



## Trabajo Fin de Máster

# **Revisión de absorbentes químicos en post – combustión y comparativa del requerimiento energético en el desorbedor para diferentes configuraciones**

Autor

Laura María Ferrer Montañés

Director

Luis Miguel Romeo Giménez

*Escuela de Ingeniería y Arquitectura*

*Marzo 2013*



## RESUMEN

# RESUMEN

Las tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> surgen como una de las soluciones planteadas por el IPCC para disminuir los niveles de emisiones de gases de efecto invernadero. Una de estas tecnologías es la de post – combustión, basada en la separación del CO<sub>2</sub> de la corriente de gases generada en la combustión. Dentro de las técnicas de separación, en este trabajo se ha tratado aquella basada en la absorción y desorción regenerativa.

El trabajo se ha estructurado principalmente en tres partes; las dos primeras se basan en una exhaustiva revisión bibliográfica y la tercera en el planteamiento de un problema y la simulación del proceso con el software “EES”, presentando los resultados y realizando un contraste con aquellos de la literatura.

En la primera parte se contextualiza el trabajo y se describe el proceso de absorción y desorción regenerativa, cuya configuración básica es una torre de absorción, otra de desorción y un tren de compresión. Se realiza una descripción de los requerimientos energéticos de cada etapa, centrando especial atención en la etapa de desorción, ya que es la que mayor peso tiene en el requerimiento energético total del proceso.

En la segunda parte se destaca la importancia de la elección de un absorbente químico y se describen de los aspectos deseables que deben tener éstos. Para ello se destaca la importancia relativa de cada aspecto en la inversión (CAPEX) y en los costes de operación (OPEX). Posteriormente se realiza una clasificación de los absorbentes químicos utilizados en el proceso en función de su carácter básico y su tipología; orgánica o inorgánica. Además se amplía la descripción de las disoluciones acuosas de aminas, ya que son con las que posteriormente se realizará la evaluación en la tercera parte.

En la tercera parte se lleva a cabo una evaluación del requerimiento energético específico del proceso, principalmente de la etapa de desorción en base a la captura y almacenamiento de una tonelada de CO<sub>2</sub>. En base a la literatura se detalla la influencia de variables operacionales y de aspectos relacionados con el absorbente químico. Además se plantea un problema simulado con el software “EES” y se calculan los tres indicadores elegidos para evaluar tanto el requerimiento energético como el impacto de la captura en la central eléctrica: requerimiento energético específico, trabajo equivalente específico y la penalización en el rendimiento de la central. En primer lugar se realiza un análisis de sensibilidad del caso base con el fin de evaluar la influencia de las variables operacionales y realizar un contraste con la bibliografía. Estudiada esta influencia se pasa a evaluar se diferentes absorbentes químicos y la influencia en este caso de aspectos relacionados con éstos.

Por último se realizan unas conclusiones en base a todo lo estudiado, con el fin de que este trabajo sirva como punto de partida para futuras líneas de investigación en las que se realice la simulación teniendo aspectos tan importantes como las curvas de equilibrio líquido – vapor de un absorbente químico.



CONTENIDO

## CONTENIDO

PARTE I: CONTEXTO Y DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.....	1
1. Introducción.....	1
2. Descripción del proceso: técnica de absorción química con aminas.....	2
3. Requerimientos energéticos del proceso.....	4
3.1. ETAPA DE ABSORCIÓN .....	4
3.2. ETAPA DE DESORCIÓN O REGENERACIÓN DEL ABSORBENTE QUÍMICO.....	4
3.3. ETAPA DE COMPRESIÓN.....	5
PARTE II: ABSORBENTES QUÍMICOS .....	6
4. Elección del absorbente químico.....	6
5. Clasificación de los absorbentes químicos.....	7
5.1. DISOLUCIONES ACUOSAS DE BASES INORGÁNICAS.....	7
5.1.1. HIDRÓXIDOS ALCALINOS (NaOH, KOH) .....	7
5.1.2. CARBONATO DE POTASIO (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) .....	7
5.2. DISOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS.....	8
5.2.1. MONOETANOLAMINA (MEA).....	10
5.2.2. DIETANOLAMINA (DEA) .....	10
5.2.3. METILDIETANOLAMINA (MDEA).....	10
5.2.4. 2 – AMINO – 2 – METIL – 1 – PROPANOL (AMP).....	10
5.2.5. PIPERAZINA.....	10
5.2.6. MEZCLAS DE AMINAS Y NUEVAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.....	11
5.3. DISOLUCIONES ACUOSAS DE AMONIACO .....	11
5.4. OTROS ABSORBENTES QUÍMICOS .....	12
5.4.1. SALES DE AMINOÁCIDOS Y AMINAS.....	12
5.4.2. LÍQUIDOS IÓNICOS (ILs).....	12
5.4.3. HIDRATOS.....	13
5.4.4. SISTEMAS CON CAMBIO DE FASE .....	13

CONTENIDO

PARTE III: EVALUACIÓN DEL REQUERIMIENTO ENERGÉTICO EN LA TORRE DE DESORCIÓN Y DEL IMPACTO EN LA CENTRAL ELÉCTRICA .....	15
6. Evaluación de las condiciones operacionales en la torre de desorción.....	15
6.1. CAUDAL DE ABSORBENTE QUÍMICO (L).....	15
6.2. CAUDAL DE GASES A TRATAR (G) .....	16
6.3. TEMPERATURA DEL ABSORBENTE POBRE.....	16
6.4. PRESIÓN EN LA TORRE DE DESORCIÓN .....	16
6.5. PRESIÓN PARCIAL DE CO <sub>2</sub> .....	18
7. Evaluación de aspectos relacionados con el absorbente químico.....	18
7.1. CARGA DE LA DISOLUCIÓN POBRE DE AMINAS.....	18
7.2. CARGA DE LA DISOLUCIÓN RICA DE AMINAS .....	20
7.3. CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE AMINAS.....	21
8. Problema abordado.....	21
8.1. SIMULACIÓN DEL SISTEMA DE CAPTURA CON DISOLUCIONES ACUOSAS DE MEA .....	22
8.1.1. ESPECIFICACIONES DE LA CENTRAL ELÉCTRICA .....	22
8.1.2. HIPÓTESIS DE PARTIDA.....	22
8.1.3. DIAGRAMA DEL PROCESO DE ABSORCIÓN – DESORCIÓN REGENERATIVA .....	22
8.2. CÁLCULOS.....	23
8.3. RESULTADOS CASO BASE: MEA 30%, Δα=0,242. ....	23
8.3.1. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD.....	24
8.3.1.1. Análisis de sensibilidad: requerimiento energético específico.....	24
8.3.1.2. Análisis de sensibilidad: trabajo equivalente específico .....	25
8.3.1.3. Análisis de sensibilidad: penalización en el rendimiento de la central.....	25
9. Resultados: Evaluación de MEA, DEA, MDEA y AMP.....	27
9.1. INFLUENCIA INTRÍNSECA DEL ABSORBENTE QUÍMICO.....	27
9.2. INFLUENCIA DE LA CAPACIDAD CÍCLICA.....	28
9.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN .....	29
9.3.1. DISOLUCIONES ACUOSAS DE MDEA. ....	29
9.3.2. DISOLUCIONES ACUOSAS DE AMP.....	29
CONCLUSIONES.....	31
REFERENCIAS .....	34

CONTENIDO

**ANEXOS**

ANEXO A .....	39
MECANISMOS DE REACCIÓN Y ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LOS ABSORBENTES QUÍMICOS.....	39
A1. Mecanismos de reacción. ....	39
A1.1. AMINAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS .....	39
A1.2. AMINAS TERCIARIAS Y ESTÉRICAMENTE IMPEDIDAS .....	40
A2. Capacidad cíclica.....	40
A3. Entalpía de absorción: entalpía de reacción y entalpía de disolución. ....	42
A3.1. ENTALPÍA DE ABSORCIÓN DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS.....	43
ANEXO B .....	45
IMPACTO MEDIOAMBIENTAL.....	45
B1. Degradación del absorbente químico.....	45
B1.1. DEGRADACIÓN DE LAS AMINAS .....	45
B2. Impacto de la captura de CO <sub>2</sub> en los sectores eléctrico y térmico.....	48
ANEXO C .....	51
PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS ABSORBENTES QUÍMICOS.....	51
C1. Estructura química de diferentes alcanolaminas.....	51
PRIMARIAS .....	51
SECUNDARIAS .....	51
TERCIARIAS.....	51
DIAMINAS.....	51
TRIAMINAS.....	51
TETRAMINAS.....	51
AMINAS ESTÉRICAMENTE IMPEDIDAS .....	52
AMINAS CÍCLICAS .....	52
C2. Datos de entalpía de absorción.....	52
C3. Datos de capacidad específica.....	52
ANEXO D .....	53
CÁLCULOS REALIZADOS.....	53
D1. Cálculo del requerimiento energético específico en la torre de desorción: q <sub>R1</sub> .....	53
D1.1. TURBINA DE VAPOR DE BAJA PRESIÓN, TV1 .....	53

CONTENIDO

D1.2. INTERCAMBIADOR DE CALOR, IC2 .....	53
D1.3. RECALENTADOR, R1 .....	54
D2. Cálculo del trabajo equivalente.....	55
D2.1. TRABAJO EQUIVALENTE DEL VAPOR .....	55
D2.2. TRABAJO ELÉCTRICO PARA LA COMPRESIÓN DEL CO <sub>2</sub> .....	55
D3. Cálculo de la penalización en el rendimiento de la central eléctrica.....	57



# PARTE I: CONTEXTO Y DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

## 1. Introducción

Durante los últimos años el calentamiento global, directamente relacionado con la demanda eléctrica mundial, se ha incrementado de forma drástica debido a un aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero. Además se pronostica que para las próximas décadas los niveles de emisiones sigan esta misma tendencia. Entre los gases denominados de efecto invernadero, el dióxido de carbono es considerado ( $\text{CO}_2$ ) uno de los mayores contribuidores.

Las mayores fuentes de emisiones de  $\text{CO}_2$  comprenden al sector eléctrico y térmico; el 86% de la producción de electricidad a nivel mundial proviene de la combustión de petróleo, gas natural, carbón y combustibles fósiles en centrales termoeléctricas. Asimismo muchos especialistas advierten que el carbón es lo suficientemente abundante, aproximadamente tres veces la abundancia del gas natural, para ser aprovechado en los próximos 160 años. Otra fuente de emisiones de  $\text{CO}_2$  la constituyen las plantas de procesado de combustibles y las plantas industriales de producción de acero, cemento y compuestos químicos.

Por ello se han propuesto diversas soluciones para disminuir estos niveles de emisiones, que principalmente se basan en un incremento del rendimiento y una disminución de la demanda energética en combinación con las tecnologías de captura y almacenamiento de dióxido de carbono. El Panel Intergubernamental para el Cambio Climático (IPCC) propuso éstas como una estrategia clave, cuyo fundamento básico es la separación del  $\text{CO}_2$  y el posterior almacenamiento a altas presiones en formaciones geológicas o uso para la mejora de los procesos de extracción de petróleo (EOR).

Las tres tecnologías más importantes para la captura y el almacenamiento de  $\text{CO}_2$  son la pre - combustión, oxícombustión y post - combustión. En la selección de cada una de ellas intervienen diversos factores; como las condiciones de operación, las características de la corriente de gases de escape, el tipo de combustible utilizado y la existencia de una planta operativa. En este último caso, la tecnología de post - combustión es aquella que se puede implantar sin producir modificaciones sustanciales en la configuración primitiva de la planta. Mientras que las tecnologías de pre - combustión y oxícombustión introducen importantes cambios en el proceso de combustión; en la precombustión se gasifica el combustible para que en su combustión no se produzca  $\text{CO}_2$  y en la oxícombustión se lleva a cabo la combustión con oxígeno puro, requiriéndose de una unidad de separación de aire (ASU).

