Resultados Simulación y cuantificación energética

5.2.1 Diseño del sistema de captura. Balance de materia

El diseño de implantación de un sistema de captura de CO_2 en la instalación térmica de carbón para la generación de electricidad considerada, cuyas condiciones principales de operación están expuestas en las tablas de la 1 a la 3, se ha basado en los resultados obtenidos en la parte experimental.

Tal y como ha quedado descrito en los resultados de la parte experimental, el proceso de captura basado en ciclos de calcinación-carbonatación mejora su eficiencia en la captura de CO_2 con una granulometría fina en torno a 30 μm . Por este motivo se usará la fracción 20-45 μm del material procedente de la trituración, y se evitará la posterior molienda (con el consiguiente ahorro energético). De esta forma se consideran los resultados de la parte experimental y se asegura la granulometría tipo A en la clasificación de Geldart [32] permitiendo una fluidización adecuada en los LFC. El otro criterio a considerar en el diseño es intermediar la hidratación de forma previa a la carbonatación, que se llevaría a cabo justo en el momento de expulsión de las partículas de agua y se elevaría la temperatura del LFC de carbonatación hasta 550 °C. Por otra parte, los gases deben venir libres de SO_2 por las razones antes comentadas. A esos efectos los gases se dirigirán al sistema de captura una vez se ha producido la desulfuración de los mismos, y ya habiendo pasado por el Precipitador Electrostático que eliminó las cenizas volantes. La temperatura de los gases en este punto está en torno a 60 °C. En los estudios de Escosa et al. (2005) [19] se usan, de entre otros, el calor de las reacciones exotérmicas del sistema de captura para elevar la temperatura de los gases en este punto a los 80 °C necesarios para salir por la chimenea de la Central

Térmica, evitando así, tener que usar el calor de alguna extracción de vapor para ello.

La utilización del CaCO_3 en el sistema de captura puede ser ventajoso si en las proximidades de la Planta Térmica existen canteras de este material, ya que, de no ser así, sería necesario la fabricación de un adsorbente artificial, o traerlo desde mayores distancias lo que encarecería mucho los costes dados los volúmenes puestos en juego.

Dada la composición de los gases incluida en la tabla 5, se ha hecho necesario hacer un balance de materia y así conocer los compuestos que se necesitan para el sistema de captura., el cual se resume en la tabla 8. Con todas estas premisas se ha diseñado el sistema de captura de CO_2 que se representa en la figura 33.

Figura 33. Esquema de implantación del Sistema de Captura de CO_2 en Central Térmica de Carbón para la producción eléctrica.

El total de gases procedentes de la combustión de la Central Térmica supone un flujo de 1515 t/h, de las cuales 322 t/h son de CO_2 . Para que tenga lugar la reacción

de descomposición de la Calcita de la ecuación 13 se requieren 410 t/h de CaO y por tanto 732 t/h de CaCO_3 .

Dado que los resultados de la parte experimental no indican pérdida de capacidad en los ciclos en las pruebas realizadas en el horno tubular (se evaluaron hasta 10 ciclos) y no se consideran ni la formación de sulfatos, ni ningún otro tipo de carga sólida circulante añadida, se ha considerado en principio el diseño sin purga. William et al. [28] ya sólo con incluir el efecto de la hidratación en el proceso disminuyeron mucho la carga de CaO no reaccionado, pasando de ratios molares de Ca/ CO_2 de entre 4 y 8 a ratios de 1,6, eso sí, les faltó eliminar la carga de sulfatos y las cenizas.

Tabla 8. Balance de masas ciclos de captura.

	CaCO_3	CaO	CO_2	CA(OH)_2	H_2O	N_2	O_2	SO_2
CALCINADOR ÍTEM 1 (t/h)	732							
CICLÓN ÍTEM 2 (t/h)		410	322					
GASES COMBUSTIÓN ÍTEM 3 + AGUA ADICIONAL (t/h)			322		132	1041	41	1,7
HIDRATADOR ÍTEM 4 (t/h)			322	542		1041	41	1,7
CICLÓN ÍTEM 5 (t/h)			322			1041	41	1,7
LOOP SEAL ÍTEM 6 (t/h)			322	542		1041	41	1,7
CARBONATADOR ÍTEM 7 (t/h)	732				132	1041	41	1,7
CICLÓN ÍTEM 8 (t/h)	732				132	1041	41	1,7

No obstante, a efectos de evaluación económica se ha considerado alguna pequeña pérdida por purga, ya que se trata de un proceso no evaluado aún a escala piloto.

La carga de CaCO_3 necesaria es introducida en un horno calcinador (ítem 1) donde se produce la descomposición de éste en CaO y CO_2 , de acuerdo con la mencionada reacción 4, para lo que será necesario elevar su temperatura hasta 900 °C.

La salida del calcinador deberá disponer de un elemento separador adecuado sólido/gas (ciclón, ítem 2) donde se producirá la separación del gas CO_2 respecto del adsorbente CaO, el cual pasará al siguiente paso donde se encontrará con los gases procedentes de la combustión (ítem 3). El siguiente paso se producirá en un reactor adecuado donde se mezclarán estos gases con la carga sólida de CaO procedente de la calcinación. El reactor más adecuado es un Lecho Fluido

Circulante (LFC, ítem 4) que actuará como Hidratador. El Agua contenida en los gases reaccionará con el CaO sólido de acuerdo con la reacción:

Lo que generará un caudal de 519 t/h de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para que la hidratación sea completa a todo el CaO disponible se requerirá un aporte adicional de 23 t/h al H_2O contenida en los gases dando lugar a un caudal total de 542 t/h de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

En cualquier caso, para que esto sea posible, es necesario mantener el LFC a 320 °C, ya que de lo contrario, la mezcla alcanzará una temperatura de 540 °C (cálculo incluido en anexo III del documento), lo que haría que no se mantuviera estable el Hidróxido formado [28]. Esto es debido a que la reacción de hidratación producida es exotérmica. Para que la mezcla se mantenga a 320 °C, el LFC Hidratador se dispondrá con paredes con tubos con agua. [20] Esta agua captará la energía sobrante del hidratador y será luego aprovechada en un ciclo agua vapor que podrá disponerse para repotenciar el sistema.

La entrada del sólido a LFC será por la parte inferior del Lecho a través de una válvula o sistema Loop Seal impulsado por los propios gases de combustión. [86,87].

Una carga de 1948 t/h de sólidos ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y gases (CO_2 , N_2 , O_2 y SO_2) salen del Hidratador hasta un ciclón (ítem 5) donde se producirá la separación de ambas fases, de manera que sean estos mismos gases los que hagan el empuje en la válvula Loop Seal (ítem 6) de entrada en la parte inferior de LFC Carbonatador (ítem 7) situado a continuación.

La mezcla de gases y sólidos se producirá en un nuevo LFC a 320 °C, donde empezarán a reaccionar el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con el gas CO_2 al no existir ya la limitación de enfriamiento anterior a 320 °C la temperatura aumentará por simple aumento de la presión parcial en el lecho [28]. Se provocan así las reacciones exotérmicas de carbonatación de la ecuación 13 de forma no isoterma, dándose la reacción de CaO con CO_2 de forma simultánea a la expulsión de las partículas de agua. [48] Una vez alcanzados los 550 °C se mantiene esta temperatura a través de tubos de agua dispuestos en las paredes del lecho para estos efectos. De esta forma se repite la experiencia del horno tubular de la parte experimental.

Toda la carga del lecho con el CaCO_3 formado saldrá del mismo hasta un nuevo ciclón (ítem 8) donde se separará la carga sólida de Calcita formada de los gases ya limpios de CO_2 . Esta carga volverá a ser introducida en el calcinador para iniciar un nuevo ciclo, y lo hará a $550\text{ }^\circ\text{C}$ para reducir el gasto energético del mismo.

Los gases limpios se enfriarán en un intercambiador de calor dotado de tubos de agua para recuperar y aprovechar el calor de éstos hasta los $80\text{ }^\circ\text{C}$ necesarios para que salgan por la chimenea de la Planta térmica.

Un detalle importante a tener en cuenta de cara a una implantación real del sistema es la temperatura de calcinación en los nuevos ciclos, ya que la parte experimental demostró que no era necesario mantenerla a $900\text{ }^\circ\text{C}$ pudiendo ser en el entorno de $700\text{ }^\circ\text{C}$, tras varios ciclos de captura, si bien la prueba del horno tubular con 10 ciclos mantuvo la capacidad del adsorbente sin provocar sinterización de la muestra a $875\text{ }^\circ\text{C}$. Una forma de controlar esta temperatura es disminuirla gradualmente sin alterar la concentración de CO_2 a la salida del calcinador. En todo caso estas pruebas serán más adecuadas con un diseño probatorio del sistema a escala piloto.

5.2.2 Modelización del sistema y balance energético

El Sistema de captura de CO_2 propuesto implica determinados consumos energéticos debidos a las reacciones endotérmicas que suponen la descomposición del CaCO_3 (Q1, fig 33. ítem 1) y al transporte de la carga de gases y sólidos circulantes (Q2). El proceso genera también energía debido a las reacciones exotérmicas de Hidratación y Carbonatación en los Lechos Fluidos, de las cuales es posible recuperar la energía sobrante de mantener la temperatura del sistema (Q3 y Q4, fig 33. ítems 4 y 7). También se recupera energía al enfriar la carga de gases limpios (Q5, fig33. ítem 8) tras la carbonatación y del CO_2 capturado. (Q6, fig 33. ítem 2).

En esta situación, el requisito energético en la calcinación balanceará el sistema hacia un mayor consumo de energía dado que el proceso de recuperación implica una pérdida energética debida al rendimiento del mismo, en este caso el calor se pierde en el rendimiento de los ciclos de turbinación de vapor de agua, ya que la

solución para reducir el consumo endotérmico es repotenciar el sistema convirtiendo el calor recuperado en vapor de agua a alta presión para luego turbinarlo y producir electricidad [19,20], lo que implica un rendimiento máximo de un 42% [20,28].

Para conocer el balance total energético del sistema se ha realizado una simulación en el Software Aspen Simulation (Figura 34). La simulación muestra el balance energético ideal, sin tomar en consideración rendimientos. Todas las transformaciones se producen en reactores que trabajan a 1 atm de presión en el sistema. El reactor de calcinación considera la transformación por minimización de la energía libre de Gibbs isoterma a 900 °C y calcula la variación de entalpía en el equilibrio químico y de fases de la reacción (1). Las reacciones de Hidratación y Carbonatación se producen en reactores estequiométricos (RSTOIC de ASPEN PLUS) definiendo la conversión en base de reactivo limitante. La reacción de hidratación (14) se modeliza isoterma a 320 °C y la carbonatación (13) se prevé en un reactor adiabático limitando la temperatura a 550 °C.

De la simulación se desprende que para descomponer la carga de CaCO_3 se requieren 368 MWth, de los cuales sólo podemos aprovechar 171 MWe [68,41] repartidos entre la energía aprovechable en Hidratador, Carbonatador, gases limpios y CO_2 capturado (Q3, Q4, Q5 y Q6). Además, el transporte de la carga de sólidos a través del sistema supone un consumo de 22 MWe (Q2). Para conocer este consumo (Q2) se ha simulado el movimiento de toda la carga de sólidos y gases del sistema a través de ventiladores y considerando la pérdida de carga correspondiente a las tuberías necesarias.

Si el calor requerido en la calcinación se diera a través de un horno de alta eficiencia no emisor como podría ser un horno Rotatorio de Inducción electromagnética, el consumo energético total incluyendo el consumo eléctrico del ventilador sería de 390 MWe (considerando una eficiencia del 100%), este es un consumo superior a la potencia de la Planta Térmica considerada (333 MWe). Por otra parte, se generarían 171 MWe adicionales producidos por la turbinación del vapor generado [41, 40, 68]. Es decir, el balance de energía eléctrica total sería de 113 MWe, (se pasaría de una Planta de 333 MWe a una Planta de 113 MWe). Este balance se expone en la tabla 9. El hecho de usar una fuente no emisora en la

calcinación tiene ventajas medioambientales ya que únicamente habría que secuestrar el CO₂ generado por la Planta térmica pero no económicas ya que resulta poco rentable tener que reducir a 1/3 la producción eléctrica de la central con muchos más costes adicionales.

En cambio, usar un combustible para la calcinación encuentra ventajas económicas, ya que la eficiencia de la energía consumida en origen con el combustible para la generación de calor es mucho mayor, y tampoco se incrementan los problemas ambientales ya que las emisiones añadidas también pueden ser capturadas.

Tabla 9. Balance energético con horno eléctrico.

	MWth	η	MWe
CALCINADOR Q1	368	100%	368
TRANSPORTE NEUMÁTICO Q2	52	42%	22
HIDRATADOR Q3	-140	42%	-59
CARBONATADOR Q4	-4	42%	-2
GASES LÍMPIOS Q5	-199	42%	-84
CO₂ Q6	-62	42%	-26
GENERACIÓN PLANTA TÉRMICA	-925	36%	-333
TOTAL	-910	12%	-113

Figura 34. Modelo de simulación de implantación proyectada sin considerar el origen de la fuente energética en calcinador.

5.2.3 Alternativas para la Calcinación

Dado el elevado consumo energético requerido para la descomposición del CaCO_3 a CaO se contemplan dos alternativas de calcinación, ambas usando Gas Natural como combustible:

- Usar Gas Natural en Horno Rotatorio en combustión con exceso de aire [19].
- Usar gas Natural en combustión de oxígeno con oxidación parcial, reformado de Metano y calcinación simultáneas. [52,55]

5.2.3.1 Gas Natural en combustión con exceso de aire

Este caso sería el simulado en la figura 34 donde ahora se considera que el calor necesario para la calcinación se produce en el interior de un horno rotatorio que usa Gas Natural como combustible. Este tipo de combustible debe suministrarse con ausencia de azufre [57] por lo que sólo emitiríamos más CO_2 pero no repercutiríamos sobre el proceso de captura diseñado al no generarse sulfatos cálcicos.

Los hornos rotatorios para calcinación que usan Gas Natural como combustible tienen rendimientos de hasta un 46,9 % de eficiencia [96] lo que supone que la potencia térmica necesaria en el Gas Natural (GN) para suministrar los 368 MWth al CaCO_3 será de 783 MWth (equivalentes a 328 MWe si fueran turbinadas, muy similar a la energía generada por la planta térmica de 333 MWe). Teniendo en

cuenta la relación del Poder Calorífico Inferior del GN es de 13,89 kWh/kg (Agencia Internacional de la Energía) para los 783 MWth serán necesarios 56,37 t/h de GN y se generarían por tanto 155 t/h adicionales de CO₂.

El CO₂ adicional se genera en el mismo horno y por tanto es capturado junto con el CO₂ procedente de los ciclos de calcinación/carbonatación. El volumen de CO₂ total capturado es de 477 t/h para una generación eléctrica tras la repotenciación de 503 MW_e

Tabla 10. Balance energético GN en combustión con exceso de aire.