En el presente trabajo se trata la tecnología de post - combustión, que divide en tres categorías a las técnicas de separación del  $\text{CO}_2$ , *figura 1*: físicas, químicas y bioquímicas. Dentro de éstas la absorción química, basada en el concepto de absorción y desorción regenerativa, es considerada una de las soluciones más viables. Esto es debido a su alta eficiencia, bajo coste y gran madurez tecnológica, ya que ha sido usada en diversas aplicaciones industriales para la eliminación de gases ácidos, así como para la producción de  $\text{CO}_2$  puro para la industria alimentaria. Además tiene el mayor potencial a la hora de ser

implantada a gran escala para la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, lo que supone una de las principales razones a la hora de su elección. Sin embargo una de sus grandes limitaciones es el alto requerimiento energético del proceso, influenciado principalmente por el tipo de absorbente químico y las condiciones de operación. Por ello en este trabajo se centrará la atención en la elección del absorbente químico y la influencia de las variables operacionales. [2 - 3 - 4 - 5 - 6]

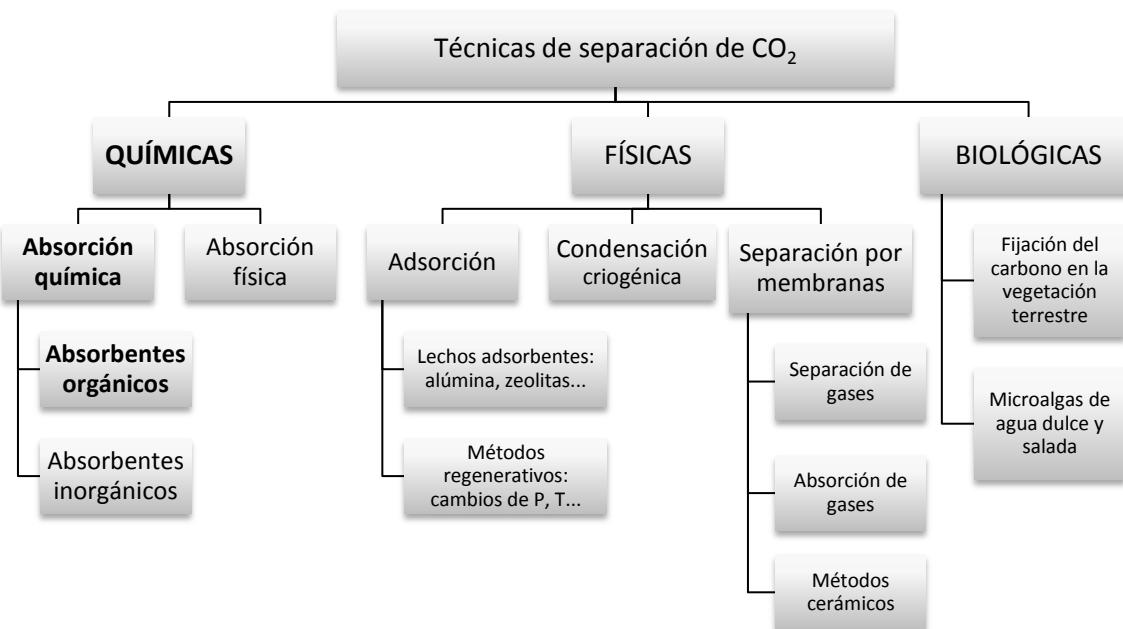


Figura 1. Clasificación de las técnicas de separación de CO<sub>2</sub> en químicas, físicas y biológicas. Adaptación de [1].

## 2. Descripción del proceso: técnica de absorción química con aminas.

El objetivo del proceso es la separación del CO<sub>2</sub> de la corriente de gases de escape de la central, cuya composición típica se muestra en la *tabla 1*. Obviamente esta composición es variable en función del combustible utilizado, en este caso se trata de una central eléctrica que opera con carbón.

% N <sub>2</sub> +Ar	% CO <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub> O	% O <sub>2</sub>	% SO <sub>2</sub>	% NO <sub>x</sub>
71,68	13,30	11,25	3,81	0,005	0,0097

Tabla 1. Composición típica en % en volumen de una corriente de gases de escape para una central de carbón [7]

En el *diagrama 1* se presenta la configuración típica del proceso cuando se trabaja con disoluciones acuosas de aminas. En una primera sección de pre – acondicionamiento se eliminan los gases ácidos NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> que podrían reaccionar con el absorbente químico dando lugar a productos no deseados. La importancia de esta sección es relativa al absorbente químico y el combustible utilizado.

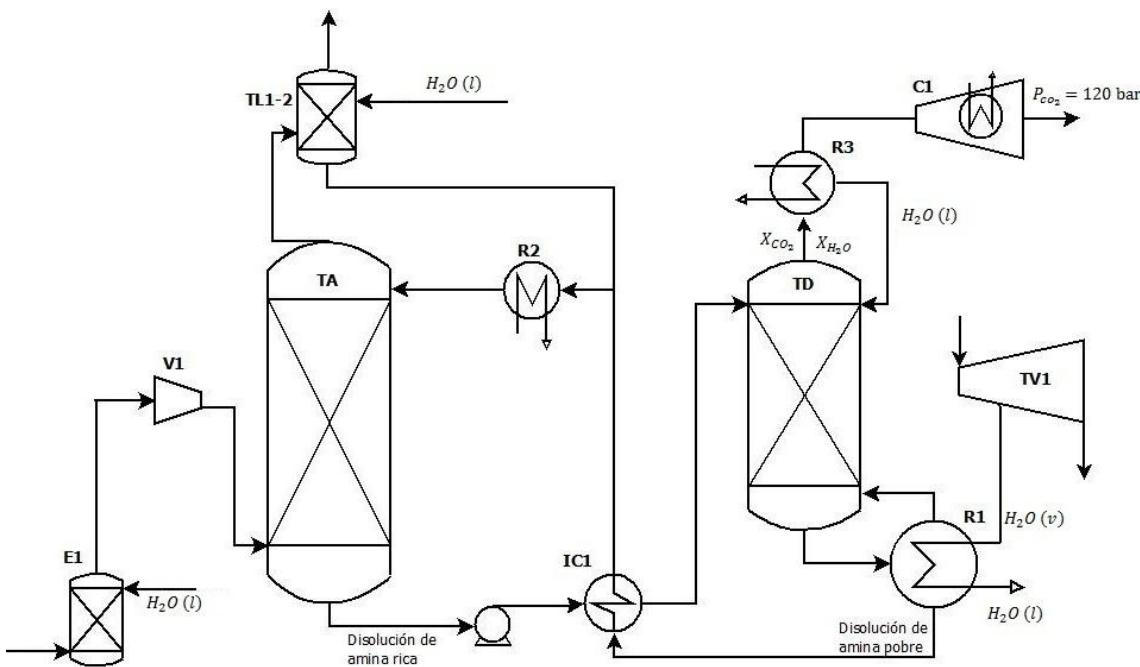


Diagrama 1. Configuración típica del proceso de absorción y desorción regenerativa de disoluciones acuosas de aminas. Elaboración propia.

En un enfriador de contacto directo (E1) se enfriá la corriente de gases libre de  $NO_x$  y  $SO_x$  hasta la temperatura de entrada en la torre de absorción (TA), 40º C. El ventilador (V1) impulsa los gases hasta la torre de absorción (TA) en la que tiene lugar la **reacción química** entre el  $CO_2$  y la **disolución de amina pobre** previamente enfriada en un refrigerador (R2). Esta reacción es exotérmica y libera la denominada entalpía de absorción ( $\Delta H_{abs}$ ), característica del absorbente químico, lo que produce un aumento considerable de la temperatura. En la **disolución de amina rica** aproximadamente un 90% del  $CO_2$  se encuentra unido químicamente al absorbente, porcentaje que depende de la eficiencia de la captura. La corriente gaseosa que abandona la torre de absorción que contiene un pequeño porcentaje de  $CO_2$  (<1% en volumen) que no ha reaccionado, entra en una o dos torres de lavado (TL1-2) en las cuales el absorbente evaporado se disuelve en agua y recircula; el número de torres dependerá de la volatilidad del absorbente químico. La disolución de amina rica se lleva a la torre de desorción (TD) para ser regenerada, calentándose previamente en un intercambiador de calor (IC1) en el que se enfriá la amina pobre. En la torre de desorción (TD) tiene lugar la reacción de desorción del  $CO_2$  a temperaturas elevadas (100 – 140º C) y presiones no muy superiores a la atmosférica. La disolución de amina pobre generada abandona la torre de desorción por la parte inferior, donde un recalentador (R1) evapora una fracción de agua de esta corriente para producir el denominado vapor de arrastre o vapor de stripping. Este vapor asciende por la torre y cede la energía necesaria para que tenga lugar la regeneración del absorbente, además de reducir la presión parcial del  $CO_2$ , lo que desplaza el equilibrio de desorción hacia la derecha. La energía en el recalentador (R1) es cedida por la condensación de vapor saturado extraído de la turbina de baja presión (TV1) de la central eléctrica.

Por la cabeza de la torre de desorción sale una corriente de CO<sub>2</sub> ( $X_{CO_2}$ ) y vapor de agua ( $X_{H_2O}$ ); en el condensador (R3) el vapor da lugar a un reflujo que retorna a la torre a la temperatura de condensación. La corriente de CO<sub>2</sub> a baja presión se seca con el fin de evitar la corrosión de las tuberías y la formación de hidratos, normalmente como agente desecante se utiliza trietilenglicol (TEG). Una vez seco el CO<sub>2</sub> entra en un tren de compresión (C1) que consta normalmente de 3 a 5 etapas, en el que se comprime hasta 120 bar para ser transportado y almacenado. [7 – 8 – 9]

### 3. Requerimientos energéticos del proceso.

En este punto se desglosan los requerimientos energéticos de las tres etapas diferenciadas en el proceso. Se da un mayor énfasis al requerimiento energético de la etapa de desorción; siendo el que influye de forma mayoritaria en el proceso global y el parámetro más importante a tener en cuenta en el diseño y operación de la torre, en el análisis económico y en el desarrollo del proceso en general. [10]

#### 3.1. ETAPA DE ABSORCIÓN.

En esta etapa el ventilador (V1) consume la mayor energía eléctrica al impulsar la corriente de gases para vencer la caída de presión en el empaquetamiento de la torre, relacionada con la velocidad del gas. Por ello será interesante una baja velocidad del gas, lo que además trae como beneficio una reducción del arrastre de gotas del absorbente y una mayor sección transversal compensada con una menor altura. El caudal de absorbente (L) será una variable importante objeto de estudio. [3]

#### 3.2. ETAPA DE DESORCIÓN O REGENERACIÓN DEL ABSORBENTE QUÍMICO.

Esta etapa supone el coste energético dominante del proceso y por ello a menudo se toma como el requerimiento energético del proceso global. La penalización en el rendimiento de la central está estrechamente relacionada con el vapor extraído que cede la energía térmica en el recalentador (R1). En la *ecuación 1* se muestran las cuatro contribuciones al requerimiento de energía específica. [9]

$$q_{R1(GJ/t_{CO_2})} = q_{abs,CO_2} + q_{sens,absorbente} + q_{vap,H_2O} + q_{sens,reflujo}$$

*Ecuación 1.*

En la siguiente *tabla 2* se comentan los factores principales de los que dependen cada una de las contribuciones descritas a continuación.

Contribución	Influencia
$q_{abs,CO_2}$	Entalpía de absorción del absorbente químico
$q_{sens,absorbente}$	Calor específico del absorbente químico y cantidad de agua que ingresa en la torre.
$q_{vap,H_2O}$	Curvas de equilibrio líquido – vapor (VLE) del absorbente químico.
$q_{sens,reflujo}$	Presión de desorción, curvas VLE del absorbente químico.

*Tabla 2. Parámetros que influyen principalmente en cada una de las cuatro contribuciones al requerimiento energético específico. Elaboración propia.*

### **1. Entalpía de desorción ( $q_{abs,CO_2}$ ):**

En la torre de desorción (TD) deberá suministrarse la denominada entalpía de desorción ( $\Delta H_{des} = -\Delta H_{abs}$ ) para revertir la reacción entre el CO<sub>2</sub> y el absorbente químico.

### **2. Aumento de la temperatura del absorbente químico ( $q_{sens,absorbente}$ ):**

Se trata de la energía para aumentar la temperatura de la disolución de amina rica que ingresa en la torre de desorción; desde la temperatura de entrada a la torre, T<sub>e</sub> (TD), hasta la temperatura a la que tiene lugar la desorción, T<sub>des</sub>.

### **3. Energía de evaporación ( $q_{vap,H_2O}$ ):**

Energía para evaporar el agua contenida en la disolución de amina pobre que abandona la torre, el vapor de agua generado reduce la presión parcial del CO<sub>2</sub> y actúa como un vapor de arrastre o de stripping. Al ascender por la torre cede la entalpía de desorción así como la necesaria para calentar la disolución rica de aminas y el reflujo condensado. Conforme asciende disminuye la presión parcial del vapor de agua y aumenta la del CO<sub>2</sub>. [11]

### **4. Aumento de la temperatura del reflujo condensado en la cabeza de la TD ( $q_{sens,reflujo}$ ):**

La presión en la torre de desorción debe ser compensada con la presión parcial del vapor de agua, ya que la presión parcial del CO<sub>2</sub> es bastante baja. Esto implica que la corriente gaseosa que sale de la TD esté constituida por CO<sub>2</sub> y vapor de agua en diferentes proporciones; X<sub>CO<sub>2</sub></sub> y X<sub>H<sub>2</sub>O</sub>. En el condensador (R3) la mayor parte del vapor de agua condensa y retorna en forma de reflujo condensado a la temperatura de condensación. Por ello se tendrá que aumentar su temperatura hasta la de operación de la torre, T<sub>des</sub>. [1]

Los cuatro términos de la *ecuación 1* no son mutuamente excluyentes, por ello hay que tener en cuenta su interdependencia a la hora de predecir cómo variará el requerimiento energético al modificar uno de ellos. Por ejemplo no todo el vapor generado condensa en su ascensión por la torre, parte de éste lo hace en el condensador (R3) y retorna como un reflujo condensado. [12]

### **3.3. ETAPA DE COMPRESIÓN**

La presión del CO<sub>2</sub> separado es de aproximadamente 0,11 – 0,13 bar y debe llevarse a una presión de aproximadamente 110 – 120 bar para su posterior transporte y almacenamiento. La energía eléctrica en la compresión será mayor cuanto menor sea la presión del CO<sub>2</sub>, por lo que la forma más obvia de reducirla será la operación en la torre a mayores presiones. [1]

## PARTE II: ABSORBENTES QUÍMICOS

### 4. Elección del absorbente químico

En esta tecnología la elección del tipo de absorbente químico juega un papel muy importante, ya que determina la eficiencia del proceso global e influye de forma notoria en las inversiones de capital (CAPEX) y costes de operación (OPEX). Esta elección no es un asunto trivial porque los procesos de absorción y desorción están afectados de forma opuesta para todos los tipos de absorbentes químicos; cuando mayor es la eficiencia de la absorción, mayor es el requerimiento energético en la etapa de desorción. [5 – 8 – 11 – 13 – 14 – 15 – 16]

La caracterización de un absorbente químico es esencial a la hora de estudiar su comportamiento y predecir posibles problemas operacionales. Por ello es interesante disponer de datos sobre las curvas de equilibrio líquido – vapor (VLE), la cinética de las reacciones, la estabilidad química y las propiedades fisicoquímicas (volatilidad, viscosidad y corrosividad). De forma general se espera que un absorbente químico tenga una alta capacidad cíclica,  $\Delta\alpha$ , definida como el número de moles de CO<sub>2</sub> eliminados por cada mol de absorbente y una adecuada entalpía de absorción,  $\Delta H_{abs}$ ; éstas son definidas en mayor detalle en el *ANEXO A*. Además es deseable una alta cinética de reacción, buena estabilidad química que minimice la degradación tanto térmica como química, baja volatilidad, viscosidad aceptable y la mayor ausencia posible de problemas operacionales como corrosión y formación de espumas; todo ello en un marco ambientalmente sostenible.

La influencia de todos estos aspectos en el proceso global no es la misma, por lo que resulta interesante la realización de estudios económicos en términos de la inversión de capital (CAPEX) y costes de operación (OPEX) para identificar las claves en el desarrollo de nuevos sistemas de absorción. En la *tabla 3* se detalla el impacto de los diferentes aspectos relacionados con el absorbente químico en el coste total, encontrándose que la degradación del absorbente químico, normalmente no considerada como un aspecto importante, en realidad lo es más que la cinética de reacción. En el *ANEXO B* se profundiza más acerca de la degradación de los absorbentes químicos. [8]

Repartición	Entalpía de absorción ( $\Delta H_{abs}$ )	Capacidad ( $\alpha$ )	Cinética	Degradación
Torre de desorción (TD)	CAPEX/OPEX	CAPEX/OPEX		
Equipo de compresión				CAPEX/OPEX
Torre de absorción (TA)		CAPEX	CAPEX	
Absorbente químico				OPEX
Torre de lavado				CAPEX
Intercambiadores de calor (IC)		CAPEX		
Bombas		CAPEX/OPEX		
Ventiladores		CAPEX/OPEX	CAPEX/OPEX	CAPEX/OPEX
% Contribución coste al total	42%	39%	8%	21%

Tabla 3. Impacto de los aspectos relacionados con el absorbente químico en términos de costes de operación (OPEX) e inversión de capital (CAPEX) en los diferentes constituyentes del proceso al trabajar con disoluciones al 30% de MEA. [8]

## 5. Clasificación de los absorbentes químicos.

El principio básico de esta técnica es la reacción de neutralización entre el CO<sub>2</sub> y un absorbente químico con carácter básico, *tabla 4*, para dar lugar a moléculas de carbamato o bicarbonato, en función del mecanismo de reacción. [5]

Absorbentes químicos	Ventajas	Limitaciones para su aplicación
<b>Bases inorgánicas fuertes</b> Hidróxidos alcalinos (KOH, NaOH)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alta cinética de reacción.</li> <li>Gran capacidad de absorción.</li> <li>Alta eficiencia de absorción.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Coste del absorbente.</li> <li>Gran corrosión a los equipos.</li> <li>Tratamiento de productos y eliminación de desechos.</li> </ul>
<b>Bases inorgánicas débiles</b> Amoníaco en disolución (NH <sub>3</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gran capacidad de absorción y alta capacidad cíclica.</li> <li>Bajo energía de regeneración del absorbente.</li> <li>Utilidad de los productos como fertilizantes.</li> <li>Disponibilidad del absorbente comercialmente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pérdidas por volatilización y fugas.</li> <li>Inestabilidad térmica de los productos.</li> <li>Corrosión a los equipos.</li> </ul>
<b>Bases orgánicas débiles</b> Disoluciones acuosas de alcanolaminas (MEA, DEA, MDEA...)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Menor volatilidad.</li> <li>Buena estabilidad de los absorbentes.</li> <li>Posibilidad de mejora tras la adición de aditivos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Eficiencia de la absorción.</li> <li>Alta energía de regeneración.</li> <li>Facilidad de degradación en presencia de SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.</li> <li>Corrosión a los equipos.</li> </ul>

*Tabla 4. Ventajas y limitaciones a la hora de su aplicación de diferentes absorbentes químicos clasificados como bases inorgánicas fuertes, débiles y bases orgánicas débiles. [5]*

Además del grupo principal de absorbentes químicos detallados en la *tabla 4*, existen nuevos absorbentes desarrollados en numerosos estudios que aspiran a poder competir con las disoluciones de aminas e incluso ser una alternativa más viable. Por ello, la gran mayoría de los absorbentes desarrollados se comparan frente a las disoluciones de aminas. De los nuevos absorbentes químicos se profundizará más en las disoluciones de sales de aminoácidos y aminas, los líquidos iónicos, los sistemas con cambio de fase y los hidratos.

### 5.1. DISOLUCIONES ACUOSAS DE BASES INORGÁNICAS

Estas disoluciones están formadas por bases inorgánicas alcalinas fuertes como NaOH o KOH, o bases inorgánicas débiles como el carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

#### 5.1.1. HIDRÓXIDOS ALCALINOS (NaOH, KOH)

Estas disoluciones reaccionan en gran medida con el CO<sub>2</sub> para dar lugar a aniones bicarbonato, por lo que la eficiencia de la absorción es muy alta. Sin embargo, a parte de esta gran ventaja, el resto sólo son desventajas; los equipos resultan muy dañados debido a que estas disoluciones son muy corrosivas, como también lo son los gases de escape que pueden contener trazas de sodio o potasio. Esto repercute en los costes de operación (OPEX) e inversión de capital (CAPEX). Además el producto obtenido en la reacción no se puede regenerar, por lo que se obtiene una gran cantidad de residuos difíciles de eliminar. [8 - 17]

#### 5.1.2. CARBONATO DE POTASIO (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Las disoluciones al 20 - 40% (m/m) se pueden encontrar en equilibrio a temperaturas alrededor del punto de ebullición del absorbente, de este modo se puede

prescindir de enfriador a la entrada de la torre de absorción. En este caso el sistema de absorción – desorción de  $K_2CO_3$  funciona mediante variaciones de presión, diseñándose el absorbador para trabajar a una presión de 15 atm y siendo útil en aplicaciones de combustión presurizada, gasificación y reformado integrados en ciclo combinado. Por lo tanto, las temperaturas de trabajo en la torre de absorción y desorción son casi las mismas, lo que trae como desventaja que las reacciones en la torre de desorción no sean tan rápidas como las de otros absorbentes como MEA. Además de que la presión en la torre de desorción también es baja, por lo que la presión parcial del  $CO_2$  en el equilibrio es pequeña. Otra desventaja de este tipo de absorbentes químicos es la posible precipitación de sales de bicarbonato, lo que se debe evitar operando de modo que las conversiones a bicarbonato no sean muy altas. [18 – 19]

## 5.2. DISOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS

En las disoluciones de alanolaminas el soluto es una molécula orgánica con un esqueleto carbonado, uno o varios grupos funcionales hidroxilo y uno o varios grupos funcionales amino. La existencia de éstos confiere a la molécula gran solubilidad en disolventes polares y un carácter básico gracias al grupo amino ( $-NH_2$ ), que es el que reacciona con el  $CO_2$ .

En la siguiente *tabla 5* se clasifican las aminas en función de diversos criterios: número de grupos alquilo unidos al grupo amino, número de grupos amino en la molécula y estereoquímica. Las propiedades fisicoquímicas de cada molécula están altamente influenciadas por su estructura química y peso molecular, especificadas en el *ANEXO C*. En la *tabla 6* se detallan algunas de las propiedades más importantes de MEA, DEA, MDEA y AMP, posteriormente descritas en este mismo apartado y evaluadas desde el punto de vista de su comportamiento en el proceso en la tercera parte del trabajo. Es interesante que estas disoluciones tengan una baja volatilidad, una alta solubilidad en agua y una alta capacidad cíclica. En el *ANEXO A* se justifica que los valores de capacidad cíclica sean mayores para las disoluciones acuosas de aminas terciarias y estéricamente impedidas en base a los mecanismos de reacción. Además se comenta la importancia relativa de la entalpía de absorción y se realiza una diferenciación entre aquellas disoluciones de alanolaminas que presentan altos y bajos valores.

Uno de los aspectos importantes a tener en cuenta es el impacto medioambiental, que debe ser nulo o el menor posible; ya que la tecnología de post – combustión trata de poner solución a un problema medioambiental y obviamente no persigue generar otros nuevos. En definitiva, este impacto vendrá dado por las emisiones de aminas a través de los gases de escape, por las emisiones de productos de degradación y por vertidos accidentales. En el *ANEXO B* se complementa esto con más información acerca del impacto de la captura en los sectores térmico y eléctrico en términos de impacto medioambiental.