	MWth	η	MWe
CALCINADOR Q1	-783		
TRANSPORTE NEUMÁTICO Q2	52	42%	22
HIDRATADOR Q3	-140	42%	-59
CARBONATADOR Q4	-4	42%	-2
GASES LÍMPIOS Q5	-199	42%	-84
CO₂ Q6	-62	42%	-26
GENERACIÓN PLANTA TÉRMICA	-925	36%	-333
TOTAL	-2061	23%	-482

Haciendo el balance energético completo, esta repotenciación queda reducida a 482 MWe ya que a esta generación hay que restar la energía necesaria en mover toda la carga de los ciclos de captura (22MWe). En la tabla 6 se incluye el balance total de energía, la eficiencia energética final baja a un 23%. El CO₂ generado y capturado en términos energéticos es 989 g CO₂/kWh, superior a los 967 g/kWh originales.

5.2.3.2 Alternativas de uso de Gas Natural para calcinación

Otra alternativa de calcinación con GN es usando oxígeno en lugar de aire para su combustión y realizando una oxidación parcial del CH₄. También podría usarse aire, pero haría menos eficiente el proceso térmico debido a la presencia de N₂. Para poder separar el O₂ del aire se dispondrá de una Unidad de Separación del aire (ASU, con sus siglas en inglés). [20]

Esta solución consiste en hacer reaccionar el gas natural con defecto de Oxígeno en un Reactor provocando una oxidación parcial de CH₄ obteniendo CO y H₂ como productos según la reacción (4):

Esta reacción sería simultánea con la descomposición del $CaCO_3$ prevista para los ciclos de captura con la reacción (1) [73], la cual será posible aprovechando la energía liberada por las reacciones exotérmicas. [73,76] Una parte del oxígeno disponible necesariamente se consumirá en primer lugar en la combustión total del CH_4 según la reacción (15):

y el resto del oxígeno disponible se consumirá con la reacción (4).

En total, la energía de las reacciones exotérmicas (4), y (15) compensarán la energía consumida por la reacción endotérmica de calcinación (1) y necesariamente también la reacción:

de reformado de CH_4 , la cual se producirá a partir del CO_2 formado, y una vez consumido el O_2 disponible para las reacciones de combustión.

En el reactor de calcinación será necesario, por tanto, una mezcla inicial a 298K y 1 bar de $CaCO_3$ - CH_4 - O_2 con ratio molar 1:3:2,5; para dar como resultado un producto mezclado en equilibrio a 900 °C y 1 bar de CaO , H_2 , CO , H_2O , y CO_2 con ratio molar 1:4:3:2:1. Esta es la forma de asegurar que se producen todas las reacciones completas en el reactor calcinador, cualquier otra opción de ratio molar como las enunciadas por M. Halmann et al. (2006, 2003) [52,55] obligarían a hacer un proceso por fases secuenciadas.

Estas nuevas corrientes han sido simuladas en el sistema de captura a través de una nueva modelización con Aspen Plus, la figura 35 muestra el nuevo balance de masas y energía del resultado. Para mejorar los resultados, se complementa la simulación añadiendo un reactor Water Shift Gas que recibirá los productos de la calcinación. Los nuevos reactores añadidos en la simulación son estequiométricos (RSTOIC). El modelo simulado considera además la inclusión de distintos elementos separadores de gases, los cuales simulan una separación ideal de los mismos. En esta simulación son dos, el primero de ellos separa los productos procedentes del reactor de calcinación y el segundo separa CO_2 e H_2 ambos productos del reactor Water Shift Gas. La Tecnología necesaria para separar los

gases estas corrientes son consideradas tras la última simulación, una vez concretado el modelo.

La introducción de GN y O₂ en el calcinador se produce a temperatura más fría debido a las condiciones de suministro, no obstante el CaCO₃, una vez iniciado el primer ciclo de captura se introduce a la temperatura que trae desde el carbonatador, en este caso a 579 °C, consiguiendo de esta forma una mayor eficiencia energética, enfriar esta carga para aprovechar su calor turbinando vapor de agua supone una pérdida de rendimiento térmico que si será aprovechable en el calcinador con mayor eficiencia. De acuerdo con los datos de Hessamodin et al. 2018[53] la eficiencia térmica de la oxidación parcial combinada con el reformado de CH₄ alcanza valores próximos comprendidos entre el 74 y el 80%, calculada ésta como el cociente entre la energía química de los productos combustibles y la energía química del combustible de entrada (6). Por otra parte el ratio molar en la alimentación del sistema CaCO₃-CH₄-O₂ (1-3-2,5) a 900 °C es garantía de la descomposición completa del CaCO₃ a CaO. [55].

Figura 35. Simulación de implantación proyectada con calcinador de GN en Oxidación Parcial y Reformado de Metano.

En este caso, el rendimiento térmico total de la oxidación parcial combinada con el reformado de CH_4 resulta de un 75%, lo que está de acuerdo con lo indicado por Hessamodin et al. 2018 [53].

$$\eta = \frac{\text{Energía Química de } H_2 \text{ y } CO}{\text{Imput de energía química de combustible de entrada}} = \frac{W_{H_2} \text{ PCI de } H_2 + W_{CO} \text{ PCI de } CO}{W_{CH_4} \text{ PCI de } CH_4} \quad (6)$$

W: Fracción de masa

PCI CH₄: 13,89 kWh/kg (AIE)

PCI CO, H₂: 2,8kWh/kg, 33,29kWh/kg respectivamente. (AIE)

Con este proceso, en la calcinación se liberarían 322 t/h de gas CO₂, 263 t/h de vapor de H₂O, 59 t/h de H₂ y 615 t/h de CO, además de las 410 t/h de CaO necesarias para el sistema de captura de CO₂. Por otra parte, en la alimentación serán necesarios 732 t/h de CaCO₃, 352 t/h de GN y 585 t/h de O₂. Estos flujos se resumen en la tabla 11. Tras la compensación de las reacciones endotérmicas el proceso de calcinación tendría una $\Delta H = -257$ MWth, que será aprovechada para producir vapor de agua a alta presión por medio de intercambiadores de calor que podrá ser turbinado [19,20,28].

El consumo de GN requerido es importante, pero este consumo es compensado con la elevada eficiencia que se produce en la calcinación y que se reproduce a través de la energía química de sus productos H₂ y CO. No obstante, el aprovechamiento del CO en producciones tan elevadas tiene poca cabida en los mercados actuales, ya que su uso es limitado (laboratorios, extintores,...) y su utilización como combustible produce CO₂. Sin embargo, el H₂ es un bien escaso y una fuente energética limpia con una demanda creciente, dado su potencial como fuente renovable en el consumo energético final [99]. Por tanto, resulta más favorable convertir todo el CO a H₂ en un segundo reactor usando la conversión agua-gas por desplazamiento de CO a H₂ (Water Shift) a través de la reacción (16):

Este proceso tiene rendimientos de conversión de CO superiores al 90%. [88]

Como se puede ver en la fig.35, al reactor de conversión agua-gas entrarán, por tanto, el CO y el agua producidos en el calcinador. En el modelo simulado, esta corriente es previamente separada del resto ya que lo que se pretende es evaluar el mejor aprovechamiento de los productos de la calcinación, y una vez optimizado, evaluar también el proceso de separación en el sistema. Con el mismo criterio, de la corriente original procedente del calcinador se generan otras dos ramas

distintas, una con el H_2 producido y otra con CO_2 y CaO . La corriente de CaO y CO_2 pasa por un ciclón para poder separar el CaO y conducirlo al sistema de captura.

En este proceso se convierte todo el CO a H_2 para lo cual es necesario, además del vapor agua añadida procedente del calcinador, de un aporte de 132 t/h de H_2O adicionales. La producción en el reactor es de 44 t/h de H_2 y 966 t/h de CO_2 con una ΔH de -44 MW_{th} . El CO_2 de esta corriente deberá ser separado del H_2 y finalmente se obtendrán 103 t/h de H_2 entre las dos corrientes. En la tabla 11 se resumen también estos flujos.

Al volumen de CO_2 capturado en los gases de la central térmica hay que añadir el CO_2 producido en la necesaria transformación a H_2 en el segundo reactor, dado el elevado volumen de CO producido en los procesos de oxidación parcial durante la calcinación. Esta transformación ofrece la posibilidad de compensar el gasto en combustible en base al H_2 recuperado. Además, a las entalpías generadas en los reactores de calcinación y de conversión agua-gas se unen también las de recuperación del calor sensible del H_2 y CO_2 recuperado, así como las correspondientes al sistema de captura, lo que permitirá también una repotenciación.

Tabla 11. Balance de flujos generados en la calcinación.

Flujos generados en la calcinación	CH_4	O_2	$CaCO_3$	H_2	CO	H_2O	CaO	CO_2
Alimentación Calcinador (t/h)	352	585	732					
Salida Calcinador (t/h)				59	615	263	410	322
Alimentación Reactor Water Shift (t/h)					615	395		
Salida Reactor Water Shift (t/h)				44				966
Salida CO_2 (t/h)								1288

En la tabla 12 se resume el balance energético de este modelo. La potencia térmica recuperada del sistema es de 1377 MW_{th} , si bien hay que incluir a estas entalpías la eficiencia correspondiente a los intercambiadores de calor ($\eta = 86,5\%$) [20] lo que deja esta energía en 1191 MW_{th} , que podrá ser aprovechada para repotenciar el sistema mediante turbinación de vapor de agua [19,20,28] produciendo 500 MWe , añadidos a la potencia nominal de la central térmica de origen (333 MWe).

Tabla 12. Balance energético. Calcinación con Oxidación Parcial y Reformado de CH₄.

EQUIPOS	ΔH (MWth)	CAUDAL (t/h)	$\eta=0,865$
CALCINADOR	-257	1669	-222
REACTOR WATER SHIFT	-44	1010	-38
INTERCAMBIADOR CO ₂	-349	1287	-302
INTERCAMBIADOR H ₂	-384	103	-332
HIDRATADOR	-140	1948	-121
CARBONATADOR	-4	1948	-3
INTERCAMBIADOR GASES LIMPIOS	-199	1216	-172
SOPLADOR CARGA (MWe)	22	1948	
Total (MWth)	-1.377		-1.191

El problema de esta alternativa es el elevado volumen de CO₂ total a capturar que asciende a un caudal de 1288 t/h para una repotenciación de 500 MWe, si bien el balance total descontando la energía necesaria para mover toda la carga (22MWe) reduce esta repotenciación a 478 MWe y 811 MWe totales, por tanto, el CO₂ generado y capturado asciende a 1588 gCO₂/kWh.

5.2.3.3 Reconversión del CO a CH₄. Reacciones de Sabatier.

El resultado de la simulación anterior del proceso (fig.35) indica un incremento importante en el volumen CO₂ a capturar, como consecuencia de la calcinación a partir de GN, así como un consumo elevado de este combustible. No obstante, es posible mejorar su eficiencia, así como reducir la cantidad de CO₂ que se suma al capturado del proceso térmico de la Central de carbón producido en la calcinación. Las reacciones de oxidación parcial y reformado de CH₄ (reacciones 4 y 5) generan CO e H₂, siendo el CO usado en un segundo reactor para su conversión a H₂ (reacción 16). No obstante, ambos productos, CO e H₂ pueden emplearse en un reactor previo para su conversión a CH₄ a partir de las reacciones de metanización de Sabatier. [89]:

Se trata de reacciones que son además exotérmicas y que alcanzan eficiencias próximas al 80% a escala industrial [59].

En este caso, un reactor recibirá los gases de CO y el H₂ generados en el calcinador, separados previamente del H₂O también producida, y tendrá lugar la reacción (8) evitando parte de la generación de CO₂ que se produce si todo el CO es empleado en el reactor de generación de H₂ a partir de la reacción (16) (Water Shift). De esta forma, además se generará gas CH₄ que podrá ser usado nuevamente en el calcinador reduciendo el consumo de combustible.

Para evaluar esta nueva propuesta se ha realizado una nueva modelización que incluye esta modificación. Esta nueva simulación se muestra en la figura nº 36.

Se añade un nuevo Reactor RSTOIC para la metanización. El modelo incluye también la separación de las corrientes de gases a cada reactor, añadiendo en este caso un nuevo separador para la recuperación del CH_4 . Ese separador también es ideal, siendo evaluado el proceso de separación más adelante como se indicó anteriormente.

Figura 36. Simulación de implantación proyectada con calcinador de GN en Oxidación Parcial y Reformado de Metano, y recuperación de combustible con metanización de H_2 .

Por tanto, a este reactor llegarán 59 t/h de H_2 y 615 t/h de CO, que producirán 156 t/h de CH_4 para todo el H_2 . De esta forma al siguiente reactor llegará menos CO, en concreto 342 t/h que se consumirán generando 25 t/h de H_2 , según la reacción (16). El CO_2 producido en este reactor será de 536 t/h en vez de las 966 t/h que se producían convirtiendo todo el CO a H_2 . El sistema dispone de vapor de agua suficiente con el generado en la reacción anterior y el que proviene de la calcinación, para que tenga lugar la reacción (16), con que en esta ocasión no será necesaria adicción alguna de H_2O .

En la tabla 13 se resumen los flujos de masa que intervienen en la calcinación para esta simulación (a). La tabla incluye también los flujos considerando la máxima eficiencia de conversión en cada reactor (b).

Por efecto de los rendimientos actuales en los reactores, (tabla 13 b) se generan 40 t/h de CO y 12 t/h de H₂ no reaccionados, y el CO₂ total se ve reducido en la misma proporción. La solución para convertir este sobrante y recuperar la metanización perdida es añadir un nuevo reactor Sabatier más pequeño (no modelizado) y pasar por él, el H₂ y CO no reaccionado de forma previa a la entrada de toda la carga al Reactor Water Shift Gas (WSG). Teniendo en cuenta que el rendimiento de la reacción (8) será de un 80%, al Reactor WSG entrarán y saldrán casi la carga prevista inicialmente. En la tabla 14 se resumen estos nuevos flujos.

Tabla 13. Balance de flujos generados en la calcinación con proceso de metanización.

	(a)										(b)							
Flujos generados en la calcinación	CH ₄	O ₂	CaCO ₃	H ₂	CO	H ₂ O	CaO	CO ₂	η	CH ₄	O ₂	CaCO ₃	H ₂	CO	H ₂ O	CaO	CO ₂	
Alimentación Calcinador (t/h)	352	585	732							352	585	732						
Salida Calcinador (t/h)				59	615	263	410	322	100%[76]				59	615	263	410	322	
Alimentación Reactor Sabatier (t/h)				59	615								59	615				
Salida Reactor Sabatier (t/h)	156				342	176			80%[79]	125			12	397	141			
Alimentación Reactor Water Shift (t/h)					342	440							12	397	405			
Salida Reactor Water Shift (t/h)				25		220		536	90%[101]				34	40	198		482	
Salida CO ₂ (t/h)								858									804	

Tabla 14. Balance de flujos generados en la calcinación con doble proceso de metanización.

Flujos generados en la calcinación	η	CH ₄	O ₂	CaCO ₃	H ₂	CO	H ₂ O	CaO	CO ₂
Alimentación Calcinador (t/h)		352	585	732					
Salida Calcinador (t/h)	100%[76]				59	615	263	410	322
Alimentación Reactor Sabatier (t/h)					59	615			
Salida Reactor Sabatier (t/h)	80%[79]	125			12	397	141		
Alimentación Reactor Sabatier 2 (t/h)					12	397	141		
Salida Reactor Sabatier 2 (t/h)	80%[79]	26			2	352	170		
Alimentación Reactor Water Shift (t/h)					2	352	434		
Salida Reactor Water Shift (t/h)	90%[101]				25	35	231		497
Salida CO ₂ (t/h)									819

Tal y como se puede dilucidar de la tabla 14, se obtienen como productos finales de la calcinación 25 t/h de H₂ y 35 t/h de CO. Este CO puede mezclarse con una parte de oxígeno para terminar el ciclo recuperando el calor de la reacción exotérmica producida según la reacción:

Que suponen 102 MW_{th} más recuperables en un intercambiador de calor. [98] Toda esta situación última da lugar a un nuevo balance energético que se resume en la tabla 15.

Tabla 15. Balance energético. Calcinación con Oxidación Parcial y Reformado de CH₄, con doble metanización.

EQUIPOS	ΔH (MWth)	CAUDAL (t/h)	η=0,865
CALCINADOR	-257	1669	-222,305
REACTOR SABATIER 1	-613	674	-530,245
REACTOR SABATIER 2	-99	550	-85,635
REACTOR WATER SHIFT	-112	788	-96,88
REACTOR CO a CO ₂	-102	35	-88,23
INTERCAMBIADOR CO ₂	-233	1287	-201,545
INTERCAMBIADOR H ₂	-88	25	-76,12
HIDRATADOR	-140	1948	-121,1
CARBONATADOR	-4	1948	-3,46
INTERCAMBIADOR GASES LIMPIOS	-199	1216	-172,135
SOPLADOR CARGA (MWe)	22	1948	
Total (MWth)	-1745		-1.598

Al CO₂ total de la tabla 14 hay que añadir el obtenido de la oxidación del CO (17), constituyendo finalmente 874 t/h de CO₂.

En resumen, con el nuevo modelo, y teniendo en cuenta los rendimientos reales de los reactores de acuerdo con la bibliografía, supone una repotenciación de 1745 MWth, o 733 MWe tras la repotenciación mediante turbinación de ciclos agua-vapor [20]. No obstante es necesario tener en cuenta la eficiencia de los intercambiadores de calor, que se corresponde a un 86,5% [20], lo que hace que esta repotenciación sea de 1598 MW th, (tabla 15) y una generación tras

turbinación de 671 MWe. El balance total es de 649 MWe (restando los 22 MWe necesarios para mover toda la carga de captura), los cuales añadidos a los 333MW iniciales implican un total de 982 MWe con captura de CO₂. La captura de CO₂ necesaria en términos energéticos se ve reducida a 890 g/kWh, inferior incluso a la captura previa de combustión completa de GN.

Además, en todo este proceso se obtienen 151 t/h de CH₄, tras la doble metanización (tabla 14), el cual será introducido nuevamente como combustible para la calcinación, reduciendo el combustible necesario en un 43% con el consiguiente ahorro energético. De esta forma la eficiencia energética del proceso de Oxidación parcial combinada con el reformado de Metano definida por la ecuación (6) [53] en este nuevo modelo, pasa a ser del 132%.

En todo este proceso se generan también 25 t/h de H₂, muy necesario en la actualidad como fuente energética renovable para la transición energética [90], razón por la cual tiene un mercado muy atractivo.

5.2.3.4 Separadores de gases.

Con este modelo se ha logrado solucionar el problema del excesivo gas CO₂ resultante del aprovechamiento final de los productos reaccionados en el calcinador pudiendo además recuperar CH₄ para los ciclos lo que reduce el consumo de combustible en el calcinador mejorando ampliamente la eficiencia del sistema. No obstante, resulta absolutamente necesario que tanto el CH₄ como el CO y finalmente el H₂ producido en el WSGR puedan ser separados en cada fase del resto de gases sin que se altere el sistema proyectado.

Siguiendo la secuencia de cada una de las fases desde la salida de los productos del calcinador, se hace necesario separar unas corrientes de otras en cada caso. Del calcinador sale una corriente original formada por CaO sólida, CO, H₂, CO₂ y H₂O, resultantes de las reacciones de oxidación parcial, reformado de CH₄ y calcinación de CaCO₃.

Toda esta carga deberá pasar en la práctica en primer lugar por el ciclón previsto, lo que permitirá extraer el CaO necesario para su incorporación al sistema de captura.

El resto de la carga se introducirá toda en el llamado reactor de Sabatier, lo que provocará la reacción (8) entre CO e H₂ [91], el contenido de CO casi dobla al contenido en CO₂ y necesita menos moles de Hidrógeno para reaccionar. La menor densidad del CO respecto del CO₂ asegura también un contacto más íntimo en el reactor del CO con el H₂.

De igual forma deberá pasar también nuevamente toda la carga por el segundo reactor de metanización para alcanzar el rendimiento previsto.

La carga procedente de este segundo reactor estará por tanto formada por CH₄, CO sobrante, H₂ no reaccionado (2 t/h), CO₂ y H₂O, y deberá ser enfriada a una temperatura inferior a 100 °C para condensar el vapor de agua y así poder separarlo del resto de gases. Este enfriamiento se hará haciendo uso de intercambiadores de calor provistos de tubos de agua que recuperarán el calor existente tal y como estaba previsto en el sistema modelado, con lo que el balance energético original no se ve alterado. La carga resultante tras la eliminación del agua es la formada por CH₄, CO, CO₂ e H₂.

El siguiente paso consistirá en separar el CO del resto de gases para conducirlo al siguiente reactor WSGR donde reaccionará con el H₂O recuperada para su conversión a H₂. La separación del CO del resto de gases será posible utilizando un reactor de Lecho fijo en que cual se usará como adsorbente Carbón Activo previamente dopado con CuCl₂ y activado con N₂ para pasar todo el Cu²⁺ a Cu⁺ quedando así el adsorbente formado por carbón activo con CuCl disperso en sus poros [CuClAC][92].

Fei Gao et al. (2018) [92] demostraron en un trabajo previo la alta capacidad del CuClAC de adsorber/desorber de forma reversible el CO de una corriente de gas de síntesis formada por CO₂, CH₄, CO, N₂ e H₂. A 303°K (30 °C) y 5 bar de presión se produce una adsorción del 93% del CO contenido en la corriente de gas de síntesis, siendo la desorción a la misma temperatura (303°K) y presión de vacío. El adsorbente logra una alta capacidad de adsorción reversible de CO, y puede adsorber preferentemente CO sobre CO₂, CH₄, y H₂, lo que se atribuye a la interacción más fuerte entre el CuCl altamente disperso y el CO a través de la complejación Π , enlace por fuerzas de van der Waals más débil (reversibilidad). En

Fei Gao et al. (2018) [92] se simula esta separación usando ciclos de adsorción/desorción en vacío en 5 etapas con el software Aspen Adsorption.

Usando varios lechos de adsorción/desorción como los simulados por Fei Gao et al. (2018) [92] podrá ser separado el CO de la corriente procedente del reactor de Sabatier, para lo cual será necesario previamente reducir la temperatura de estos gases a 30 °C, recuperando por tanto este calor con tubos de agua, lo que permitirá completar el balance energético previsto sin alterarlo. La adsorción de CO en este sistema es exotérmica (-31,4 kJ/mol) por lo que será necesario recuperar el calor para mantener la temperatura a 30 °C. Este aprovechamiento reduce el consumo energético debido a la fase de desorción (vacío). [92] Suponiendo un aprovechamiento energético máximo de 42%, el consumo necesario en la desorción como máximo será de 18,2 kJ/mol.

Quedará por tanto una corriente de gases formada por CH₄, CO₂ e H₂ (mínima) y CO sobrante (también menor) de la cual será necesario separar el CH₄ para su reutilización como combustible en la calcinación.

Para ello se dispondrá de una columna de destilación a la que precederán cuatro etapas de compresión y refrigeración de acuerdo con el modelo diseñado por Yousef et al. (2017) [93]. Según este modelo, es posible separar CO₂ líquido en el fondo de esta columna de destilación con un 99,5% de pureza sin que se produzca congelación del mismo gracias al reflujo que se produce en la misma. Este reflujo permite separar en la parte alta de la columna el gas CH₄ con un ratio de recuperación del 99,7%.

El modelo de Yousef et al. (2017) [93] fue simulado en el software ASPEN HYSYS versión 8.6, que es un simulador de proceso químico convencional, con la conocida ecuación Peng-Robinson (PR) de modelos de estado y estándar para todas las unidades de proceso. En este proceso la corriente de gas que alimenta la columna de destilación se comprime a 4939 kPa (49 bares) y mantiene su temperatura inicial refrigerando a la salida de cada etapa de compresión hasta la última donde se bajará la temperatura hasta -61 °C mediante un ciclo de refrigeración auxiliar y dirigido a la columna de destilación con las condiciones requeridas (-61 °C, 4939 kPa). El consumo energético en este sistema es de 1,66MJ/kg de CO₂ [93].

El CH_4 será recuperado junto con la mínima cantidad de H_2 residual procedente del reactor de Sabatier y serán conducidos nuevamente al calcinador para su aprovechamiento en la combustión parcial. El H_2 residual mezclado con el CH_4 combustionará en el calcinador produciendo H_2O como producto de combustión, esto hará aún más efectivo el consumo de CH_4 dado el aporte exotérmico de la combustión del H_2 . De acuerdo con Gang Xu et al. [94] en las condiciones de separación del CH_4 ($-61\text{ }^\circ\text{C}$, 4939 kPa), el H_2 tampoco permanece en la mezcla con el CO_2 , por este motivo es recuperado junto al CH_4 .

La nueva corriente resultante de CO_2 será transportada hasta una nueva etapa de compresión donde se mezclará con los productos resultantes del reactor WSG (CO_2 e H_2) una vez éstos hayan sido enfriados y separados del H_2O por condensación (con recuperación del calor desprendido).

De acuerdo con lo señalado por Gang Xu et al. (2012) [94], en la mezcla de CO_2 e H_2 de esta última etapa se podrá separar hasta un 98% del CO_2 a las mismas condiciones previstas en el separador de CH_4 anterior ($-61\text{ }^\circ\text{C}$, 4939 kPa), si bien para asegurar la separación del 100% del H_2 se deberán alcanzar 60 bares de presión. [94] Estos autores analizaron la influencia de la presión de la mezcla de CO_2 e H_2 con la temperatura y con la concentración de CO_2 , resultando que elevando la concentración de CO_2 al 80% o mayores, la elevación de la presión mejora la temperatura de licuefacción requiriendo menos energía de refrigeración. Con bajas concentraciones el efecto empeora y se requiere mucha más energía. En el caso propuesto en el presente trabajo la concentración total de CO_2 en la mezcla es de un 93% lo que permite mejorar aún más el efecto de la temperatura de licuefacción.

En la fig. 37 se esquematiza el proceso de separación en cada fase. Finalmente se obtienen el volumen másico de todos los productos previstos y casi todo el H_2 cuya recuperación final es de 23 t/h , ya que las 2 t/h remanentes a la salida del Reactor de Sabatier son combustionadas en el calcinador.

El consumo energético que supone el primer separador (CuCIAC) es de 63 MWth , el segundo separador para el CH_4 consume 148 MW y el último separador para el H_2 consume 211 MWth , lo que supone un total de 421 MWth . El último separador

ya toma parte de su carga comprimida y enfriada lo que permite que el consumo energético sea para enfriar y comprimir únicamente la carga procedente del reactor WSG.

Faltaría por tanto descontar el consumo energético de los separadores para completar el balance energético del sistema. Partiendo de los - 1598 MWth de entalpía generada, habría que descontar el consumo debido a los separadores (la compresión y ciclo de refrigeración se haría con el propio vapor generado) lo que deja esta energía en -1177 MWth que turbinados suponen 494 MWe, a los que habría que restar los 22 MWe de consumo necesario para mover la carga del sistema de captura quedando finalmente en un aprovechamiento de generación eléctrica tras la repotenciación de 472 MWe, los cuales añadidos a los 333MWe iniciales implican un total de 805 MWe con captura de CO₂.

Figura 37. Esquema de implantación de tecnologías de Separadores de gases.

5.2.4 Evaluación económica

Una vez valoradas técnicamente estas soluciones de implantación, se hace precisa también una evaluación económica. Se han valorado las implantaciones correspondientes a la solución simulada en la fig. 34, considerando la combustión de GN para la calcinación en Horno Rotatorio, y la solución simulada en la fig. 36.

En el primer caso, el único reporte procedente del sistema de captura es la electricidad generada a partir de la turbinación de una cantidad añadida de vapor de agua a alta presión como consecuencia del aprovechamiento de la energía sobrante de las reacciones exotérmicas [19]. No obstante, a este reporte hay que añadir también los ingresos correspondientes a la venta de los excedentes de derechos correspondientes a las emisiones de CO₂ capturadas, que en este caso suponen 322t/h. Se toma como precio medio para el periodo evaluado el valor del derecho acumulado en la media anual del año 2019 a 31 de octubre de acuerdo con lo indicado por el Sistema Europeo de negociación de CO₂ (SendeCO2) y que se corresponde con 25 €/tonelada de CO₂. Este dato es conservador dado que las previsiones auguran una senda creciente del precio de la tonelada de CO₂ [95].

En la tabla 16 se incluyen los parámetros físicos, costes e ingresos anuales de esta solución.

De la tabla 16 se puede deducir claramente que nunca será posible recuperar la inversión realizada ya que los costes superan los ingresos obtenidos por la generación de electricidad extra que inyecta el sistema de captura más los ingresos debidos a la venta de los excedentes de derechos obtenidos por la captura de CO₂. La instalación del sistema supone un coste anual después de ingresos que se añadirá a los costes normales de explotación de la Planta existente de 28,62 €/MWh, (considerando el total de electricidad que genera la planta existente más la repotenciación) lo que hace inviable la instalación con los precios actuales de la electricidad.

Tabla 16. Parámetros físicos, costes e ingresos de la Implantación simulada en fig. 34.