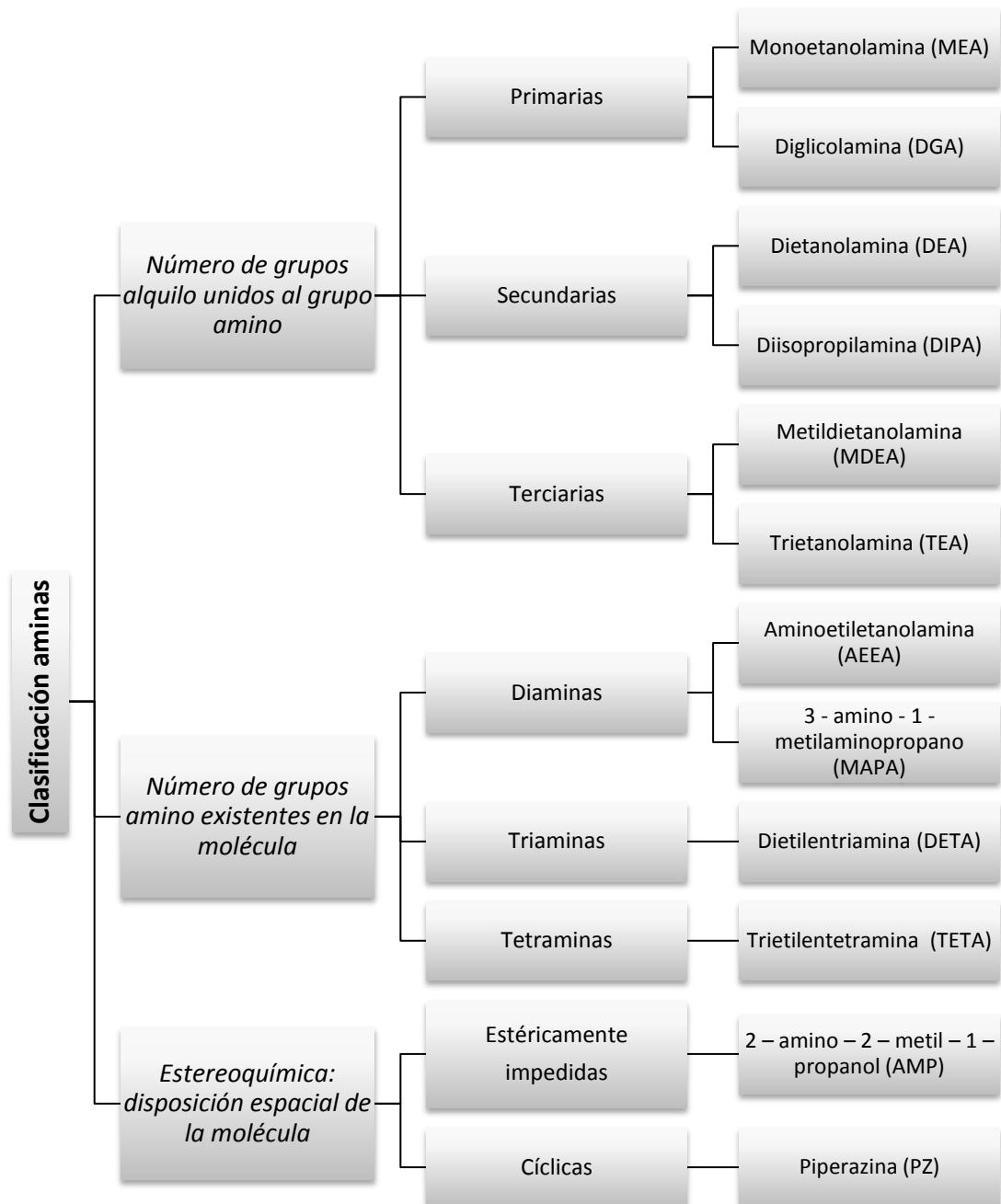


Tabla 5. Clasificación de las aminas en función de su estructura química. [20 – 21]

Propiedad	MEA	DEA	MDEA	AMP
Fórmula molecular	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO
Peso molecular (g/mol)	61,09	105,14	119,17	89,0
Punto de fusión (º C)	10,00	28,00	-21,00	31,00
Punto de ebullición (º C)	170,00	217,00	247,00	165,00
pH	12,10	11,00	11,50	11,30
Presión de vapor (mmHg – 20º C)	0,36	0,01	0,10	<0,10
Solubilidad en agua (%m/m – 20º C)	Total	96,40	Total	35,00
Concentración en disolución (%m/m)	10 – 30	25 – 35	30 – 50	30
Capacidad cíclica (mol CO <sub>2</sub> /mol amina)	0,25 – 0,45	0,40 – 0,80	0,80	0,15 -0,47

Tabla 6. Propiedades de MEA, DEA, MDEA y AMP. [4]

A continuación se profundiza más en las disoluciones de MEA, DEA, MDEA, AMP y piperazina; así como en las mezclas de aminas y las alternativas para mejorar estas disoluciones.

#### 5.2.1. MONOETANOLAMINA (MEA)

Las ventajas principales de estas disoluciones son la gran experiencia que se tiene en su utilización, alta capacidad de absorción a altas temperaturas, alta cinética de reacción a bajas presiones parciales de CO<sub>2</sub>, alta solubilidad en agua, baja viscosidad, económicas y con facilidad de regeneración. Como desventajas la alta entalpía de absorción, la corrosión en los equipos y la degradación que tiene lugar. Lo que genera costes de operación (OPEX) y de inversión (CAPEX) para la instalación de equipos de tratamiento de gases y torres de lavado. [3 – 8 – 20 – 21 – 22 – 23 – 24]

#### 5.2.2. DIETANOLAMINA (DEA)

En comparación con MEA, presenta menor entalpía de absorción y menores problemas de corrosión y reacciones de degradación. Además de un mayor peso molecular y una menor presión de vapor, por lo que las pérdidas por evaporación son menores y el impacto medioambiental también es menor. Como desventajas su baja cinética de reacción, lo que supone una menor transferencia de masa que limita la operación cuando las presiones parciales de CO<sub>2</sub> son bajas, además de la gran cantidad de reacciones irreversibles que pueden tener lugar. Otro inconveniente es que disoluciones contaminantes deben recuperarse mediante una destilación a vacío. [3 – 20 – 21 – 22 – 25]

#### 5.2.3. METILDIETANOLAMINA (MDEA)

En un principio esta amina se utilizaba para la desulfuración del gas natural, porque al ser terciaria se postulaba que no podía reaccionar con el CO<sub>2</sub>. Sin embargo, en comparación con las anteriores presenta una baja corrosividad, baja entalpía de absorción y una mayor capacidad de absorción de CO<sub>2</sub>, como se explica en el *ANEXO A*. También una baja presión de vapor que da lugar a menores pérdidas por evaporación de absorbente. De las mayores desventajas se encuentra su lenta cinética de reacción. [3 – 20 – 21 – 22]

#### 5.2.4. 2 – AMINO – 2 – METIL – 1 – PROPANOL (AMP)

Se trata de una amina estéricamente impedida, lo que se traduce en que su disposición espacial impide que puedan tener lugar ciertas reacciones químicas. Las disoluciones acuosas de AMP no dan lugar a carbamatos estables, lo que podría explicar la alta eficiencia de regeneración y la gran estabilidad de las disoluciones de AMP después de ciclos de experimentos. En comparación con MEA sufren una menor degradación oxidativa y una menor tendencia a degradarse en presencia de SO<sub>2</sub>. La entalpía de absorción es similar tanto a 40 como a 120º C, siendo la carga de la disolución rica mayor. Sin embargo, la cinética de la reacción de absorción es más baja que la de MEA y la presión del CO<sub>2</sub> es muy baja. Respecto a las demás disoluciones, no se reduce mucho la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> por la formación de sales térmica estables. [21 – 26 – 27]

#### 5.2.5. PIPERAZINA

Se trata de una amina cíclica con dos grupos amino secundario, por lo que se comporta en cuanto a aspectos termodinámicos y cinéticos de forma similar que las aminas secundarias. Tiene menor entalpía de absorción que las disoluciones de MEA y sin embargo presenta una cinética de reacción 40 veces mayor, lo que rompe con la tendencia general de las aminas secundarias. Además tiene una menor presión de vapor y mayor

capacidad de absorción. Un contra importante es que está clasificado como perjudicial para el medioambiente y debe eliminarse. En ocasiones se utiliza como activador para aumentar la cinética de algunas disoluciones, por ejemplo a  $K_2CO_3$ , MEA, DEA, MDEA y AMP. En el caso de AMP aumenta su cinética y por consiguiente la capacidad a presiones parciales bajas. [3 - 28]

#### 5.2.6. MEZCLAS DE AMINAS Y NUEVAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Se trata de una alternativa bastante reconocida a la hora de obtener una disolución acuosa que combine las características favorables de un absorbente y deseche aquellas que no lo sean tanto. Debido a la gran dependencia entre el tipo de amina, la carga de  $CO_2$  y el tiempo de residencia (caudal de gases y dimensión de las torres), es interesante el estudio del comportamiento de las mezclas en el proceso de captura. La clave reside en la determinación de las condiciones de operación y la composición de la mezcla que simultáneamente maximice las ventajas de ambas aminas y minimice sus desventajas. [25]

Otras líneas de investigación se basan en la funcionalización de las aminas, de este modo se pueden modificar químicamente para que reaccionen con aquellos grupos químicos que resulten más interesantes.

### 5.3. DISOLUCIONES ACUOSAS DE AMONIACO

La utilización de este absorbente químico como una alternativa a los anteriores presenta algunas ventajas añadidas como se ha mostrado en la *tabla 4*. Por ello este proceso está recibiendo cada vez más atención, ya que además de la posible eliminación simultánea de  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $HCl$  y Mercurio, existe la posibilidad de utilizar los productos obtenidos como fertilizantes.

Un aspecto termodinámico interesante es el papel que juega la temperatura; la reacción de absorción de  $CO_2$  tiene lugar principalmente a bajas temperaturas, siendo el producto mayoritario de la reacción la sal bicarbonato de amonio ( $NH_4HCO_3$ ). Conforme transcurre la reacción, la concentración de  $NH_4HCO_3$  aumenta gradualmente hasta que alcanza la solubilidad a una determinada temperatura, se satura y comienza a cristalizar. Este comportamiento termodinámico permite una gran reducción en el coste del  $CO_2$ , aproximadamente en un factor de 2, debido a que el requerimiento energético en la torre de desorción sería de 2 GJ/t  $CO_2$ . El hecho de que esta reacción sea reversible da lugar a que la influencia de la temperatura en la eficiencia de la absorción sea relativamente compleja, relacionada con la estructura de la torre de absorción y otras condiciones de operación. De acuerdo con los resultados experimentales, la temperatura óptima de absorción debería encontrarse en el rango de 30 - 40º C para obtener una eficiencia relativamente alta. La concentración de amoniaco no debe ser muy alta, pero lo suficiente para alcanzar una buena eficiencia de absorción, ya que unas concentraciones altas de traerían consigo el riesgo de pérdidas de amoniaco por volatilización, lo que implicaría una mayor inversión en torres de lavado.