EVALUACIÓN ECONÓMICA SISTEMA DE CAPTURA			
PARÁMETROS FÍSICOS			
Alimentación:			
	t/h	Horas/año	8.000
CaCO ₃	732		
GN	56		
O ₂	112		
CO ₂	322		
Producción anual:			
Electricidad	1.192.000	MWh	
INVERSIÓN (€)			
EQUIPOS (a)			356.205.162
Interés durante la construcción (5%)			17.810.258
Gastos de Puesta en marcha (5%)			17.810.258
TOTAL			391.825.678
COSTE ANUAL (€)			
			PRIMER AÑO
Amortización capital (15%)		58.773.852	58.773.852
Operación y mantenimiento (2%)		7.836.514	7.836.514
Coste GN (b)		149.155.020	149.155.020
Coste CaCO ₃ *		3.513.600	35.136.000
TOTAL ANUAL		219.278.985	250.901.385
Ventas Anual (€)			
Electricidad (c)			59.600.000
Derechos de Emisión			64.400.000
TOTAL ANUAL			124.000.000

(a) Considera Coste de Inversión en equipos/kW para Plantas de carbón pulverizado con sistema de captura [20,96] para la repotenciación requerida y actualizado al momento actual según los índices de precios industriales del Instituto Nacional de Estadística. A este coste de inversión se añade el correspondiente a los Reactores de Lecho Fluidizado para Hidratador y Carbonatador, Ciclones y ventilador soplante del sistema de captura según Kelly Ibsen (2006) [97] también actualizados al momento actual.

(b) Considera precio GN Mercado Mayorista Europeo del Gas €/MWh (Octubre 2018). CNMC[98]

(c) Considera precio medio (50 €/MW) del Mercado Nacional de Producción de Energía Eléctrica 2018. (CNMC, Comisión Nacional de Mercados y la Competencia)

* Se asume un 10% de purga de CaCO₃, que es la única reposición anual de adsorbente prevista. Se estima un coste de 6€/t de CaCO₃ triturada y tamizada.

5.2.4.1 Evaluación económica alternativa.

A continuación, se valora la segunda solución evaluada, que pasa por calcinar usando Gas Natural en combustión con oxígeno, con oxidación parcial, Reformado de Metano y Calcinación simultáneos, más metanización de CO. Con esta solución se pretende eliminar los costes asociados al excesivo consumo energético requerido invirtiendo la captura de CO₂ de la instalación en una repotenciación viable económicamente.

En la tabla 17 se incluyen todos los parámetros físicos, costes e ingresos de esta solución (fig. 36).

En esta ocasión, además de la electricidad generada por motivo de las reacciones exotérmicas de los ciclos de captura, se producen H₂ y CH₄ como subproductos de los procesos de calcinación (oxidación parcial y reformado de Metano), procesos de metanización y Water Shift Gas posteriores. Además, estos procesos también generan energía que es aprovechada en la generación de electricidad.

Se producen 151 t/h de CH₄ que es nuevamente incorporado para su consumo en la calcinación, optimizando el sistema puesto que reduce el consumo de GN en un 43%, y se producen también 23 t/h de H₂, el cual resulta muy atractivo en el mercado actual dado su potencial para la generación de electricidad a partir de energías renovables. [90] El precio medio del H₂ procedente del reformado de GN se sitúa en 4,5 €/kg, [99] siendo aún mayor su coste si se compra H₂ generado a partir de electrólisis [90,99]. Por su parte el precio del GN en el mercado Mayorista Europeo es de 21€/MWh (0,33 €/kg) a Junio de 2018 [98]. No se consideran costos de consumo de agua ya que el propio sistema genera agua de sobra y es autosuficiente.

A partir de los datos de costos e ingresos anuales se analizan los flujos de caja para el periodo 2018-2030 considerado fundamental para la transición energética. A partir de estos datos se calculan el Valor Actual Neto (VAN) de esta inversión, así como la Tasa Interna de Rendimiento (TIR) y el Periodo de Retorno (PR) para un costo de actualización de capital del 5%. [52] La tabla 17 resume estos valores.

Tabla 17. Parámetros físicos, costes e ingresos de la Implantación simulada en fig. 36.

EVALUACIÓN ECONÓMICA SISTEMA DE CAPTURA			
PARÁMETROS FÍSICOS			
Alimentación:	Primer año [t/h]	Anual [t/h]	
CaCO ₃	732	73,2	
GN	352	201	
O ₂	607	607	
CO ₂	874	874	
Producción:			
H ₂	23		
GN	151		
Electricidad (MW)	472		
Horas/año	8.000		
INVERSIÓN (€):			
EQUIPOS (a)		838.056.960	
Interés durante la construcción (5%)		41.902.848	
Gastos de Puesta en marcha (5%)		41.902.848	
TOTAL		921.862.655	
COSTE ANUAL (€)		PRIMER AÑO	
Amortización capital (15%)		138.279.398	138.279.398
Operación y mantenimiento (2%)		18.437.253	18.437.253
Coste O ₂		218.520.000	218.520.000
Coste GN		531.846.000	931.392.000
Coste CaCO ₃ (b)		3.513.600	35.136.000
TOTAL ANUAL		910.596.251	1.341.764.651
VENTAS ANUAL (€)			
H ₂		828.000.000	
Electricidad		188.800.000	
Derechos de Emisión		174.800.000	
TOTAL ANUAL		1.191.600.000	

- (a) Considera el coste de Planta con reactor de oxidación Parcial y reformado de CH₄ mas Reactor para Water shift [52] por t/h de GN consumido, más el coste de los equipos intercambiadores de calor [100], tuberías, turbinas y generador según [101] coste por tonelada de O₂ [52] y coste de instalación de Reactores de Metanización, conversión CO a CO₂, Hidratador, Carbonatador, de Ciclonas y de ventilador soplante del sistema de captura según [97], todos actualizados al momento actual según los índices de precios industriales del Instituto Nacional de Estadística. Se han incluido también el coste de los Separadores de CO, CH₄, H₂ y CO₂ según Gang Xu et al. (2012) [94] y John L et al. (2018)[102]
- (b) Se asume un 10% de purga de CaCO₃, que es la única reposición anual de adsorbente prevista. Se estima un coste de 6€/t de CaCO₃ triturada y tamizada.

Tabla 18. Evaluación económica sistema de captura de CO₂ (VAN, TIR y PR) de la Implantación simulada fig. 36.

VAN:	1.418.579.627 €		
Inversión:	-921.862.655 €	Coste capital:	5%
	Flujos de caja actualizados	Nº años	
Año 0	-150.164.651	0	2018
Año 1	267.622.618	1	2019
Año 2	254.878.684	2	2020
Año 3	242.741.603	3	2021
Año 4	231.182.479	4	2022
Año 5	220.173.790	5	2023
Año 6	209.689.324	6	2024
Año 7	199.704.118	7	2025
Año 8	190.194.398	8	2026
Año 9	181.137.522	9	2027
Año 10	172.511.926	10	2028
Año 11	164.297.072	11	2029
Año 12	156.473.402	12	2030
PR:	5 años		
TIR	15,05%		

De acuerdo con estos resultados, el sistema es rentable, no obstante, hay que hacer una inversión alta y por tanto no se amortiza hasta el quinto año de vida de la instalación. La rentabilidad para el periodo considerada es con una TIR del 15,05%. Sin embargo, el proceso considerado puede llegar a ser muy rentable si se extiende la vida del mismo sólo unos años, por ejemplo, si se alarga la vida de la instalación hasta el año 2036, con sólo 6 años más, el VAN obtenido es un 56% más alto como puede verse en la tabla 19.

Tabla 19. Evaluación económica sistema de captura de CO₂ (VAN, TIR y PR) de la Implantación simulada fig. 36 a 2036.

VAN:	2.212.790.432 €		
Inversión:	-921.862.655 €	Coste capital:	5%
	Flujos de caja actualizados	Nº años	
Año 0	-150.164.651	0	2018
Año 1	267.622.618	1	2019
Año 2	254.878.684	2	2020
Año 3	242.741.603	3	2021
Año 4	231.182.479	4	2022
Año 5	220.173.790	5	2023
Año 6	209.689.324	6	2024
Año 7	199.704.118	7	2025
Año 8	190.194.398	8	2026
Año 9	181.137.522	9	2027
Año 10	172.511.926	10	2028
Año 11	164.297.072	11	2029
Año 12	156.473.402	12	2030
Año 13	149.022.287	13	2031
Año 14	141.925.988	14	2032
Año 15	135.167.608	15	2033
Año 16	128.731.055	16	2034
Año 17	122.601.005	17	2035
Año 18	116.762.862	18	2036
TIR	16,39%		

6 Conclusiones.

Con este trabajo se ha pretendido caracterizar la calcita (CaCO_3) para optimizarla como adsorbente adecuado en la captura de CO_2 de centrales térmicas convencionales de carbón mediante la tecnología ciclos de calcinación carbonatación.

Para ello se ha analizado la influencia del tamaño de partícula de Calcita procedente de cantera en la eficiencia de la captura de CO_2 . El objetivo final es su aplicación en la eliminación del CO_2 de los gases emitidos por las centrales eléctricas de carbón. Se han estudiado tres fracciones de tamaño diferente de partícula $<500\ \mu\text{m}$, $<100\ \mu\text{m}$ y $<45\ \mu\text{m}$. Se utilizaron Calcita, Calcita calcinada y Calcita calcinada y rehidratada, y se caracterizaron por medio de Difracción de rayos X, Isotermas de adsorción de N_2 , análisis Termogravimétrico, Microscopía electrónica de transmisión y tamaño de partícula mediante Difracción láser. El proceso de calcinación tuvo poco efecto sobre el tamaño de partícula de las muestras más pequeñas A1045 y A1M1 (en torno a $30\ \mu\text{m}$). Las isotermas de N_2 y CO_2 mostraron un aumento muy importante en la superficie de las muestras calcinadas y rehidratadas (A15CH, A1045CH y A1M1CH) con respecto a las muestras calcinadas o prístinas. Asimismo, se observó el mismo valor de diámetro promedio de poro ($3,97\ \text{nm}$) en las muestras A045CH y A1M1CH. Los resultados de las isotermas de CO_2 muestran que la capacidad de adsorción física de CO_2 usando calcita, calcita calcinada o calcita rehidratada y calcinada es muy baja, aunque el tamaño de partícula era pequeño ($30\ \mu\text{m}$). Los mejores resultados se obtuvieron para la muestra A1M1CH ($5,3\ \text{mg de CO}_2\ \text{g}^{-1}$ de adsorbente). Incluso cuando la presión aumenta a 23 bares de CO_2 , la captura es baja, la muestra A1M1C adsorbió $7,9\ \text{mg de CO}_2\ \text{g}^{-1}$ de adsorbente. Esta misma muestra a la presión de 1 bar solo capturó $2,3\ \text{mg de CO}_2\ \text{g}^{-1}$ de adsorbente. Por el contrario, la captura química a alta temperatura fue más eficiente. Con respecto a las muestras calcinadas expuestas a una corriente de CO_2 , la mayor adsorción de CO_2 fue para la muestra con el tamaño de partícula más pequeño A1M1C ($330,5\ \text{mg de CO}_2\ \text{g}^{-1}$ de adsorbente). En las calcitas calcinadas y parcialmente rehidratadas, la adsorción mejora, la adsorción total de CO_2 fue mayor en la muestra A1M1CH ($368,44\ \text{mg de CO}_2\ \text{g}^{-1}$ de adsorbente). La calcinación repetida a $900\ ^\circ\text{C}$, sin etapas de hidratación previas,

reduce considerablemente la capacidad de adsorción de CO_2 . Este efecto fue menos pronunciado cuando el tamaño de partícula fue menor, donde la muestra A1M1C, después de 30 ciclos, retuvo una capacidad de adsorción de $30 \text{ mg de CO}_2 \text{ g}^{-1}$ de adsorbente, más alta que la de la muestra A15C, que fue solo de $4.3 \text{ mg de CO}_2 \text{ g}^{-1}$ de adsorbente. Finalmente, cuando la adsorción de CO_2 se llevó a cabo en un horno tubular a 550°C , justo en el momento en que se descompuso el Ca(OH)_2 , la adsorción fue prácticamente total ($577 \text{ mg de CO}_2 \text{ g}^{-1}$ de adsorbente). Cuando la muestra calcinada se rehidrata completamente después de cada ciclo, la pérdida de la capacidad de adsorción es prácticamente despreciable, lo que mejora la reciclabilidad del adsorbente para los ciclos subsiguientes.

Con estos resultados en la parte experimental, parecen haberse resuelto algunas de las hipótesis que se planteaban en esta investigación. Es decir, se ha encontrado la forma de prolongar la vida de adsorbente en los ciclos de captura, así como la eficiencia en la misma, siendo muy importantes, tanto el tamaño de partícula (en torno a $30 \mu\text{m}$) como hidratar el adsorbente CaO de forma previa a su carbonatación, resultando fundamental que ésta coincida con la expulsión de la molécula de agua de las partículas hidratadas.

Por otra parte, relacionando la bibliografía con los resultados experimentales, se ha puesto de manifiesto también, la importancia de evitar sobrecargar de sólidos cualquier sistema de captura formado por ciclos de calcinación-carbonatación, ya que dificultan el contacto sólido-gas entre adsorbente y adsorbido, provocando en la mayoría de los casos la sinterización de las partículas de CaO no reaccionadas y limitan la cantidad de gases sobre los que es posible actuar. Por este motivo, resultan indispensables, no tratar de usar la desulfuración en el mismo proceso de captura de CO_2 , como no incluir dentro de estos ciclos otras partículas procedentes de la combustión de combustibles sólidos utilizados para la fase de calcinación. Además, una pérdida muy importante de la eficiencia en la carbonatación se debe a la desulfuración conjunta en los ciclos de carbonatación, el Sulfato Cálcico cristaliza envolviendo partículas de CaO no reaccionada, la cual no volverá a poder usarse como adsorbente. Toda esta sobrecarga además eleva el consumo energético necesario para mover todo el sistema.

No obstante, aún quedaban algunas limitaciones a la aplicación de esta tecnología en la Captura de CO₂ en Centrales Térmicas de carbón para la generación de electricidad, y es que los requisitos energéticos del sistema de captura son excesivos. Teniendo en cuenta que parte del problema ya estaría resuelto por los resultados de la parte experimental, se han evaluado hasta 3 simulaciones de una posible implantación de esta tecnología tomando en consideración los resultados previos experimentales. Los datos de análisis inmediato y elemental de los carbones usados en una central térmica tipo convencional han servido para determinar los gases de combustión que se generan en ella y partiendo de un diseño previo de captura, con el software Aspen Plus V10 se han simulado las implantaciones de la captura del CO₂ disuelto en estos gases. La primera simulación (fig 34) sirve para conocer los balances de masa y energía del sistema, dejando la evidencia del excesivo consumo energético (el balance energético total hace que se pase de una generación de 333 MWe a 113 MWe debido a los consumos energéticos de la captura). Este consumo tan elevado se debe fundamentalmente a la calcinación y a que no es posible recuperar toda la energía consumida en el calcinador en el bucle de reacciones, la forma de recuperar esta energía es convirtiéndola en trabajo en una turbina de vapor y generar electricidad en un alternador, lo que implica un rendimiento máximo de un 42%. [20] Esto implica que sólo usando una fuente energética de mayor eficiencia en el calcinador será posible obtener un mayor rendimiento. Se valoran dos posibilidades, ambas usando GN (GN dulce [57]), una en combustión normal con exceso de aire en un horno rotatorio para calcinar el CaCO₃, y otra usando oxígeno para su combustión en un reactor con oxidación parcial y reformado de CH₄ simultáneos a la calcinación, seguido de un segundo reactor Water Shift Gas para mejorar la eficiencia del sistema. En ambos casos se genera más CO₂, si bien todo es capturado en el sistema, y en ambos casos también se persigue una repotenciación del sistema en base a las reacciones exotérmicas de la captura. En el primer caso la repotenciación conseguida es de 149 MWe adicional pero no es suficiente para mejorar la eficiencia del CO₂ producido y capturado por kwh elevando algo el existente en la Planta Térmica hasta 989 g/kwh. La segunda modelización supone una repotenciación importante de 478 MWe, y además se obtienen 103 t/h de H₂ lo que eleva la eficiencia energética de la calcinación al 75% [53]. No obstante, la

cantidad de CO_2 emitida y capturada resulta excesiva, empeorando el resultado anterior hasta 1588 g/kwh de CO_2 . Aunque estas emisiones sean todas capturadas resulta problemático generar tanto CO_2 ya que complica su salida posterior. Para mejorar estos resultados se hace una tercera simulación (fig.36) donde se incluye un reactor previo al WSG de manera que se emplee todo el H_2 producido en la calcinación con el CO y se transformen en CH_4 de acuerdo con la reacción de Sabatier (8), para poder así usar nuevamente este CH_4 en la calcinación reduciendo el consumo de combustible en un 43%. Posteriormente se emplea el CO restante en un reactor WSG generando 25 t/h de H_2 . Esta innovación aumenta enormemente la eficiencia de la calcinación a un 132% por efecto de la reducción del consumo de combustible, y a su vez retiene parte del CO_2 que se formaba en la segunda simulación en forma de CH_4 para ser usado cíclicamente en la calcinación con lo que se reduce el CO_2 producido y capturado en 430 t/h. De esta forma mejoran tanto la eficiencia energética del sistema como la eficiencia en el CO_2 producido que pasa a ser de 890 g/kWh. No obstante, en todas estas simulaciones faltaba añadir el proceso de separación de gases necesario para poder llevar a cabo todo el proceso de aprovechamiento energético con los productos resultantes de la calcinación. En este caso serán necesarios 3 separadores de alta eficiencia demostrada en la bibliografía [92–94] para poder recuperar tanto el CO para alimentar el reactor WSG que genera el H_2 , como el CH_4 que reduce el consumo de combustible en el calcinador y finalmente recuperar este H_2 generado y capturar todo el CO_2 del sistema. Estos separadores suponen un consumo energético de 421 MW_{Th} , pero, aun así, la alta eficiencia del sistema permite recuperar 1177 MW_{Th} los cuales producen hasta 472 MWe de electricidad, (una vez descontado el consumo de ventiladores para mover toda la carga del sistema)

Para poder valorar definitivamente las soluciones adoptadas se hace una evaluación económica tanto de la primera simulación (fig. 34) como de la última y más eficiente solución simulada (fig. 36). El primer caso deja unos flujos de ingresos debidos a la generación de electricidad por la repotenciación conseguida más los ingresos debidos a la venta de los excedentes de derechos de emisión por el CO_2 capturado inferior a los gastos de forma que elevan los costos de explotación

de la instalación térmica con 28,62 €/MWh lo que hace inviable la actuación con los precios actuales de la electricidad.

En el segundo caso la implantación resulta un negocio rentable para el periodo de transición energética considerado (2018-2030) con un VAN de 1.418.579.627€ y una TIR del 15,05%, si bien la elevada inversión necesaria para el corto periodo considerado hace que la inversión no se recupere hasta el quinto año de vida de la instalación. Es necesaria una reinversión muy grande que genere mucha más potencia eléctrica para que haga rentable la captura de una planta de inferior capacidad. Sin embargo, el proceso construido es mucho más rentable alargando la vida de la instalación, sólo extendiendo 6 años el periodo proyectado, en VAN se eleva un 56%, lo que permitiría, aún en periodo de cumplimiento de los objetivos de mitigación de emisiones (al año 2036) alcanzar una rentabilidad muy importante de la instalación y contribuir a la transición energética con 472 MWe de potencia firme libre de emisiones, y con la generación de 23 t/h de H₂ que serán muy útiles como fuente de generación renovable.

Las futuras líneas de investigación deberían confirmar los datos experimentales a escala de planta piloto, tanto para la captura de CO₂ proyectada, como para los distintos reactores y elementos de separación de gases para los productos procedentes de la calcinación. Estos datos podrán dar una mejor idea de la eficiencia real del proceso proyectado y permitirán valorar de mejor forma su potencial aplicación.

7 Bibliografía

- [1] Naciones Unidas. UNFCC. Aprobación del Acuerdo de París. 2015.
- [2] IPCC. CARBON DIOXIDE CAPTURE AND STORAGE. 2005.
- [3] BP. BP Statistical Review of World Energy. 2018.
- [4] COMISIÓN EUROPEA. Hoja de ruta hacia una economía hipocarbónica competitiva en 2050. Bruselas: 2011.
- [5] Singh P, Haines M. A review of existing carbon capture and storage cluster projects and future opportunities. *Energy Procedia*, vol. 63, Elsevier Ltd; 2014, p. 7247–60. doi:10.1016/j.egypro.2014.11.761.
- [6] Zero Emission Platform. Business models for commercial CO₂ transport and storage Delivering large-scale CCS in Europe. 2014.
- [7] Bellona Europe. Scaling the CO₂ storage industry: A study and a tool. vol. 32. Bruselas: 2014.
- [8] Bui M, Adjiman CS, Bardow A, Anthony EJ, Boston A, Brown S, et al. Carbon capture and storage (CCS): The way forward. *Energy Environ Sci* 2018;11:1062–176. doi:10.1039/c7ee02342a.
- [9] Fuss S, Canadell JG, Peters GP, Tavoni M, Andrew RM, Ciais P, et al. COMMENTARY: Betting on negative emissions. *Nat Clim Chang* 2014;4:850–3. doi:10.1038/nclimate2392.
- [10] Sewel Lord Harrison Baroness Symons of Vernham Dean Baroness Howarth of Breckland Lord Tomlinson Lord Jopling, Lord, James of Blackheath Lord Walpole Lord Mitchell Lord Whitty Lord Paul, Lord. The European Union Committee Information about the Committee Contacts for the European Union Committee. 2008.
- [11] Heuberger CF, Staffell I, Shah N, Mac Dowell N. Quantifying the value of CCS for the future electricity system. *Energy Environ Sci* 2016;9:2497–510. doi:10.1039/c6ee01120a.
- [12] Baena-Moreno FM, Rodríguez-Galán M, Vega F, Alonso-Fariñas B, Vilches Arenas LF, Navarrete B. Carbon capture and utilization technologies: a literature review and recent advances. *Energy Sources, Part A Recover Util Environ Eff* 2019;41:1403–33. doi:10.1080/15567036.2018.1548518.
- [13] Cheah WY, Ling TC, Juan JC, Lee DJ, Chang JS, Show PL. Biorefineries of carbon dioxide: From carbon capture and storage (CCS) to bioenergies production. *Bioresour Technol* 2016;215:346–56. doi:10.1016/j.biortech.2016.04.019.
- [14] Alaswad A, Dassisti M, Prescott T, Olabi AG. Technologies and developments of third generation biofuel production. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;51:1446–60. doi:10.1016/j.rser.2015.07.058.
- [15] Plataforma Tecnológica Española del CO₂. Captura de CO₂: tecnologías para una captación a gran escala. 2014.
- [16] Cuéllar-Franca RM, Azapagic A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *J CO₂ Util* 2015;9:82–102. doi:10.1016/J.JCOU.2014.12.001.
- [17] Ströhle J, Junk M, Kremer J, Galloy A, Epple B. Carbonate looping experiments in a 1 MWth pilot plant and model validation. *Fuel* 2014;127.
- [18] Arias B, Diego ME, Abanades JC, Lorenzo M, Diaz L, Martínez D, et al. Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot. *Int J Greenh Gas Control* 2013;18:237–45. doi:10.1016/J.IJGGC.2013.07.014.
- [19] Escosa JM, Cortes C, Romeo LM. IMECE2005-79883 REPOWERING OF FOSSIL FUEL POWER PLANTS AND REVERSIBLE CARBONATION/CALCINATION CYCLE FOR CO₂ ABATEMENT. 2005.
- [20] Romeo LM, Abanades JC, Escosa JM, Paño J, Giménez A, Sánchez-Biezma A, et al. Oxyfuel carbonation/calcination cycle for low cost CO₂ capture in existing power plants. *Energy Convers Manag* 2008;49:2809–14. doi:10.1016/j.enconman.2008.03.022.
- [21] Luo C, Zheng Y, Guo J, Feng B. Effect of sulfation on CO₂ capture of CaO-based sorbents during calcium looping cycle. *Fuel* 2014;127:124–30. doi:10.1016/j.fuel.2013.09.063.
- [22] Shimizu T, Hiramata T, Hosoda H, Kitano K, Inagaki M, Tejima K. A twin fluid-bed reactor for

- removal of CO₂ from combustion processes. *ICHEME* 1999;77 (Part A:62–68.
- [23] Aihara M, Nagai T, Matsushita J, Negishi Y, Ohya H. Development of porous solid reactant for thermal-energy storage and temperature upgrade using carbonation/decarbonation reaction. *Appl Energy* 2001;69:225–38.
- [24] Abanades JC, Alvarez D. Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime. *Energy and Fuels* 2003;17:308–15. doi:10.1021/ef020152a.
- [25] Grasa GS, Abanades JC, Alonso M, González B. Reactivity of highly cycled particles of CaO in a carbonation/calcination loop. *Chem Eng J* 2008;137:561–7. doi:10.1016/j.cej.2007.05.017.
- [26] Silaban A, Narcida M, Harrison D. Characteritics of the reversible reaction between CO₂ (g) and calcined dolomite. *Chem Eng Commun* 1996;146:149–162.
- [27] Materic V, Smedley SI. High temperature carbonation of Ca(OH)₂. *Ind Eng Chem Res* 2011;50:5927–32. doi:10.1021/ie200367w.
- [28] Wang W, Ramkumar S, Wong D, Fan LS. Simulations and process analysis of the carbonation-calcination reaction process with intermediate hydration. *Fuel* 2012;92:94–106. doi:10.1016/j.fuel.2011.06.059.
- [29] Abanades JC, Alonso M, Rodríguez N, González B, Grasa G, Murillo R. Capturing CO₂ from combustion flue gases with a carbonation calcination loop. Experimental results and process development. *Energy Procedia* 2009;1:1147–54. doi:10.1016/j.egypro.2009.01.151.
- [30] Romeo LM, Lara Y, Lisbona P, Escosa JM. Optimizing make-up flow in a CO₂ capture system using CaO. *Chem Eng J* 2009;147:252–8. doi:10.1016/j.cej.2008.07.010.
- [31] Ströhle J, Galloy A, Epple B. Feasibility study on the carbonate looping process for post-combustion CO₂ capture from coal-fired power plants. *Energy Procedia* 2009;1:1313–20. doi:10.1016/j.egypro.2009.01.172.
- [32] Daizo Kunii and, Octave Levenspiel. CIRCULATING BED REACTORS. *Chem Eng Sci* 1997;Vol.52, N°:2471–82.
- [33] Abanades JC. The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃. vol. 90. 2002.
- [34] Grasa GS, Abanades JC. CO₂ capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:8846–51. doi:10.1021/ie0606946.
- [35] Grasa GS, Alonso M, Abanades JC. Sulfation of CaO Particles in a Carbonation/Calcination Loop to Capture CO₂. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:1630–5. doi:10.1021/ie070937+.
- [36] THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. DIRECTIVE 2010/75/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). Bruselas: 2010.
- [37] Li GG, Keener TC, Stein AW, Khang SJ. CO₂ reaction with Ca(OH)₂ during SO₂ removal with convective pass sorbent injection and high temperature filtration. *Environ Eng Policy* 1999;2:47–56. doi:10.1007/bf03500906.
- [38] Marsh DW, Ulrichson DL. Rate and diffusional study of the reaction of calcium oxide with sulfur dioxide. *Chem Eng Sci* 1985;40:423–33. doi:10.1016/0009-2509(85)85104-6.
- [39] Barker R. The reversibility of the reaction CaCO₃ = CaO + CO₂. *J Appl Chem Biotechnol* 1973;23:733–742.
- [40] Mess D, Sarofim AF, Longwell JP. Product layer diffusion during the reaction of calcium oxide with carbon dioxide. *Energy Fuels* 1999;13:999–1005.
- [41] Bhatia SK, Perlmutter DD. Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction. *AIChE J* 1983;29:79–86. doi:10.1002/aic.690290111.
- [42] Prigiobbe V, Poletti A, Baciocchi R. Gas-solid carbonation kinetics of Air Pollution Control residues for CO₂ storage. *Chem Eng J* 2009;148:270–8. doi:10.1016/j.cej.2008.08.031.
- [43] Stendardo S, Foscolo PU. Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas-solid reaction within the grains of a particulate sorbent. *Chem Eng Sci* 2009;64:2343–52. doi:10.1016/j.ces.2009.02.009.
- [44] Sun P, Grace JR, Lim CJ, Anthony EJ. A discrete-pore-size-distribution-based gas-solid model