Para la separación de las sales formadas de  $NH_4HCO_3$ , ya sea por sedimentación o filtración, es necesario disminuir su solubilidad. Y para ello existen tres modos principales de conseguirlo; disminuir la temperatura hasta aproximadamente -5º C, energéticamente muy desfavorable, aumentar la concentración de amoniaco en la disolución, lo que produciría grandes pérdidas debido a la volatilización de éste, o utilizar un absorbente alternativo. Continuando con esta última idea, se ha indagado en absorbentes alternativos

como las mezclas etanol – amoniaco – agua (EAA). La elección del etanol como aditivo químico no ha sido trivial; éste es miscible en agua, está ampliamente disponible y da lugar a disoluciones con un punto bajo de fusión. En general el proceso global puede mejorar considerablemente tras la adición de aditivos químicos orgánicos; incluyen piperazina (PZ) y alcanolaminas como MEA, DEA, TEA, MDEA, AMP, AMPD, AEPD y THAM, e inorgánicos; sales provenientes de un ácido fuerte y una base débil como  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Una pequeña proporción de éstos en la mezcla produce un aumento de la eficiencia de absorción de  $\text{CO}_2$ ; la mayoría de los aditivos orgánicos reducen la tensión superficial de la disolución y por lo tanto promueven la reacción entre el  $\text{CO}_2$  y el amoniaco. Sin embargo también hay otros que tienen una mayor afinidad con el  $\text{CO}_2$  que el amoniaco y reaccionan más rápido que éste. Otro efecto adicional es que algunos aditivos reducen las pérdidas de amoniaco por volatilización, lo que se atribuye principalmente a las interacciones entre el amoniaco y los aditivos a través de puentes de hidrógeno. [5 – 7 – 29]

## 5.4. OTROS ABSORBENTES QUÍMICOS

### 5.4.1. SALES DE AMINOÁCIDOS Y AMINAS

La neutralización de aminoácidos con una disolución acuosa de carácter básico da lugar a sales de aminoácidos. Esta disolución acuosa puede ser una base inorgánica fuerte o una base débil como las disoluciones acuosas de aminas. En el primer caso el equilibrio de la disolución resultante no se ve muy afectado por cambios de temperatura, lo que reduce notablemente la absorción de  $\text{CO}_2$ . En cambio, las sales de aminoácidos formadas a partir de la neutralización de aminoácidos y una base débil como las disoluciones acuosas de aminas, muestran un mejor potencial de absorción del  $\text{CO}_2$ . Éstas suponen una alternativa atractiva al uso de las disoluciones acuosas de aminas, ya que entre otras propiedades, presentan una reactividad y capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  comparable a la de éstas últimas.

La utilización de los aminoácidos en estos procesos de absorción química se ha limitado a promotores en disoluciones acuosas de carbonato, mientras que las sales de aminoácidos pueden ser utilizadas para la eliminación selectiva de  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{CO}_2$  de una gran variedad de corrientes de gases. Hook (1997) mostró que éstas tienen una mejor resistencia a la degradación, especialmente en la eliminación de gases ácidos de corrientes ricas en oxígeno, como los gases de combustión. La naturaleza iónica de estas disoluciones hace que su volatilidad sea despreciable, produciéndose menores pérdidas por evaporación, y que su tensión superficial sea mayor. En cuanto al aspecto medioambiental, los aminoácidos tienen la ventaja añadida de ser naturales, por lo que no causan problemas medioambientales o de toxicidad. Además bajo las condiciones experimentales no forman espumas, decoloración o precipitación, lo que indica buenos signos de estabilidad. [30 – 31]

### 5.4.2. LÍQUIDOS IÓNICOS (ILs)

Suponen una alternativa prometedora para la absorción química de  $\text{CO}_2$ , debido a algunas ventajas que tienen en comparación con las disoluciones acuosas de aminas. En general se trata de sales con una temperatura de fusión menor que aquella de ebullición del agua, la mayoría tienen un catión orgánico y un anión inorgánico. Aquellos líquidos puramente iónicos sólo contienen iones, por lo que no requieren de ningún disolvente (por ejemplo, agua). Una de las mayores ventajas es la capacidad de seleccionar sus

propiedades en función del anión, catión u otros sustituyentes, lo que da lugar a innumerables estructuras y posibilidades de variación.

Todos ellos presentan una baja presión de vapor, lo que da lugar a unas pérdidas por evaporación despreciables. En cuanto a la absorción, estas disoluciones tienen una buena solubilidad y selectividad del CO<sub>2</sub>. En la reacción de desorción se aumenta la temperatura para que la solubilidad del CO<sub>2</sub> disminuya. El intervalo de temperaturas de trabajo depende de la naturaleza de los líquidos iónicos, aquellos disueltos en agua tienen una temperatura máxima de trabajo más alta, aunque ésta depende del contenido en agua y la temperatura de ebullición del nuevo disolvente.

Como desventajas de los líquidos puramente iónicos nombrar una lenta cinética de reacción en comparación con las disoluciones acuosas de MEA, una presión de equilibrio baja, por lo que la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida es menor, y una alta viscosidad. Estas desventajas suponen algunas limitaciones para su aplicación a gran escala, ya que dan lugar a problemas técnicos y económicos que deben resolverse. En primer lugar la alta viscosidad supone una barrera técnica porque afecta a la distribución de los líquidos iónicos en las columnas y aumenta la energía necesaria para bombear la disolución. Para disminuirla se adiciona agua, que además puede utilizarse directamente como un vapor de arrastre o de stripping, mejorando así la regeneración del disolvente. Sin embargo, existe otro problema y es que no todos los líquidos iónicos son solubles en agua, lo que reduce el número de posibles candidatos. Por otra parte, el coste del absorbente químico es un problema bastante importante, ya que éstos se producen en pequeñas cantidades a escala de laboratorio, aunque estos costes se reducirían si su producción fuese a escala industrial. En definitiva, estos absorbentes químicos tienen que compensar los grandes costes de inversión (CAPEX) durante su operación. [32]

#### 5.4.3. HIDRATOS

Este proceso tiene varios puntos en común con el proceso en el que se utiliza amoníaco como absorbente químico. La absorción de CO<sub>2</sub> tiene lugar a bajas temperaturas y a presiones moderadas, dando lugar a la formación de hidratos de CO<sub>2</sub>, también denominados clatratos. La disolución que contiene estos hidratos sólidos se lleva a altas presiones a las cuales tiene lugar la dissociación y la liberación de CO<sub>2</sub>. Se ha de apuntar que la energía necesaria para la regeneración es casi cero, ya que a temperaturas menores que la ambiental está asegurada la dissociación de los hidratos, lo que supone un consumo inexistente en la torre de desorción. Sin embargo, el consumo energético se tiene en la etapa de formación del hidrato, ya que los gases de combustión deben ser enfriados y presurizados, lo que en vez de requerir vapor requiere energía eléctrica y unos altos costes de inversión (CAPEX) en compresores. Además, las condiciones de operación requeridas de 2 – 5º C y aproximadamente 10 – 20 bar de presión, hacen que este proceso no sea económicamente viable. Sin embargo muchos estudios se han dedicado en buscar promotores termodinámicos que permitan llevar a cabo la formación de hidratos en condiciones menos severas. Mediante la identificación de promotores que permitan la formación de hidratos en condiciones termodinámicamente más interesantes, este proceso podría ser viable económicoamente. [8]

#### 5.4.4. SISTEMAS CON CAMBIO DE FASE

Los sistemas de absorbentes termomórficos se basan en la formación de una disolución bifásica debido a cambios de temperatura. El comportamiento de estos sistemas es diferente del resto precisamente por esta propiedad; la absorción de CO<sub>2</sub> tiene

lugar en una disolución homogénea, sin embargo produciendo un aumento de temperatura hasta temperaturas mayores de la crítica, 80º C o incluso menores, aparecen dos fases en la disolución. Este aspecto es muy interesante, ya que la concentración del CO<sub>2</sub> en una de las fases es muy baja y en la otra muy alta por lo que sólo es necesario regenerar esta última. Esta fase con alta concentración equivale a una disolución con una capacidad muy elevada, normalmente con valores mayores de 0,9 mol de CO<sub>2</sub>/mol de amina.

Estos sistemas contienen aminas liposolubles que pueden actuar como activadores de la reacción de absorción, aminas primarias y secundarias, o promotores de la regeneración, aminas terciarias. Uno de los parámetros clave en el estudio de las aminas es la dependencia de la miscibilidad de las fases acuosa y orgánica con la temperatura. En base a ello, se excluyen aquellas con altos puntos de fusión, bajos puntos de ebullición, alta viscosidad o baja estabilidad química. Algunas de las aminas estudiadas que presentan un mayor potencial son la dipropilamina (DIPA), amina secundaria, y la dimetilciclohexilamina (DMCA), amina terciaria. Sin embargo, presentan algunos inconvenientes como la precipitación de sales de bicarbonato formadas con iones de DPA y la baja cinética de reacción de DMCA, además en general estos sistemas causan problemas debido a la formación de geles, aumento de la viscosidad y formación de sales de carbamato insolubles. Una solución aceptable para salvar este tipo de problemas es la utilización de mezclas entre aminas activadoras y promotoras, combinando sus ventajas y minimizando sus inconvenientes.

La cinética de absorción puede estar influenciada por la solubilidad acuosa, la tensión superficial y el carácter básico de la amina. En este tipo de sistemas la solubilidad acuosa es el factor clave a tener en cuenta, ya que aminas que tienen mayor solubilidad acuosa dan lugar a las reacciones más rápidas. De acuerdo con los mecanismos de reacción, la formación de aniones carbamato tiene lugar a mayor velocidad y es por ello que las aminas primarias y secundarias se utilizan como activadores de la absorción. [33 – 34 – 35 – 36]

## PARTE III: EVALUACIÓN DEL REQUERIMIENTO ENERGÉTICO EN LA TORRE DE DESORCIÓN Y DEL IMPACTO EN LA CENTRAL ELÉCTRICA

Una vez realizada la revisión bibliográfica que sienta las bases de la tecnología y describe los absorbentes químicos, en esta tercera parte se aborda un problema en el que se estudia el comportamiento de diferentes absorbentes químicos y su influencia en el requerimiento energético en la torre de desorción. Sin embargo este comportamiento viene ineludiblemente ligado a un gran número de parámetros y variables que deben tenerse en consideración.

Por ello es necesario en primer lugar realizar una evaluación del requerimiento energético en función de todas aquellas variables operacionales que no se puedan tratar en el problema, para así poder tener una base sólida y sacar buenas conclusiones.

### 6. Evaluación de las condiciones operacionales en la torre de desorción.

A continuación se comentará la influencia del caudal de absorbente químico ( $L$ ), el caudal de gases a tratar ( $G$ ), la temperatura del absorbente pobre, la presión en la torre de desorción y la presión parcial del  $\text{CO}_2$ .

#### 6.1. CAUDAL DE ABSORBENTE QUÍMICO ( $L$ )

Para estudiar la influencia del caudal de absorbente químico, lo que en realidad se varía es la relación  $L/G$ , ya que se mantiene constante el caudal de gases a tratar ( $G$ ), la tasa de eliminación de  $\text{CO}_2$  ( $\Psi$ ), la presión parcial de  $\text{CO}_2$  y otras variables. Este método es adecuado para evaluar el potencial de nuevos absorbentes químicos en cuanto a la reducción del requerimiento de energía específica ( $\text{GJ/t CO}_2$ ). De forma general la variación del caudal de absorbente químico afecta al segundo y tercer término de la *ecuación 1*. Por una parte, cuanto mayor es el caudal de absorbente químico, mayor es la energía necesaria para calentar éste, segundo término en la *ecuación 1*. Por otra al trabajar a bajas presiones, el vapor de arrastre o stripping necesario para bajos caudales de absorbente es muy elevado, sin embargo no lo es tanto cuando se trabaja a presiones más altas. La tendencia general es que el requerimiento de vapor de arrastre o stripping disminuya conforme aumente el caudal de absorbente químico, lo que repercute en el tercer término de la *ecuación 1*.

Se puede percibir que el aumento del caudal de absorbente produce dos efectos opuestos, por lo que será necesario encontrar el valor óptimo que minimice el requerimiento energético. Este valor dependerá de las variables consideradas constantes y del tipo de absorbente químico. La comparación de los valores óptimos del caudal de diferentes absorbentes químicos es bastante útil, ya que así se establece un rango de valores que sirve de gran ayuda al diseñar la planta industrial. Como valores de referencia se da una relación  $L/G$  comprendida entre 2 – 3 kg de absorbente químico/ kg de gases a tratar. [11 – 37]

## 6.2. CAUDAL DE GASES A TRATAR (G)

La modificación del caudal de gases es uno de los cambios más importantes que pueden tener lugar en la planta de captura de CO<sub>2</sub>, ya que la carga de ésta varía en función de la demanda de energía eléctrica. Para estudiar el efecto de la variación del caudal de gases de combustión se realizan una serie de experimentos en los que se mantiene constante la presión parcial de CO<sub>2</sub>, la tasa de eliminación de CO<sub>2</sub> ( $\Psi$ ), la temperatura y otras variables. Sin embargo, varía el caudal de absorbente líquido (L) y el caudal de gases de combustión (G) de modo que la relación L/G se mantiene constante.