- and its application to the $\text{CaO} + \text{CO}_2$ reaction. *Chem Eng Sci* 2008;63:57–70. doi:10.1016/j.ces.2007.08.054.
- [45] Fernández Bertos M, Simons SJR, Hills CD, Carey PJ. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO_2 . *J Hazard Mater* 2004;112:193–205. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.04.019.
- [46] Chen M, Wang N, Yu J, Yamaguchi A. Effect of porosity on carbonation and hydration resistance of CaO materials. *J Eur Ceram Soc* 2007;27:1953–9. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.101.
- [47] Beruto DT, Botter R. Liquid-like H_2O adsorption layers to catalyze the $\text{Ca(OH)}_2/\text{CO}_2$ solid-gas reaction and to form a non-protective solid product layer at 20 °C. n.d.
- [48] Montes-Hernandez G, Chiriac R, Toche F, Renard F. Gas-solid carbonation of Ca(OH)_2 and CaO particles under non-isothermal and isothermal conditions by using a thermogravimetric analyzer: Implications for CO_2 capture. *Int J Greenh Gas Control* 2012;11:172–80. doi:10.1016/j.ijggc.2012.08.009.
- [49] Blamey J, Lu DY, Fennell PS, Anthony EJ. Reactivation of CaO -based sorbents for CO_2 capture: Mechanism for the carbonation of Ca(OH)_2 . *Ind Eng Chem Res* 2011;50:10329–34. doi:10.1021/ie200912s.
- [50] Yong Z, Mata V, Rodrigues AE, Frias R. Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review. vol. 26. 2002.
- [51] Lin S, Kiga T, Wang Y, Nakayama K. Energy analysis of CaCO_3 calcination with CO_2 capture. *Energy Procedia*, vol. 4, Elsevier Ltd; 2011, p. 356–61. doi:10.1016/j.egypro.2011.01.062.
- [52] Halmann M, Steinfeld A. Production of lime, hydrogen, and methanol by the thermo-neutral combined calcination of limestone with partial oxidation of natural gas or coal. *Energy* 2006;31:1533–41. doi:10.1016/j.energy.2005.05.012.
- [53] Nourbakhsh H, Rahbar Shahrouzi J, Zamaniyan A, Ebrahimi H, Jafari Nasr MR. A thermodynamic analysis of biogas partial oxidation to synthesis gas with emphasis on soot formation. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:15703–19. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.06.134.
- [54] NIS. National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Chemistry Webbook n.d.
- [55] Halmann M, Steinfeld A. Thermoneutral coproduction of calcium oxide and syngas by combined decomposition of calcium carbonate and partial oxidation/ CO_2 -reforming of methane. *Energy and Fuels* 2003;17:774–8. doi:10.1021/ef020219u.
- [56] Halmann M, Frei A, Steinfeld A. Thermo-neutral production of metals and hydrogen or methanol by the combined reduction of the oxides of zinc or iron with partial oxidation of hydrocarbons. vol. 27. 2002.
- [57] Faramawy S, Zaki T, Sakr AAE. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *J Nat Gas Sci Eng* 2016;34:34–54. doi:10.1016/j.jngse.2016.06.030.
- [58] Vilekar SA, Hawley K, Junaedi C, Walsh D, Roychoudhury S, Abney MB, et al. Performance Evaluation of Staged Bosch Process for CO_2 Reduction to Produce Life Support Consumables. n.d.
- [59] Gruber M, Weinbrecht P, Biffar L, Harth S, Trimis D, Brabandt J, et al. Power-to-Gas through thermal integration of high-temperature steam electrolysis and carbon dioxide methanation - Experimental results. *Fuel Process Technol* 2018;181:61–74. doi:10.1016/j.fuproc.2018.09.003.
- [60] Astarita G, D.W. Savage, and A. Bisio. *Gas Treating with Chemical Solvents. Remov. Carbon Dioxide*, Wiley, New York: 1983.
- [61] Hufton JR, R.J. Allam, R. Chiang, R.P. Middleton, E.L. Weist, and V. White. Development of a Process for CO_2 Capture from Gas Turbines using a Sorption Enhanced Water Gas Shift Reactor System. In: E.S. Rubin, D.W. Keith and CFG (eds.), editor. *Proc. 7th Int. Conf. Greenh. Gas Control Technol. Vol. I Peer Rev. Pap. Overviews*, Oxford, UK: Elsevier Science; 2005, p. 253–62.
- [62] Nakagawa K, T. Ohashi. A novel method of CO_2 capture from high temperature gases. *J Electrochem Soc* 1998;145:1344–6.
- [63] Chakma A. An Energy Efficient Mixed Solvent for the Separation of CO_2 . *Energy Convers*

- Manag 1995;36:427–30.
- [64] Chakma A, P. Tontiwachwuthikul. TDesigner Solvents for Energy Efficient CO₂ Separation from Flue Gas Streams. Greenh Gas Control Technol Elsevier Sci Ltd, United Kingdom 1999:35-42.
- [65] Mimura T, S. Satsumi, M. Iijima, S. Mitsuoka. TDevelopment on Energy Saving Technology for Flue Gas Carbon Dioxide Recovery by the Chemical Absorption Method and Steam System in Power Plant,. Greenh Gas Control Technol Elsevier Sci Ltd, United Kingdom 1999:71–6.
- [66] Zheng X, Y, Y. F. Diao B, S. He C, H. Chen, X.-C. Xu, and W. Feng. Carbon Dioxide Recovery from Flue Gases by Ammonia Scrubbing. Greenh Gas Control Technol Proc 6th Int Conf Greenh Gas Control Technol (GHGT-6) Elsevier Sci Ltd Oxford, UK 2003:193–200.
- [67] Cullinane JT and, G. T. Rochelle. Carbon Dioxide Absorption with Aqueous Potassium Carbonate Promoted by Piperazine, Greenhouse Gas Control Technologies. Greenh Gas Control Technol Sci Ltd, United Kingdom 2003;Vol. II:1603-1606.
- [68] Leites I. The Thermodynamics of CO₂ solubility in mixtures monoethanolamine with organic solvents and water and commercial experience of energy saving gas purification technology. Energy Convers Manag 1998;39:1665–74.
- [69] Erga, O. OJ, H. Lidal. Carbon dioxide recovery by means of aqueous amines. Energy Convers Manag 1995;36:387–92.
- [70] Aresta MA and, A. Dibenedetto. New Amines for the reversible absorption of carbon dioxide from gas mixtures. Greenh Gas Control Technol Proc 6th Int Conf Greenh Gas Control Technol (GHGT-6), 1-4 Oct 2002, Kyoto, Japan Elsevier Sci Ltd, Oxford, UK 2003:1599–602.
- [71] Bai H, A.C. Yeh. Removal of CO₂ Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing. Ind Eng Chem Res 1997;36:2490–3.
- [72] International Energy Agency. Evaluation of Novel Post- Combustion CO₂ Capture Solvent. 2009.
- [73] Feron PH. and, A.E. Jansen. CO₂ Separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: Performances and prospects. Sep Purif Technol 2002;27:231–42.
- [74] Falk-Pedersen. O, H. Dannström, M. Grønvold D, B. Stuksrud and, O. Rønning. Gas Treatment Using Membrane Gas/Liquid Contractors. Greenh Gas Control Technol Elsevier Sci Ltd, United Kingdom 1999:115–20.
- [75] Hoffman JS, D.J. Fauth., and H.W. Pennline. TDevelopment of novel dry regenerable sorbents for CO₂ capture. 19th Annu. Int. Pittsburgh Coal Conf. Sept. 23-27, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.: 2002.
- [76] Green DA, B.S. Turk, R.P. Gupta, J.W. Portzer, W.J. McMichael, and D.P. Harrison. Capture of Carbon Dioxide from flue gas using regenerable sorbents. Green, D.A., B.S. Turk, R.P. Gupta, J.W. Portzer, W.J. McMichael, D.P. Harrison, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.: 2002.
- [77] L. V. Azaroff, M.J. Buerger. The powder method in X-ray crystallography. McGraw-Hill B Co New York 1958.
- [78] B.D. Cullity, S.R. Stock. Elements of X-Ray Diffraction. Prentice Hall, Up Saddle River 2001.
- [79] M.F. Ladd, R.A. Palmer. Structure Determination by X-Ray Crystallography,. Kluwer, Dordr 1994.
- [80] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro. Concrete structure, properties and materials. New Jersey, Prentice Hall, 1993.
- [81] M.E. Brown. Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry Volume 1. Mineral Mag 2012.
- [82] K.S.W. Sing. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY PHYSICAL CHEMISTRY DIVISION COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS* REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area a. 1985.
- [83] The Powder Diffraction; International Centre for Diffraction Data (ICDD) 2003:19073–3273.
- [84] Blamey J, Anthony EJ, Wang J, Fennell PS. The calcium looping cycle for large-scale CO₂

- capture. *Prog Energy Combust Sci* 2010;36:260–79. doi:10.1016/j.pecs.2009.10.001.
- [85] Nikulshina V, Gebald C, Steinfeld A. CO₂ capture from atmospheric air via consecutive CaO-carbonation and CaCO₃-calcination cycles in a fluidized-bed solar reactor. *Chem Eng J* 2009;146:244–8. doi:10.1016/j.cej.2008.06.005.
- [86] Masayuki H. Hydrodynamics. In: Grace, J.R., Knowlton, T.M., Avidan A., editor. *Circ. Fluid. Beds*, Blackie Academic & Professionals; 1997, p. 21–85.
- [87] Chen H, Yang D, Li H, Tan S. Study on the overall pressure balance of a downflow circulating fluidized bed system. *China Particuology* 2006;4:153–9. doi:10.1016/s1672-2515(07)60255-3.
- [88] Pal DB, Chand R, Upadhyay SN, Mishra PK. Performance of water gas shift reaction catalysts: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;93:549–65. doi:10.1016/j.rser.2018.05.003.
- [89] Perry RH, Green DW, Maloney JO. *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill; 1997.
- [90] Taibi E, Miranda R, Vanhoudt W, Winkel T, Lanoix J-C, Barth F. Hydrogen from renewable power: Technology outlook for the energy transition. 2018.
- [91] Eckle, S., Anfang, H.-G., and Behm RJ. Reaction intermediates and side products in the methanation of CO and CO₂ over supported Ru catalysts in H₂-rich reformat gases. *J Phys Chem* n.d.
- [92] Gao F, Wang S, Wang W, Duan J, Dong J, Chen G. Adsorption separation of CO from syngas with CuCl@AC adsorbent by a VPSA process. *RSC Adv* 2018;8:39362–70. doi:10.1039/c8ra08578a.
- [93] Yousef AM, El-Maghlany WM, Eldrainy YA, Attia A. Low-Temperature Distillation Process for CO₂/CH₄ separation: A study for avoiding CO₂ freeze-out. *J Heat Transfer* 2018;140. doi:10.1115/1.4038193.
- [94] Xu G, Li L, Yang Y, Tian L, Liu T, Zhang K. A novel CO₂ cryogenic liquefaction and separation system. *Energy* 2012;42:522–9. doi:10.1016/j.energy.2012.02.048.
- [95] Goyal R, Gray S, Churie Kallhauge A, Nierop S, Berg T, Leuschner P. State and Trends of Carbon Pricing 2018 2018. doi:10.1596/978-1-4648-1292-7.
- [96] Rubin ES, Chen C, Rao AB. Cost and performance of fossil fuel power plants with CO₂ capture and storage. *Energy Policy* 2007;35:4444–54. doi:10.1016/j.enpol.2007.03.009.
- [97] National Renewable Energy Laboratory. Equipment Design and Cost Estimation for Small Modular Biomass Systems, Synthesis Gas Cleanup, and Oxygen Separation Equipment; Task 1: Cost Estimates of Small Modular Systems. 2006.
- [98] Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia. CNMC. Informe de supervisión del mercado mayorista y aprovisionamiento de gas. Periodo de junio de 2018. Expediente IS/DE/004/18. Octubre 2018. 2018.
- [99] Luca Bertuccioli, Alvin Chan, David Hart, Franz Lehner, Ben Madden, Eleanor Standen. Study on development of water electrolysis in the EU. *Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking*. 2014.
- [100] Yang J, Oh SR, Liu W. Optimization of shell-and-tube heat exchangers using a general design approach motivated by constructal theory. *Int J Heat Mass Transf* 2014;77:1144–54. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.06.046.
- [101] Pauschert D. Energy Sector Management Assistance Program Study of Equipment Prices in the Power Sector. 2009.
- [102] Sorrels JL, Baynham A, Randall DD, Schaffner KS. Chapter 1 - Carbon Adsorbers. 2018.
- [103] Heap. M.P, Lowes.T. M., Walmsley. R., Bartelds. H., Levaguerese. P. Burner criteria for NO_x control. Volume I. influence of burner variables on NO_x in pulverized Coal Flames. Ijmuiden, Holland.: 1976.
- [104] J. M. Wallace and, P. V. Hobbs. *Atmospheric Science- An Introductory Survey*. New York: 1977.

Anexos

Anexo I. Composición de gases de combustión a partir de los datos de Análisis inmediato y elemental de los carbones de Planta Térmica

En las tablas I a 5 se incluyen las condiciones principales de operación de la Planta Térmica tipo existente. Entre estas condiciones se encuentran los análisis inmediato y elemental de los carbones usados en la misma. A partir de estos datos es posible determinar el volumen másico de gases que se generan en la combustión. La eficiencia de la instalación quemadora será tanto mayor cuanto menor sea el exceso de aire necesario para la combustión de un determinado combustible, para combustibles sólidos (carbón pulverizado) está entre 1,15 y 1,50 [108]. En este caso se adopta como Coeficiente de exceso de aire (CE) = 1,15.

Se consideran despreciables el CO (<50 ppm) y óxidos de Nitrógeno (principalmente NO) debido al N₂ del carbón (Heap. M.P. et al. (1976) [103]).

La ecuación general de la combustión es:

La composición del aire estándar, para propósitos de ingeniería, es 79% en mol de nitrógeno y 21% en mol de oxígeno (J. M. Wallace and P. V. Hobbs, 1977 [104]), y contiene 0,013 kg de humedad / kg de aire seco (90% de humedad relativa, HR a 20 °C, o 60% HR a 27 °C). El peso de un mol de aire es: $(0,79 \times 28) + (0,21 \times 32) = 29$. Por tanto:

$$\text{Moles de agua (humedad del Aire)} = (0,013 \text{ mol H}_2\text{O} / \text{mol aire seco}) \cdot (29/18) \cdot (1 \text{ mol de aire} / 0,21 \text{ mol de O}_2) \cdot (X \text{ mol O}_2) = 0,0997X \text{ (CE)}$$

("X" representa los moles de oxígeno adicionados que deben reaccionar con el combustible para oxidar el Carbono, Hidrógeno y Azufre a CO₂, H₂O y SO₂.)

$$\text{Ecuación para el Aire: (Oxígeno + Nitrógeno + Humedad): } 1,15 X (\text{O}_2) + 1,15X (3,76 \text{ N}_2) + 1,15X (4,76) (29/18) (0,013) \text{ H}_2\text{O} = 1,15 X (\text{O}_2 + 3,76 \text{ N}_2) + 0,11X \text{ H}_2\text{O}$$

Tomando como base 100 g de combustible:

Tabla 20. Moles de componentes

CARBON NACIONAL						CARBÓN IMPORTADO				
	PM	% Peso	Gramos	g.mol	%mol	PM	% Peso	Gramos	g.mol	%mol
C	12	36,6	36,6	3,05	64,22	12	59,6	59,6	4,97	68,72
H₂	2	2,6	2,6	1,3	27,37	2	3,8	3,8	1,9	26,27
N₂	28	0,4	0,4	0,01	0,295	28	1,2	1,2	0,04	0,59
O₂	32	6,9	6,9	0,21	4,42	32	9,6	9,6	0,3	4,15
S	32	5,6	5,6	0,18	3,695	32	0,6	0,6	0,02	0,27
Cenizas	—	25,8	25,8	—	—	—	14,2	14,2	—	—
Humedad	—	22,1	22,1	—	—	—	11	11	—	—
Total	—	100%	100	4,75	100%	—	100%	100	7,23	100%

Tabla 21. Composición del aire

CARBON NACIONAL						CARBÓN IMPORTADO				
Componente	PM	g.mol	% mol	gramos	% Peso	PM	g.mol	% mol	gramos	%Peso
H₂O	18	0,4	1,95	7,2	1,23	18	0,62	1,97	11,6	1,24
N₂	28	15,8	77,47	443,8	75,77	28	24,38	78,19	682,64	75,75
O₂	32	4,21	20,58	134,72	23	32	6,48	19,84	207,36	23,01
Total	—	20,4	100	585	1	—	31,48	100	901,16	1

Se puede calcular los moles de cada componente del combustible que intervienen en la oxidación. A partir de estos moles:

Ecuación del combustible Nacional: **C_{3,05} H_{2,6} N_{0,028} O_{0,42} S_{0,175}**

Ecuación del combustible Importado: **C_{4,97} H_{3,8} N_{0,086} O_{0,6} S_{0,019}**

Ecuación general Carbón Nacional:

C_{3,05} H_{2,6} N_{0,028} O_{0,42} S_{0,175} + 1,15 X (O₂ + 3,76 N₂) + 0,11X H₂O = 3,05 CO₂ + (1,3 + 0,11X) H₂O + 0,15X O₂ + (4,32X + 0,014) N₂ + 0,175 SO₂

Ecuación general Carbón Importado:

C_{4,97} H_{3,8} N_{0,086} O_{0,6} S_{0,019} + 1,15 X (O₂ + 3,76 N₂) + 0,11X H₂O = 4,97 CO₂ + (1,9 + 0,11X) H₂O + 0,15X O₂ + (4,32X + 0,043) N₂ + 0,019 SO₂

X (Carbón Nacional) = 3,05 + (1,3/2) + 0,175 - (0,42/2) = 3,665 moles de O₂.

X (Carbón Importado) = 4,97 + (1,9/2) + 0,019 - (0,6/2) = 5,639 moles de O₂.

Se resta el oxígeno presente en el combustible. La Ecuación General para cada combustible queda:

Carbón Nacional: $C_{3,05} H_{2,6} N_{0,028} O_{0,42} S_{0,175} + 4,210 O_2 + 15,85 N_2 + 0,40 H_2O = 3,05 CO_2 + 1,70 H_2O + 0,55 O_2 + 15,85 N_2 + 0,175 SO_2$

Carbón Importado: $C_{4,97} H_{3,8} N_{0,086} O_{0,6} S_{0,019} + 6,48 O_2 + 24,38 N_2 + 0,620 H_2O = 4,97 CO_2 + 2,52 H_2O + 0,846 O_2 + 24,40 N_2 + 0,019 SO_2$

En las tablas 21 y 22 se resumen la composición del aire y de los gases de combustión para ambos tipos de carbones respectivamente.

Tabla 22. Composición de Gases de Combustión.

Componente	CARBON NACIONAL					CARBÓN IMPORTADO				
	PM	g.mol	%mol	Gramos	%Peso	PM	g.mol	%mol	Gramos	%Peso
N ₂	28	15,85	74,34	443,8	64,76	28	24,4	74,5	683,2	68,27
O ₂	32	0,55	2,6	17,6	2,57	32	0,846	2,58	27,072	2,7
CO ₂	44	3,05	14,3	134,2	19,6	44	4,97	15,17	218,68	21,85
SO ₂	64	0,175	0,82	11,2	1,63	64	0,019	0,06	1,21	0,12
H ₂ O	18	1,7	7,94	30,6	4,46	18	2,52	7,69	45,36	4,53
Cenizas	—	—		25,8	3,76	—	—		14,2	1,42
Humedad										
Carbón	—	—		22,1	3,22	—	—		11	1,11
Total	—	21,32	100	685	100	—	32,75	1	1001	100

Los gramos de cenizas y de humedad del carbón se mantienen en los productos puesto que no reaccionan con nada. En el balance de masas de los gases se descarta la masa correspondiente a las cenizas que son eliminadas en el Precipitador Electrostático y se añade la humedad del carbón. La tabla 23 ilustra cómo queda el balance de masas final para cada combustible.

Tabla 23. Balance de masas. Gases de combustión.

Componente	Carbón Nacional		Carbón Importado	
	Gramos	% Peso	Gramos	% Peso
N2	443,8	67,3	683,2	69,25
O2	17,6	2,65	27,072	2,74
CO2	134,2	20,35	218,68	22,17
SO2	11,2	1,7	1,21	0,12
H2O	52,7	8	56,36	5,72
Total	659,5	100%	986,52	100%

El consumo en la Central Térmica es de 203 t/h de carbón que suponen 144,33 t/h Nacional (71,1 %) y 58,67 t/h (28,9%) de carbón Importado. El volumen de gases para cada uno de los carbones previstos son 952 t/h y 579 t/h respectivamente. La tabla 24 incluye los caudales que componen la corriente de gases que generan cada tipo de carbón y el caudal total.

Tabla 24. Caudal de Gases.

Carbón Nacional		Carbón Importado	TOTAL
Componente	Caudal t/h	Caudal t/h	Caudal t/h
N2	640,7	400,8	1041,5
O2	25,2	15,86	41,06
CO2	193,7	128,3	322
SO2	16,18	0,69	16,87
H2O	75,6	33,84	109,44
Total	952	579	1531

La tabla 25 resume el caudal definitivo de gases que son tratados en el sistema de captura de CO₂. En ella ya se considera el volumen de gases tras la desulfuración, para la cual se estima un rendimiento de un 90% [40].

Tabla 25. Caudal de Gases tratados.

Carbón Nacional		Carbón Importado	TOTAL
Componente	Caudal t/h	Caudal t/h	Caudal t/h
N2	640,7	400,8	1041,5
O2	25,2	15,86	41,06
CO2	193,7	128,3	322
SO2	1,62	0,07	1,7
H2O	75,6	33,84	109,44
Total	936,82	578,8	1515

Anexo II. Datos de los modelos simulados.

Modelo Fig.36 Calcinador						
	Units	O2IN	CH4IN	CACO3IN	CALCOUT	Heat duty {MW]
Description						-257,84244
From				TIN	CALCINER	
To			CALCINER	CALCINER	37135	
Stream Class		MIXCIPSD	MIXCIPSD	MIXCIPSD	MIXCIPSD	
Maximum Relative Error						
Cost Flow	\$/hr					
Total Stream						
Temperature	C	15	15	579,184137	900	
Pressure	atm	1	1	1	1	
Molar Vapor Fraction		1	1	0	0,90909088	
Molar Liquid Fraction		0	0	0	0	
Molar Solid Fraction		0	0	1	0,09090912	
Mass Vapor Fraction		1	1	0	0,75427544	
Mass Liquid Fraction		0	0	0	0	
Mass Solid Fraction		0	0	1	0,24572456	
Molar Enthalpy	kJ/kmol	293,242459	74874,9688	1150651,18	136585,058	
Mass Enthalpy	kJ/kg	9,16417049	4667,21243	11496,4869	-6583,494	
Molar Entropy	kJ/kmol-K	1,00040812	81,8079754	158,842198	64,239469	
Mass Entropy	kJ/kg-K	0,03126393	5,09937039	1,58703808	3,0963867	
Molar Density	mol/cc	4,2293E-05	4,2293E-05	0,02678938	1,1427E-05	
Mass Density	kg/cum	1,35333222	0,6784999	268127%	0,2370651	
Enthalpy Flow	MW		456,339225	-2337,619	3052,29002	
Average MW		31,9988	16,04276	100,0872	20,7465909	
Mole Flows	kmol/hr	18284,05	21940,86	7313,62252	80449,825	
CO2	kmol/hr	0	0	0	7313,62252	
CACO3	kmol/hr	0	0	7313,62252	0	
CAO	kmol/hr	0	0	0	7313,62252	
N2	kmol/hr	0	0	0	0	
O2	kmol/hr	18284,05	0	0	0	

SO2	kmol/hr	0	0	0	0
H2O	kmol/hr	0	0	0	14627,24
CALCI-01	kmol/hr	0	0	0	0
CH4	kmol/hr	0	21940,86	0	0
H2	kmol/hr	0	0	0	29254,48
CO	kmol/hr	0	0	0	21940,86
Mole Fractions					
CO2		0	0	0	0,0909091
CACO3		0	0	1	0
CAO		0	0	0	0,09090912
N2		0	0	0%	0
O2			0	0	0
SO2		0	0	0	0
H2O		0	0	0	0,18181817
CALCI-01		0	0	0	0
CH4		0	1	0	0
H2		0	0	0	0,36363634
CO		0	0	0	0,27272726
Mass Flows	tonne/hr	585,067659	351,991951	732	1669,05961
CALCITA	tonne/hr	0	0	0	0
OXCAL	tonne/hr	0	0	0	0
CO2	tonne/hr	0	0	0	321,871064
CACO3	tonne/hr	0	0	732	0
CAO	tonne/hr	0	0	0	410,128936
N2	tonne/hr	0	0	0	0
O2	tonne/hr	585,067659	0	0	0
SO2	tonne/hr	0	0	0	0
H2O	tonne/hr	0	0	0	263,51382
CALCI-01	tonne/hr	0	0	0	0
CH4	tonne/hr	0	351,99195	0%	0
H2	tonne/hr		0	0	58,9735211
CO	tonne/hr	0	0	0	614,572265
Mass Fractions					
CALCITA		0	0	0	0
OXCAL		0	0	0	0
CO2		0	0	0	0,19284576
CACO3		0	0	1	0
CAO		0	0	0	0,24572456
N2		0	0	0	0

O2	1	0	0	0
SO2	0	0	0	0
H2O	0	0	0	0,15788161
CALCI-01	0	0	0	0
CH4	0	1	0	0
H2	0	0	0	0,0353334
CO	0	0	0	0,3682147
Volume Flow	cum/hr	432316,359	518779,631	273,0045
7040512,4				
MIXED Substream				
CIPSD Substream				
<add properties>				

Input granulometría Calcita				
Interval	Lower limit	Upper limit	Weight fraction	Cumulative weight fraction
1	0	2	0,0555	0,0555
2	2	20	0,4134	0,4689
3	20	50,238	0,4393	0,9082
4	50	79,621	0,091	0,9992
5	80	100,238	0,0008	1

Anexo III. Temperatura alcanzada en la mezcla de gases de combustión y CaO. Ítem 3.

El esquema de captura propuesto supone hidratar el CaO a Ca(OH)_2 con el agua contenida en los propios gases de combustión a la temperatura de la mezcla. A continuación se lleva el hidróxido a unas condiciones de temperatura ($550\text{ }^\circ\text{C}$) donde se produzca la eliminación del H_2O por descomposición del Ca(OH)_2 en la atmósfera de los gases de combustión de la Central y provocar la reacción de carbonatación justo en el momento de liberación de la molécula de agua.

En el equilibrio la primera mezcla de gases y adsorbente alcanza una temperatura debido a las masas puestas en contacto y la temperatura de cada una de ellas:

$$\sum m_i h_i = 0$$

$$\sum m_{iG} C_{piG} \Delta T_G + \sum m_{CaO} C_{pCaO} \Delta T_{CaO} = 0$$

Cuando entran en contacto los gases procedentes de la desulfuración se encuentran a 57 °C y el CaO procedente de la calcinación a 900 °C. Por tanto:

$$\sum m_{iG} C_{piG} (T_f - 57^\circ\text{C}) = -\sum m_{CaO} C_{pCaO} (T_f - 900^\circ\text{C})$$

Dado que los gases de la combustión están formados por N₂, O₂, CO₂, SO₂ y H₂O, el balance será:

$$(m_{N_2} C_{p N_2} + m_{O_2} C_{p O_2} + m_{CO_2} C_{p CO_2} + m_{SO_2} C_{p SO_2} + m_{H_2O} C_{p H_2O}) \cdot (T_f - 57) = - m_{CaO} C_{p CaO} (T_f - 900)$$

El sistema trabajará a Presión constante, supliendo la entrada de flujo las caídas de presión ocasionadas por las reacciones, por este motivo para el cálculo de las entalpías se usará el valor de la capacidad calorífica a Presión constante. Esta capacidad calorífica depende de la Temperatura y de la Presión, de manera análoga, la capacidad calorífica a volumen constante depende de la Temperatura y del volumen.

Para líquidos y sólidos, el efecto de los cambios de presión es despreciable.

Cuando se trata de gases, el efecto puede despreciarse para variaciones de Presión bajas (del orden de 10 atm) y por debajo de la temperatura crítica. Para variaciones grandes de Presión, la capacidad calorífica a Presión constante aumenta cuando lo hace la Presión y llega a tener un valor infinito en el punto crítico. Para presiones por encima del valor de la presión en el punto crítico, el efecto de esta disminuye con el aumento de la temperatura.

Es predecible que la caída de Presión para mover todo el sistema de captura no superará en ningún caso las 10 atm con lo que sólo se tendrán en cuenta para el cálculo las capacidades caloríficas variables con la temperatura. El valor de las capacidades caloríficas de los distintos gases que se pondrán en contacto con el sorbente CaO, así como el valor de la capacidad calorífica del CaO se encuentran tabulados para cada temperatura respecto de 25 °C en John A. Dean; "Lange's Handbook of Chemistry". McGRAW-HILL, INC. 1999. Capítulo 6. Thermodynamic Properties. pp 545-702

No obstante estos valores también pueden ser aproximados por polinomios de grado 2 en determinados rangos de temperatura donde los parámetros de estos polinomios también se encuentran tabulados para dichos rangos de temperatura.

Al ser tomados los valores de C_p respecto de 25 °C (298°K) la ecuación de balance quedará:

$$m_{N_2} [C_{p,N_2} (T_f - 298) - C_{p,330,N_2} (330 - 298)] + m_{O_2} [C_{p,O_2} (T_f - 298) - C_{p,330,O_2} (330 - 298)] + m_{H_2O} [C_{p,H_2O} (T_f - 298) - C_{p,330,H_2O} (330 - 298)] + m_{SO_2} [C_{p,SO_2} (T_f - 298) - C_{p,330,SO_2} (330 - 298)] + m_{CO_2} [C_{p,CO_2} (T_f - 298) - C_{p,330,CO_2} (330 - 298)] = - m_{CaO} [C_{p,CaO} (T_f - 298) - C_{p,1173,CaO} (1173 - 298)] \quad (Ec. 1)$$

Esta ecuación se resolverá por iteraciones sucesivas usando el valor de la temperatura que resulte en cada iteración hasta coincidir con el valor de C_p tomado para la temperatura iterada. El valor de C_p que se tome será el correspondiente al valor de la diferencia de C_p a la temperatura elegida menos el valor de C_p a 298 °K, para ambos extremos incluidos en la variación de temperatura, es decir para T_f y para 330 °K.

El valor de C_p se calcula en función de la temperatura a partir del polinomio:

$$C_p = a + bT + cT^2$$

Tomando el valor de los parámetros a, b y c calculado a partir de las ecuaciones:

$$(C_{p1} - bT_1) - cT_1^2 = a$$

$$[(C_{p1} - C_{p2}) / (T_1 - T_2)] - [(T_1 + T_2)c] = b$$

$$[C_{p1} / (T_1 - T_2) (T_1 - T_3)] + [C_{p2} / (T_2 - T_1) (T_2 - T_3)] + [C_{p3} / (T_3 - T_2) (T_3 - T_1)] = c$$

Los valores de C_p para cada temperatura iterada son tomados de las tablas 6.1 y 6.3 de John A. Dean; "Lange's Handbook of Chemistry". McGRAW-HILL, INC. 1999. Capítulo 6. Thermodynamic Properties. pp 545-702. El polinomio forma parte de esta misma fuente.