Al disminuir el caudal de gases de combustión, también disminuye la cantidad de CO<sub>2</sub> transferida entre el gas y el absorbente químico en la torre de absorción y desorción. Este efecto es similar a aumentar la altura de la torre de absorción para un caudal de gases constante. En estos casos es necesaria menor fuerza impulsora para la transferencia de masa, por lo que si existen limitaciones de transferencia de masa no tienen gran importancia. También hay que tener en cuenta que el área interfacial disponible también se ve afectada por la disminución de la carga fluidodinámica, lo que compensa de forma parcial el efecto descrito anteriormente. En general las diferencias encontradas entre distintos absorbentes químicos tienen lugar a altos caudales de gases. [11 - 38]

## 6.3. TEMPERATURA DEL ABSORBENTE POBRE

La disolución de absorbente pobre es aquella que tiene una menor carga de CO<sub>2</sub>, ésta sale de la torre de desorción y cede energía en el intercambiador de calor (IC1, *diagrama 1*) a la corriente de absorbente rico, ingresando de nuevo en la torre de absorción. El interés que suscita esta temperatura se debe a la energía transferida en el intercambiador de calor. Por ello, cuanto menor sea la temperatura del absorbente pobre que ingrese en la torre de absorción, mayor será la transferencia de energía y la temperatura del absorbente rico que ingrese en la torre de desorción. Todo ello se puede traducir en la disminución del segundo término del requerimiento energético dado en la *ecuación 1*. [11]

## 6.4. PRESIÓN EN LA TORRE DE DESORCIÓN

La presión en la torre de desorción es una variable importante a tener en consideración, cuando varía también varían el flujo mísico de CO<sub>2</sub> absorbido y el requerimiento energético. Las temperaturas de la torre de desorción y del recalentador, TD y R1 en el *diagrama 1* están directamente relacionadas con la presión de desorción y el absorbente químico (concentración, carga de CO<sub>2</sub>...); por lo tanto dos absorbentes químicos regenerados a la misma presión de desorción pueden tener unas condiciones de ebullición diferentes y requerir distintas calidades de vapor extraído de la turbina. Posteriormente se realizará un análisis del denominado trabajo equivalente que considerará estos efectos adicionales de la presión de desorción.

En el caso de trabajar con una disolución acuosa, por ejemplo de aminas o amoníaco, las condiciones de ebullición están dominadas por aquellas del agua. De forma general, al aumentar la presión de desorción también aumenta la temperatura de desorción, lo que podría a priori traducirse en un mayor requerimiento energético, debido a un aumento del primero, segundo y cuarto término de la *ecuación 1*. Sin embargo, se debe estudiar rigurosamente la dependencia existente entre el vapor de arrastre o

stripping y la presión en la torre de desorción, para así no llegar a conclusiones erróneas. En primer lugar, al aumentar la presión de desorción, las isotermas de equilibrio del sistema alcanolamina - CO<sub>2</sub> que determinan la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el equilibrio, se desplazan a menores cargas de la disolución pobre para una presión parcial del CO<sub>2</sub> constante. Si se establece que el resto de variables se mantienen constantes, la regeneración del absorbente químico es más efectiva, ya que aumenta su capacidad cíclica y por lo tanto el caudal mísico de CO<sub>2</sub> eliminado. La demanda de vapor de arrastre o stripping también disminuye, lo que influencia positivamente el requerimiento energético, tercer término en la *ecuación 1*. Sin embargo, se ha de tener en cuenta que al aumentar la presión de desorción también aumenta la temperatura en la torre de desorción, lo que se ve reflejado en varios aspectos. En primer lugar aumenta la entalpía de absorción, debido a su dependencia con la temperatura, y los términos asociados al calor sensible, que podrían reducirse mediante el uso de un intercambiador de calor con una mayor superficie de contacto. En segundo lugar también aumenta la fuerza impulsora de transferencia de masa, lo que da lugar a un menor tamaño de la torre de desorción y por lo tanto a una menor inversión de capital (CAPEX). En esta dirección también disminuyen las inversiones de capital relacionadas con la etapa de compresión debido a la mayor presión del CO<sub>2</sub> a la entrada del tren de compresión, lo que disminuye la relación de compresión y el número de etapas de compresión. Sin embargo, cuando se trabaja a altas presiones el diseño y la construcción de los equipos requieren unas mayores inversiones de capital (CAPEX), siendo los costes operacionales (OPEX) mayores debidos a problemas derivados de la mayor velocidad de degradación del absorbente químico, corrosión en los equipos y demás. [11]

En un estudio realizado por *Mohammad R. M. Abu Zahra* [1] se llevaron a cabo experimentos con disoluciones acuosas de MEA al 30% con una capacidad de 0,242 mol de CO<sub>2</sub>/mol de MEA para una eliminación del 90% de CO<sub>2</sub>, en el rango de presiones de 0,90 a 1,20 bar. Se ha asumido que la caída de presión a través del empaquetamiento del desorbedor y de la torre de lavado es de 0,30 bar. En la *tabla 7* se muestran los resultados en los que claramente se observa que el aumento de la presión de operación en la torre de desorción da lugar a una disminución significativa del requerimiento energético específico.

Presión de desorción (bar)	Temperatura de desorción (º C)	$q_{R1}$ (GJ / t CO <sub>2</sub> )
0,90	108	4,87
1,20	114	4,24
1,50	120	3,89
1,80	124	3,68
2,10	128	3,56

*Tabla 7. Variación del requerimiento energético específico respecto con la variación de la presión y la temperatura en la torre de desorción.*

Ante la elección de una presión y temperatura de operación para el problema posteriormente abordado se toman 1,5 bar y 120º C. Ya que como se ha comentado anteriormente, trabajar a temperaturas más elevadas da lugar a un aumento de los problemas operacionales debido a la degradación y a la corrosión.

## 6.5. PRESIÓN PARCIAL DE CO<sub>2</sub>

La importancia de estudiar la influencia de la presión parcial de CO<sub>2</sub> reside en que cada central eléctrica emite unos gases de combustión con un contenido de CO<sub>2</sub> distinto, lo que depende del combustible utilizado. Normalmente la presión parcial del CO<sub>2</sub> se encuentra en el rango de 30 – 160 mbar, conforme aumenta también aumentan la carga del absorbente pobre y rico. Debido a que este aumento no es lineal, cuanto mayor es la presión parcial de CO<sub>2</sub>, mayor es la capacidad del absorbente, lo que se traduce en un mayor caudal máscio de CO<sub>2</sub> absorbido. [11]

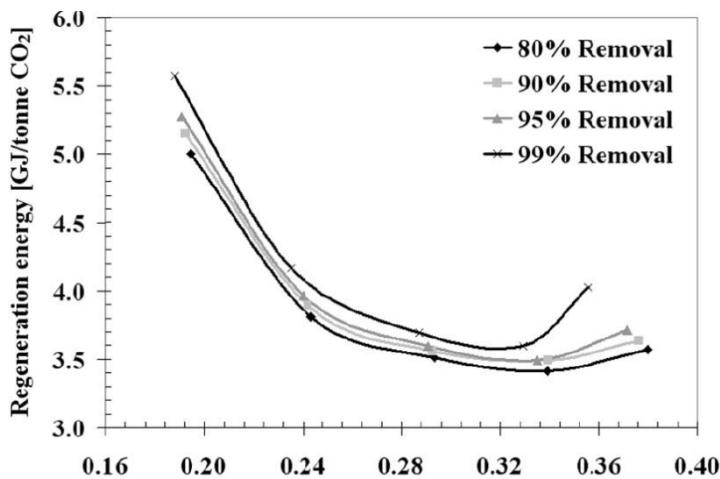
## 7. Evaluación de aspectos relacionados con el absorbente químico.

En este punto se realizará un análisis cualitativo de aquellos aspectos que posteriormente se tratarán en el problema abordado. Entre ellos se evalúa la carga de la disolución pobre y rica de aminas, y la concentración de la disolución de aminas.

### 7.1. CARGA DE LA DISOLUCIÓN POBRE DE AMINAS

Cuando se realiza la comparación de diferentes tipos de alcanolaminas, ya sean disoluciones de mezclas o no, se fija la misma carga de la disolución rica y se estudia cómo varía el requerimiento energético específico con la carga de la disolución pobre de aminas. Cuanto menor sea la carga de la disolución pobre, mayor será el grado de regeneración de la disolución y también la capacidad cíclica ( $\Delta\alpha$ ). [10]

La tendencia del requerimiento energético específico con la carga de la disolución de amina pobre no es lineal y como se observa en la *figura 2*, puede dividirse en dos intervalos. En el primero hasta cargas de 0,32 mol de CO<sub>2</sub>/mol de MEA, el requerimiento energético específico disminuye y la mayor contribución a éste viene dada por el tercer término de la *ecuación 1*, energía para generar el vapor de arrastre o stripping. En el segundo intervalo para cargas mayores de 0,32 mol de CO<sub>2</sub>/mol de MEA, el requerimiento energético específico aumenta y es la energía para calentar la disolución de amina rica, segundo término en la *ecuación 1*, la que contribuye de forma mayoritaria. En este caso entra en la torre una mayor cantidad de disolución de MEA para la desorción de la misma cantidad de CO<sub>2</sub>. Debido a la gran importancia de este parámetro en el proceso global, se



*Figura 2. Requerimiento energético específico frente a la carga de la disolución pobre para diferentes porcentajes de eliminación de CO<sub>2</sub>. [1]*

va a analizar el primer intervalo para cargas muy bajas de la disolución pobre, cuando la regeneración de la amina es mayor del 50%. En este caso se realiza el estudio para disoluciones acuosas de DEA con una carga de la disolución de amina rica se fija en 0,50 mol de CO<sub>2</sub>/mol de DEA.

En la siguiente *figura 3* se representa la carga de la disolución pobre frente al requerimiento energético específico y se distinguen dos regiones con distinto comportamiento. En la primera región el requerimiento energético es muy sensible a la variación de la carga, que aumenta desde el mínimo que se puede alcanzar hasta 0,11 mol

de CO<sub>2</sub>/mol de DEA. Lo que implica una cantidad de energía elevada para una pequeña reducción de la carga, que incluso en algunos casos puede permanecer invariable independientemente de la cantidad de energía suministrada. Esta región de operación es por tanto muy desfavorable, ya que consume una energía excesiva para la regeneración del absorbente. En la segunda región para cargas mayores de 0,11 mol de CO<sub>2</sub>/mol de amina, el requerimiento energético cada vez es menos sensible a cambios en

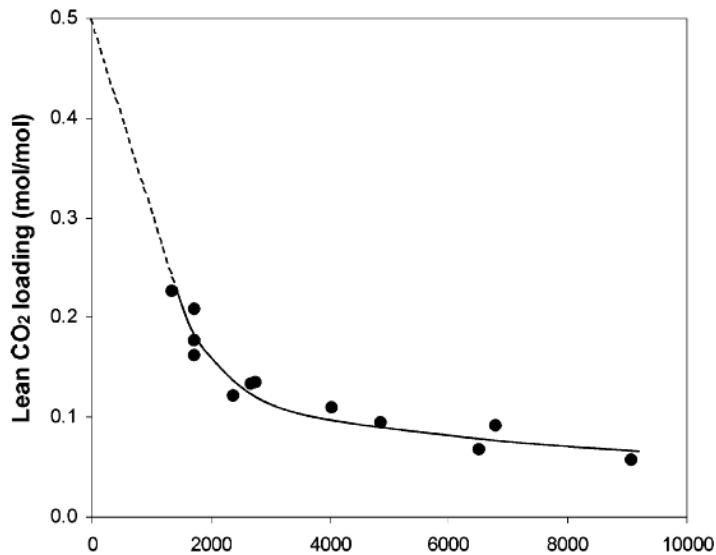


Figura 3. Requerimiento energético específico para disoluciones acuosas de DEA (4 kmol/m<sup>3</sup> y 0,50 de carga de la disolución rica) frente a la carga de la disolución pobre [10]

la carga, lo que resulta una región de operación mucho más favorable, ya que sólo una pequeña cantidad adicional de energía provoca una gran reducción en la carga de la disolución de amina pobre.

Considerando los diagramas de McCabe – Thiele para la desorción del CO<sub>2</sub>, *figuras 4 y 5*, se puede explicar el comportamiento del requerimiento energético. Las líneas de equilibrio y operación han sido obtenidas a partir de modelos mecanísticos de simulación para el diseño de torres de absorción y desorción. Estos modelos tienen en cuenta la cinética y el equilibrio líquido – vapor para los sistemas CO<sub>2</sub> – alanolaminas, el mecanismo de distribución de líquido en la torre, la resistencia de transferencia de masa y energía en las fases líquida y gas, y la evaporación y condensación de agua. Para alcanzar una carga baja de la disolución de amina pobre, la torre de desorción debe operar en la región en la que las curvas de equilibrio y de operación tienen una distancia mínima. En cada una de las *figuras 4 y 5* se observa la operación en las distintas regiones: de bajas y altas cargas respectivamente.

En cuanto a la región de bajas cargas, figura 4, la energía requerida para disminuir la carga de la disolución pobre en una pequeña cantidad es muy elevada. Por ejemplo de 0,08 a 0,07 mol de CO<sub>2</sub>/mol amina, la presión parcial del CO<sub>2</sub> disminuye de 40 kPa (0,40 bar) a menos de 10 kPa (0,10 bar). Lo que se traduce en una menor presión parcial de CO<sub>2</sub> en la torre de desorción y por lo tanto una mayor demanda de vapor de agua, además de una mayor cantidad de vapor de agua que abandona la torre de desorción junto al CO<sub>2</sub>. Ambos efectos tienen un impacto negativo en el requerimiento energético, ya que aumenta la energía de evaporación y la energía para aumentar la temperatura del reflujo condensado, tercer y cuarto término en la ecuación 1.

En la región de altas cargas, figura 5, la torre de desorción opera a presiones parciales de CO<sub>2</sub> mayores, por lo que el requerimiento energético es menor. En este caso las líneas de equilibrio son paralelas a las de operación y éstas últimas parecen no ser sensibles con el cambio de la carga de CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, una reducción de la carga de amina pobre de 0,20 a 0,15 mol de CO<sub>2</sub>/ mol de amina da lugar a un ligero cambio en la línea de operación y a una caída muy pequeña de la presión parcial de CO<sub>2</sub>. Esto indica una cantidad de vapor de agua y de energía parecidas en los dos casos, lo que certifica lo asentado anteriormente; el requerimiento energético no es muy sensible con el cambio de carga de CO<sub>2</sub>.

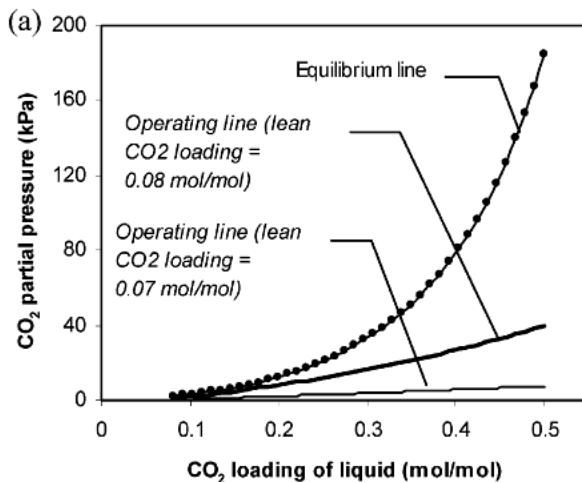


Figura 4. Diagrama McCabe – Thiele para la desorción de CO<sub>2</sub> en la región de bajas cargas pobres [10]

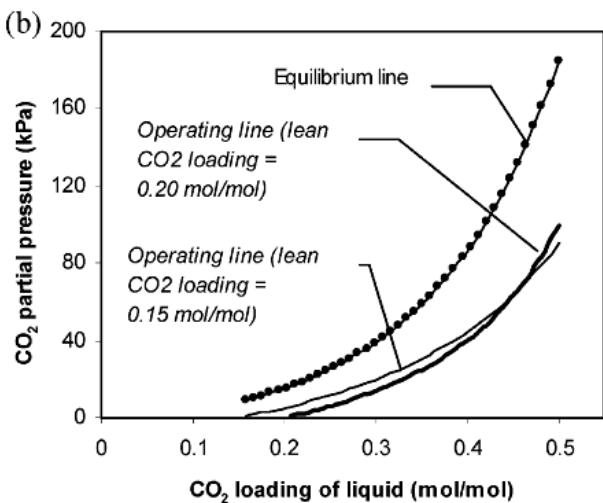


Figura 5. Diagrama McCabe – Thiele para la desorción de CO<sub>2</sub> en la región de altas cargas pobres [10]

En este caso las líneas de equilibrio son paralelas a las de operación y éstas últimas parecen no ser sensibles con el cambio de la carga de CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, una reducción de la carga de amina pobre de 0,20 a 0,15 mol de CO<sub>2</sub>/ mol de amina da lugar a un ligero cambio en la línea de operación y a una caída muy pequeña de la presión parcial de CO<sub>2</sub>. Esto indica una cantidad de vapor de agua y de energía parecidas en los dos casos, lo que certifica lo asentado anteriormente; el requerimiento energético no es muy sensible con el cambio de carga de CO<sub>2</sub>.

## 7.2. CARGA DE LA DISOLUCIÓN RICA DE AMINAS

En este caso se estudia el impacto de la carga de disolución de amina rica en el requerimiento energético, éste aumentan sustancialmente cuando la carga de la disolución de amina rica disminuye para una carga de la disolución de amina pobre constante. Este efecto se atribuye principalmente a las diferencias de la presión de CO<sub>2</sub> en el equilibrio para diferentes cargas de disolución de amina rica. Conforme aumenta la carga de la disolución también lo hace la presión del CO<sub>2</sub> en el equilibrio, lo que conlleva una menor demanda de vapor y por lo tanto un menor requerimiento energético. [10]

### 7.3. CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE AMINAS

Este parámetro del proceso es importante ya que en general al aumentar la concentración de la disolución se tiene un menor requerimiento energético, esto es debido principalmente a dos efectos. Por un parte aumenta la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el equilibrio y por otra disminuye la cantidad de agua que ingresa en la torre de desorción. El efecto del aumento de solubilidad puede explicarse gracias a la información de las curvas de equilibrio líquido – vapor para los sistemas de CO<sub>2</sub> – alcanolaminas. Para una determinada carga de CO<sub>2</sub>, un aumento de la concentración de la disolución acuosa de aminas da lugar a un aumento de la presión parcial de CO<sub>2</sub>. Disminuye la demanda de vapor de arrastre o vapor de stripping y por lo tanto el requerimiento energético en el recalentador, tercer término en la *ecuación 1*. Una explicación más sencilla sería que al existir una concentración elevada de alcanolaminas, existen más moléculas capaces de reaccionar con el CO<sub>2</sub>, aumentando así la solubilidad de este gas. Por otra parte, cuanto mayor sea la concentración de las disoluciones acuosas de aminas menor será la cantidad de agua que ingrese en la torre de desorción y menor será el requerimiento energético para calentar la disolución, ya que la capacidad calorífica de las aminas es mucho menor que la del agua, segundo término en la *ecuación 1*. [10 – 11]

En general el impacto de la concentración de la disolución de alcanolaminas en el requerimiento energético no es muy acusado, una de las causas de este comportamiento puede ser que la diferencia de la presión parcial de CO<sub>2</sub> es muy pequeña para disoluciones con distinta concentración. Sin embargo, la utilización de disoluciones más concentradas es una alternativa atractiva para disminuir el requerimiento energético, ya que es cierto que por ejemplo un aumento de la concentración de MEA de 5,0 kmol/m<sup>3</sup> a 7,0 kmol/m<sup>3</sup> supone un 50% de ahorro del requerimiento energético. La explicación se basa en el principio de conservación de masa; ya que para un determinado caudal de desorción de CO<sub>2</sub>, el uso de una disolución más concentrada para un caudal de absorbente constante da lugar a una menor capacidad cíclica del CO<sub>2</sub>. Cuanto menor es la capacidad cíclica, mayor es la carga de CO<sub>2</sub> en las disoluciones de amina pobre, lo que requiere una menor energía para la regeneración del disolvente.

## 8. Problema abordado.

Se realiza la simulación del proceso de desorción integrado con la turbina de baja presión de la central eléctrica, lo que permite calcular el requerimiento energético específico en la torre de desorción para la captura de una tonelada de CO<sub>2</sub>. El impacto de la captura se evalúa en términos del trabajo equivalente del vapor extraído y de la penalización energética en el rendimiento. Por otra parte se destaca el interés de la elección del absorbente químico, por lo que se realiza una evaluación energética en función de éste y las variables operacionales.

## 8.1. SIMULACIÓN DEL SISTEMA DE CAPTURA CON DISOLUCIONES ACUOSAS DE MEA

### 8.1.1. ESPECIFICACIONES DE LA CENTRAL ELÉCTRICA

Se trata de una central térmica de carbón pulverizado cuya potencia eléctrica neta es de 100 MWe y cuyo rendimiento neto es del 40% antes de implantar el sistema de captura. Respecto al combustible utilizado se trata de carbón bituminoso, cuya composición en base húmeda y PCI (poder calorífico inferior) se introducen en la *tabla 7*.

PCI (kJ/kg)	%C	% cenizas	% H	% N	% O	% S
26400	69,98	14,29	3,80	1,65	7,21	0,62

*Tabla 7. Composición del carbón bituminoso en base húmeda [39]*

Tras realizar algunos cálculos basados en balances de materia se estima que el caudal de CO<sub>2</sub> gaseoso a tratar es de 77,55 t/h. [39]

### 8.1.2. HIPÓTESIS DE PARTIDA

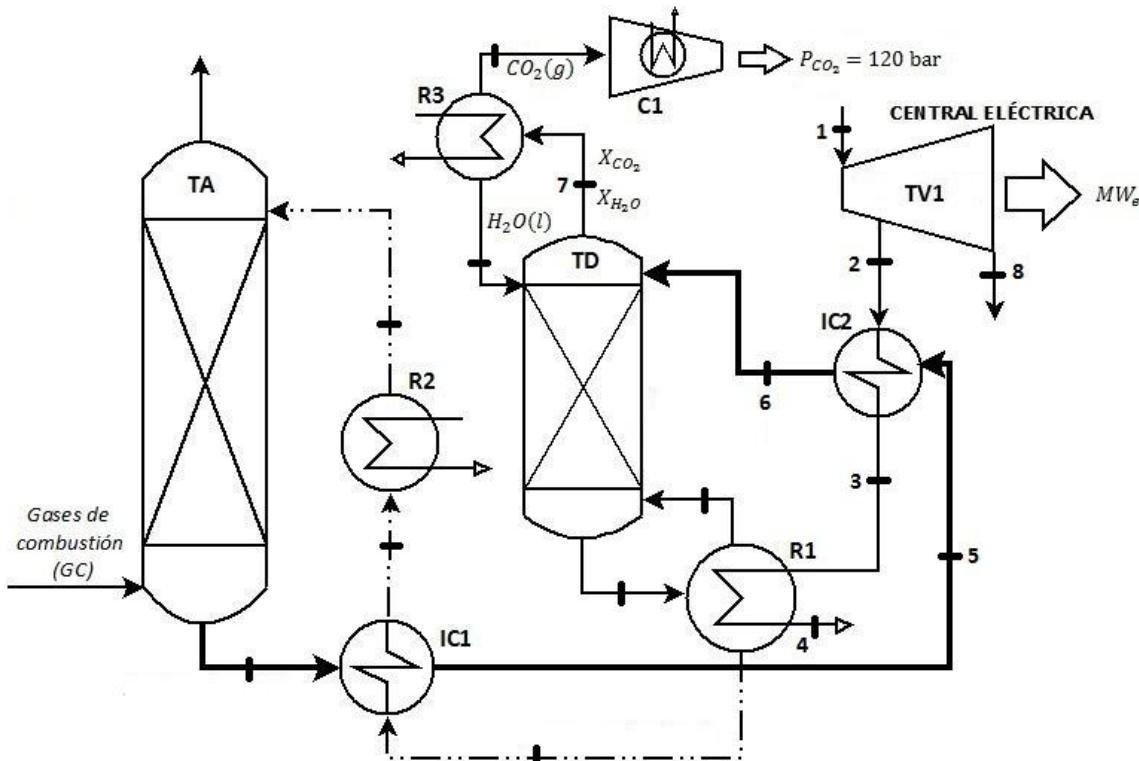
Las siguientes hipótesis se han tenido en cuenta para realizar la simulación del proceso de absorción – desorción con el software *Engineering Equation Solver* (EES).