Para resolver la Ec. 1, se itera con distintas temperaturas. Se empieza con $T_f = 225$ °C (548 °K);

Al tratarse de caudales de masa, estos vienen expresados por unidad de tiempo con lo que el balance será en unidades de potencia. Para simplificar los cálculos, los caudales se expresarán en moles/s:

$$N_{N_2} = 1041 \text{ t/h} \times 10^3 \text{ kg/t} \times 1\text{h}/3600 \text{ s} \times 1 \text{ mol de } N_2/28 \text{ g} \times 10^3\text{g}/1 \text{ kg} = 10.327 \text{ mol/s}$$

$$N_{CO_2} = 322 \text{ t/h} \times 10^3 \text{ kg/t} \times 1\text{h}/3600 \text{ s} \times 1 \text{ mol de } CO_2/44 \text{ g} \times 10^3\text{g}/1 \text{ kg} = 2.033 \text{ mol/s}$$

$$N_{SO_2} = 1,7 \text{ t/h} \times 10^3 \text{ kg/t} \times 1\text{h}/3600 \text{ s} \times 1 \text{ mol de } SO_2/64 \text{ g} \times 10^3\text{g}/1 \text{ kg} = 7,38 \text{ mol/s}$$

$$N_{O_2} = 41 \text{ t/h} \times 10^3 \text{ kg/t} \times 1\text{h}/3600 \text{ s} \times 1 \text{ mol de } O_2/32 \text{ g} \times 10^3\text{g}/1 \text{ kg} = 356 \text{ mol/s}$$

$$N_{H_2O} = 109 \text{ t/h} \times 10^3 \text{ kg/t} \times 1\text{h}/3600 \text{ s} \times 1 \text{ mol de } H_2O/18 \text{ g} \times 10^3\text{g}/1 \text{ kg} = 1.682 \text{ mol/s}$$

$$N_{CaO} = 410 \text{ t/h} \times 10^3 \text{ kg/t} \times 1\text{h}/3600 \text{ s} \times 1 \text{ mol de } CaO /56 \text{ g} \times 10^3\text{g}/1 \text{ kg} = 2.033 \text{ mol/s}$$

$$10.327 [((T_f - 298) \times C_{pN_2 (548)}) - 931,84] + 2.033 [((T_f - 298) \times C_{pCO_2 (548)}) - 1.233] + 7,38 [((T_f - 298) \times C_{pSO_2 (548)}) - 1.286,4] + 356 [((T_f - 298) \times C_{pO_2 (548)}) - 947] + 1.682 [((T_f - 298) \times C_{pH_2O (548)}) - 1.081] = -2.033 [((T_f - 298) \times C_{pCaO (548)}) - 47.547,5]$$

Al iterar con el valor de C_p correspondiente a la temperatura elegida (548 °K), el resultado de la ecuación es $T_f = 493 \text{ °K}$

Se vuelve a iterar, en esta ocasión con el resultado obtenido, es decir con $T_f = 493 \text{ °K}$.

Al iterar con el valor de C_p correspondiente a la temperatura elegida (493 °K), el resultado de la ecuación es $T_f = 494 \text{ °K}$, luego ya se ha llegado al resultado de las ecuaciones, ya que la variación con la iteración anterior es despreciable.

Este resultado indica que la mezcla de gases y sorbente alcanza una temperatura de 494 °K, es decir de 221 °C.

Para esta temperatura la Entalpía alcanzada por la mezcla será:

$$\Delta H = n_{\text{CaO}} [(494-298) \times C_{p\text{CaO}(493)} - 47.547,5] = -77.410.582 \text{ J/s (a)}$$

A esta potencia hay que sumar el incremento de entalpía que se produce como consecuencia de la reacción de hidratación del CaO con el agua (a 221 °C la reacción entre ambos da lugar a Ca(OH)₂ estable).

La reacción que tiene lugar es:

$$(\Delta H_R^\circ)_{298} = (\Delta H_f^\circ_{\text{Ca(OH)}_2} - (\Delta H_f^\circ_{\text{CaO}} + \Delta H_f^\circ_{\text{H}_2\text{O}}))$$

La variación de entalpía en la reacción es igual a la variación de entalpía de formación de reactivos menos la variación de entalpía de formación de los productos.

Las Entalpías de formación de reactivos y productos se obtienen de las tablas 6.3 de John A. Dean; "Lange's Handbook of Chemistry". McGRAW-HILL, INC. 1999. Capítulo 6. Thermodynamic Properties. pp 545-702.

$$(1) \text{Ca (s)} + \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{Ca(OH)}_2 \text{ (s)} ;; \Delta H_f^\circ_{\text{Ca(OH)}_2} = -985,2 \text{ kJ/mol}$$

$$(2) \text{Ca (s)} + 1/2\text{O}_2 \text{ (g)} = \text{CaO (s)} ;; \Delta H_f^\circ_{\text{CaO}} = -634,92 \text{ kJ/mol}$$

$$(3) \text{H}_2 \text{ (g)} + 1/2\text{O}_2 \text{ (g)} = \text{H}_2\text{O (g)} ;; \Delta H_f^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -241,92 \text{ kJ/mol}$$

$$(\Delta H_R^\circ)_{298} = (1) - (2) - (3) = -108,454 \text{ kJ/mol}$$

En primer lugar se calcula el calor de la reacción en las condiciones estándares ((ΔH_R°)₂₉₈) y luego se realizan las integraciones correspondientes como sugiere la siguiente ecuación:

$$[(\Delta H_R^\circ)_T = (\Delta H_R^\circ)_{298} + \int_{298}^T (\sum n_i C_{p,i}^0(\text{prod}) - \sum n_j C_{p,j}^0(\text{react})) dT] * \text{(b)}$$

* Efecto de la temperatura sobre entalpías de reacción. Alvaro Enrique Cisneros Revelo (2014)

La primera parte de la ecuación corresponde a la sumatoria de las ecuaciones para las capacidades caloríficas molares de los productos, en este caso para el Ca(OH)₂.

La segunda parte corresponde a la sumatoria de las ecuaciones para las capacidades caloríficas molares de los reactivos CaO y H₂O.

En ambas partes se deben considerar los coeficientes que tienen las sustancias en la ecuación química.

$$\int_{298}^{494} (\sum n_i C_{p0}(\text{prod})_i - \sum n_j C_{p0}(\text{react})_j) dT = \int_{298}^{494} (\sum n_i C_{p0}(\text{prod})_i) dT - \int_{298}^{494} (\sum n_j C_{p0}(\text{react})_j) dT$$

La función que expresa el valor de C_p en el rango de temperaturas definido entre 298 y 494°K es:

$$C_p = 31,237 + 0,249T - 0,000205T^2 \quad (\text{para el } \text{Ca}(\text{OH})_2)$$

$$C_p = 18,45 + 0,104T - 8,476 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (\text{para el } \text{CaO})$$

$$C_p = 32,99 + 0,00154T - 1,20 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (\text{para el } \text{H}_2\text{O})$$

Fuente: John A. Dean; "Lange's Handbook of Chemistry". McGRAW-HILL, INC. 1999. Capítulo 6. Thermodynamic Properties. pp 545-702 (Polinomio que aproxima los valores de C_p). Los datos tomados para determinar los parámetros a, b y c se obtienen de las tablas 6.1, 6.3, y 6.4.

$$\int_{298}^{494} (\sum n_i C_{p0}(\text{prod})_i) dT = \int_{298}^{494} (\sum n_i C_{p0}(\text{Ca}(\text{OH})_2)) dt = \int_{298}^{494} (31,237 + 0,249T - 0,000205T^2) dt = 31,237T \Big|_{298}^{494} + (0,249/2)T^2 \Big|_{298}^{494} - 0,000205(T^3/3) \Big|_{298}^{494} = 18.915,11 \text{ J/gmol}$$

$$\int_{298}^{494} (\sum n_j C_{p0}(\text{react})_j) dT = \int_{298}^{494} (\sum n_j C_{p0}(\text{CaO}, \text{H}_2\text{O})) dt = \int_{298}^{494} ((18,45 + 0,104T - 8,476 \cdot 10^{-5}T^2) + (32,99 + 0,00154T - 1,20 \cdot 10^{-5}T^2)) dt = 51,44T \Big|_{298}^{494} + (0,102/2)T^2 \Big|_{298}^{494} - 7,276 \cdot 10^{-5} (T^3/3) \Big|_{298}^{494} = 15.633,5 \text{ J/gmol}$$

Con estos resultados y resolviendo la ecuación **(b)**:

$$[(\Delta H_R^\circ)_T = (\Delta H_R^\circ)_{298} + \int_{298}^T (\sum n_i C_{p0}(\text{prod})_i - \sum n_j C_{p0}(\text{react})_j) dT] = -108,454 \text{ (kJ/mol)} + (18,915 - 15,633) \text{ (kJ/mol)} = -108,454 + 3,282 = -105,172 \text{ kJ/mol}$$

(Como es lógico la energía exotérmica estándar a 298 °K se ve reducida a 494°K)

Por tanto el calor de reacción a 494°K es de -105,172 kJ/mol.

En la reacción de hidratación del CaO, 410 t/h de CaO se hidratan con el vapor de agua existente en los gases produciendo 541,78 t/h de $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

$$(1 \text{ mol de } \text{Ca}(\text{OH})_2/74 \text{ g}) \times (541,78 \text{ t/h de } \text{Ca}(\text{OH})_2) \times (10^6 \text{ g/1 t}) \times (1\text{h}/3600\text{s}) = 2034 \text{ moles/s}$$

Luego en dicha hidratación se forman 2.034 moles/s de Ca(OH)_2 .

Por tanto:

$$\Delta H_{494}^0 = -105,172 \text{ kJ/mol} \times 2.034 \text{ moles/s} = -213.920 \text{ kJ/s} \times (10^3 \text{ J/kJ}) = -213.920.000 \text{ J/s}$$

Dado que la energía alcanzada por la mezcla de gases y CaO a 220°C alcanza una variación de entalpía de $77.41.582 \text{ J/s}$ **(a)**, la reacción exotérmica hará que esta potencia se vea incrementada en $213.920.000 \text{ J/s}$:

$$\Delta H_{494}^0 + \Delta H_{\text{CaO} + \text{Gases}} = -213.920.000 - 77.410.582 = -291.330.582 \text{ J/s} = -291,33 \text{ MW}$$

Para este nuevo valor de Δh hay que calcular cuánto se sube la temperatura en la mezcla de CaO y los gases procedentes del circuito de la central térmica debido a la hidratación del CaO .

En el momento de la hidratación coexisten los gases con el Ca(OH)_2 formado y esto ocurrirá hasta que la temperatura de reacción de la hidratación sea suficiente como para descomponer el Ca(OH)_2 formado a CaO más H_2O .

En ese momento la reacción de hidratación continuará formando hidróxido por un lado y descomponiendo la molécula por otro hasta alcanzar un equilibrio que sólo se producirá enfriando para mantener la molécula de Ca(OH)_2 formada. Esta temperatura es de 320°C , si no se supera esta temperatura, coexistirán Ca(OH)_2 y gases en la mezcla.

Se procede por tanto a calcular cuál será la temperatura alcanzada por la mezcla una vez que se produzca la hidratación de todo el CaO dispuesto, es decir para una $\Delta H_{494}^0 = -291,33 \text{ MW}$.

En ese instante todo el CaO ha sido hidratado a Ca(OH)_2 por tanto en la corriente de gases de la mezcla ya no estará el vapor de H_2O puesto que será todo requerido para hidratar el CaO dispuesto, será necesario incluso aporte exterior de vapor de H_2O .

Para producir 541,78 t/h de Ca(OH)_2 son necesarias 132 t/h de H_2O . Los gases de combustión llevan 109 t/h de vapor de H_2O , y no son suficientes para hidratar todo el CaO . Por tanto habrá que añadir H_2O de alguna extracción de la turbina.

Para calcular esta temperatura se procede a hacer las ecuaciones de balance:

$$N_{\text{N}_2} [C_{p\text{TN}_2} (T_f - 298) - C_{p494\text{N}_2} (494 - 298)] + N_{\text{O}_2} [C_{p\text{TO}_2} (T_f - 298) - C_{p494\text{O}_2} (494 - 298)] + N_{\text{SO}_2} [C_{p\text{TSO}_2} (T_f - 298) - C_{p494\text{SO}_2} (494 - 298)] + N_{\text{CO}_2} [C_{p\text{TCO}_2} (T_f - 298) - C_{p494\text{CO}_2} (494 - 298)] + N_{\text{Ca(OH)}_2} [C_{p\text{TCa(OH)}_2} (T_f - 298) - C_{p494\text{Ca(OH)}_2} (494 - 298)] = -291.330.582 \text{ J/s}$$

Se procede a iterar con 300°C (598°K), el valor resultante de $T_f = 968,2^\circ\text{K} = 695^\circ\text{C}$.

Dado que el resultado de la iteración es muy superior a la temperatura necesaria para mantener estable el Ca(OH)_2 formado, se procede repetir las ecuaciones de balance considerando para las mismas la existencia de H_2O y CaO y no considerando los moles de Ca(OH)_2 . En esta ocasión se procede a iterar a 800°K :

$$10.327 [C_{p800\text{N}_2} (T_f - 298) - C_{p494\text{N}_2} (494 - 298)] + 356 [C_{p800\text{O}_2} (T_f - 298) - C_{p494\text{O}_2} (494 - 298)] + 2037 [C_{p800\text{H}_2\text{O}} (T_f - 298) - C_{p494\text{H}_2\text{O}} (494 - 298)] + 7,38 [C_{p800\text{SO}_2} (T_f - 298) - C_{p494\text{SO}_2} (494 - 298)] + 2033 [C_{p800\text{CO}_2} (T_f - 298) - C_{p494\text{CO}_2} (494 - 298)] + 2034 [C_{p800\text{CaO}} (T_f - 298) - C_{p494\text{CaO}} (494 - 298)] = -291.330.582 \text{ J/s}$$

El resultado es de $T_f = 815^\circ\text{K}$, por lo que se itera de nuevo con este resultado y se obtiene $T_f = 813,38^\circ\text{K}$ (540°C). Este resultado se considera válido ya que si se procede a iterar de nuevo no varía prácticamente el resultado.

Por tanto se puede concluir que la temperatura del conjunto será de 540°C sin dejar que se mantenga el Ca(OH)_2 formado, por lo que para conseguir que se mantenga será necesario enfriar para mantener la mezcla a 320°C . Para ello se dispondrá la mezcla en un reactor de lecho fluido con paredes de agua que mantenga la temperatura a 320°C y aproveche la energía sobrante elevando la temperatura del agua y usando este vapor en otra parte del ciclo térmico de la central.