- El 90% del CO<sub>2</sub> contenido en la corriente de gases de escape se captura y comprime.
- La corriente de gases a tratar sufre un pre tratamiento en el que se eliminan los demás contaminantes, por lo que está constituida exclusivamente por CO<sub>2</sub> (g) y H<sub>2</sub>O (g). En la cual, la concentración de CO<sub>2</sub> es baja.
- En el proceso sólo hay una torre de absorción y una torre de desorción.
- Se elimina una tonelada de CO<sub>2</sub> de la corriente de gases de escape.
- Las fases líquida y vapor están bien mezcladas, por lo que no existen gradientes de temperatura y concentración en las fases por separado.
- No se ha realizado un modelo del equilibrio líquido – vapor, por lo tanto no se han estudiado las isotermas de equilibrio de cada sistema.
- La corriente que sale por la cabeza de la torre de desorción contiene un 10% de H<sub>2</sub>O (g) y un 90% de CO<sub>2</sub> en moles.
- Se ha considerado que la temperatura de la disolución de amina rica que sale de IC1 es de 95º C.
- Se han considerado como absorbentes químicos las disoluciones acuosas de aminas.
- La capacidad específica de las aminas se ha considerado constante y se ha tomado el valor a 95º C, *ANEXO C*.
- La entalpía de absorción de las aminas se ha considerado constante, aunque se han tomado datos de la bibliografía en los que se tenía en cuenta la concentración de aminas, información más detallada en el *ANEXO C*.
- Existe una diferencia de 10º C entre la temperatura de la torre de desorción y el vapor extraído de la turbina de baja presión que cede energía en el recalentador.

### 8.1.3. DIAGRAMA DEL PROCESO DE ABSORCIÓN – DESORCIÓN REGENERATIVA

En el *diagrama 1* se mostraba el diagrama de flujo típico de esta técnica, del que ya se realizó una descripción tanto a efectos técnicos como operativos. Sin embargo, el

proceso simulado en este trabajo, *diagrama 2*, presenta algún cambio con respecto al convencional. Los elementos invariables de este diagrama con respecto al *diagrama 1* son la torre de absorción (TA), la torre de desorción (TD), el intercambiador de calor entre la disolución de amina rica y amina pobre (IC1), el recalentador (R1), la turbina de baja presión de la cual se extrae vapor (TV1), el condensador (R3) y la etapa de compresión (C1). Sin embargo en éste se ha prescindido del enfriador (E1), el ventilador (V1) y las torres de lavado (TL1-2) y se ha incluido un nuevo intercambiador de calor (IC2) en el que el vapor extraído de la turbina de baja presión se enfriá y la disolución de amina rica se calienta. Además de los puntos correspondientes a los estados termodinámicos a los que posteriormente se hará referencia.



*Diagrama 2. Diagrama del proceso de absorción desorción simulado. La línea gruesa representa el flujo de la disolución de amina rica y la línea punteada el flujo de la disolución de amina pobre. Elaboración propia.*

## 8.2. CÁLCULOS

Se ha realizado el cálculo de tres indicadores: el requerimiento energético en la torre de desorción, el trabajo equivalente y la penalización en el rendimiento de la central. Todos ellos están descritos en el *ANEXO D*.

## 8.3. RESULTADOS CASO BASE: MEA 30%, $\Delta\alpha=0,242$ .

En la primera fila de la *tabla 8* se presentan los resultados para el caso base: disolución acuosa de MEA al 30% en peso, con una capacidad cíclica de 0,242 mol de CO<sub>2</sub>/mol de MEA; y en la segunda los de diferentes estudios. De esta manera se puede observar que la simulación realizada da lugar a unos resultados que se ajustan bastante bien a los encontrados en la bibliografía. El único que presenta mayor desviación es el requerimiento energético específico,  $q_{R1}$ , lo que podría justificarse por la incorporación del intercambiador de calor (IC2) en nuestra planta.

$q_{R1}$ (GJ/t)	$W_{eq}$ (GJ/t)	$\Delta\eta$
3,561	1,327	11,82
3,89 [46]	1,2 – 1,5 [63]	10 – 12 [80]

Tabla 8. Comparación de los resultados para MEA al 30% y capacidad cíclica 0,242 mol de CO<sub>2</sub>/mol MEA con los obtenidos en [8 – 40 – 41]

### 8.3.1. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD.

En el apartado 6 se ha evaluado la influencia de algunas variables operacionales en el proceso en base a la revisión bibliográfica de diferentes modelos y experimentos realizados hasta el momento. Esta podría considerarse como la influencia “real”; ya que todos ellos estudian en más en profundidad los aspectos termodinámicos del proceso en general. Entre éstos las curvas de equilibrio líquido – vapor (VLE) del absorbente químico dan cuenta entre otros de la influencia de la presión de desorción, la temperatura de operación y la capacidad cíclica.

En el modelo de la simulación planteada no se ha realizado el estudio del equilibrio líquido – vapor, por ello no se puede evaluar la influencia “real” de algunas variables operacionales pero sí lo sensible que son los tres indicadores elegidos ( $q_{R1}$  (GJ/t),  $W_{eq}$  (GJ/t),  $\Delta\eta$ ) a cambios de éstas. Mediante un análisis de sensibilidad se tendrá conciencia de la importancia de cada variable en el marco global del proceso y por tanto la importancia de su elección.

#### 8.3.1.1. Análisis de sensibilidad: requerimiento energético específico.

En primer lugar se ha realizado el denominado “diagrama de araña” para estudiar la influencia de la variación de determinados parámetros en el requerimiento energético específico. En el eje de abscisas de la figura 6 se tiene una variación del ±20% de los parámetros elegidos, mientras que en el eje de ordenadas se representa la variación porcentual del requerimiento energético específico. El punto (1,1) en el diagrama corresponde a la disolución de MEA del caso base, cuyo requerimiento energético específico se da en la tabla 8.

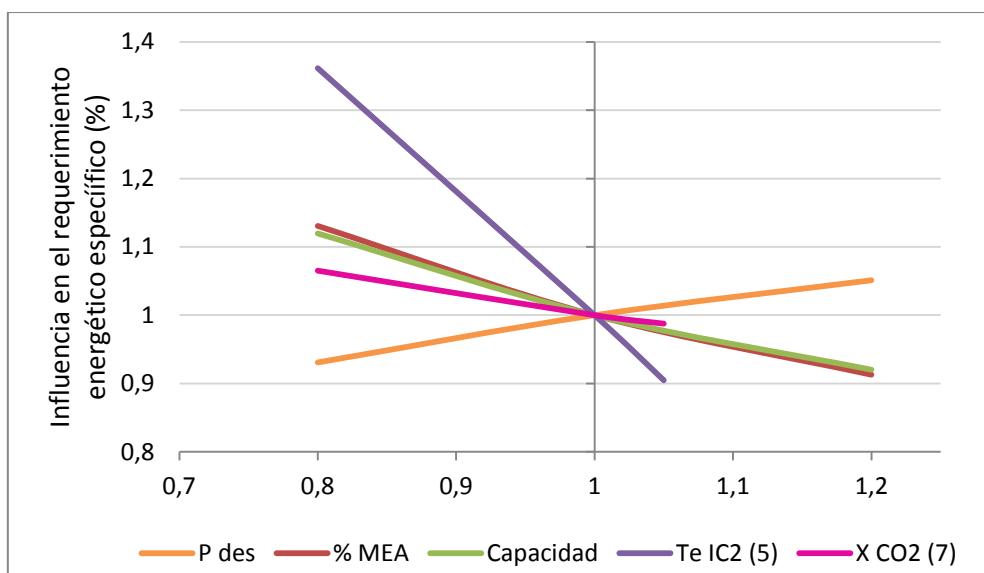


Figura 6. Análisis de sensibilidad: influencia de la variación de distintos parámetros en el requerimiento energético específico.

De esta *figura 6* se pueden sacar conclusiones importantes acerca de la influencia de diversos parámetros en el requerimiento energético específico en base al modelo planteado. Para ello en la *tabla 9* se considerará una influencia negativa (-) cuando un aumento del parámetro produzca un aumento del requerimiento energético específico y una influencia positiva (+) en caso contrario. Además la evaluación de la sensibilidad del requerimiento energético específico a la variación de un parámetro se realiza en función de la magnitud de la pendiente de la curva. En la segunda fila de la *tabla 9* se ha detallado el porcentaje de variación aproximado del requerimiento energético (eje de abscisas) cuando el parámetro considerado varía en un 20%.

	P des	% MEA	Capacidad	Te IC2 (5)	X CO <sub>2</sub> (7)
<b>Influencia</b>	-	+	+	+	+
<b>Sensibilidad (%)</b>	5	10	10	35	5
<b>Ajuste al modelo</b>	No	Sí	No/sí	Sí	Sí
<b>“real”</b>					

*Tabla 9. Comentario del análisis de sensibilidad (figura 6) sobre la influencia de la presión de desorción, la concentración de MEA, la capacidad cíclica, la temperatura de entrada al intercambiador de calor y la fracción molar de CO<sub>2</sub> a la salida de la torre de desorción; en el requerimiento energético específico.*

Por último, en la tercera fila se hace referencia al ajuste al modelo “real”, es decir, si los resultados obtenidos muestran cierto paralelismo con aquellos comentados en el apartado 6 en base al modelo “real”. La presión de desorción como se comentó en el apartado correspondiente, no se ajusta al no tener en cuenta los datos de equilibrio líquido – vapor. El resto de los parámetros se ajustan bastante bien; entre ellos la fracción molar de CO<sub>2</sub> en la corriente de gases que abandona la torre de desorción (X CO<sub>2</sub>, estado 7 en el *diagrama 2*) muestra la tendencia esperada en el modelo “real”, pero de un modo muy aproximado. La influencia de la capacidad cíclica en el requerimiento energético depende del rango de valores de la carga de la disolución pobre de aminas, como se observaba en la *figura 2*. En este caso concreto la carga de la disolución pobre varía de 0,36 a 0,21, lo que debería dar una influencia positiva en lugar de negativa. En base a esto no se ajusta al modelo “real” para este intervalo de valores, aunque sí podría hacerlo en otros.

### 8.3.1.2. Análisis de sensibilidad: trabajo equivalente específico.

En este caso se ha realizado el “diagrama de araña” para estudiar la influencia de la variación de determinados parámetros en el trabajo equivalente específico, *figura 7*.

La diferencia más significativa con respecto a la *figura 6*, ser la menor sensibilidad del trabajo equivalente a cambios de la capacidad y concentración de la disolución de amina. Del mismo modo la *tabla 9* sirve de guía para llegar a las mismas conclusiones.

### 8.3.1.3. Análisis de sensibilidad: penalización en el rendimiento de la central.

En este caso se estudia la influencia de la variación de diversos parámetros en la penalización del rendimiento. En la *figura 8* se ha representado en el eje de ordenadas la influencia en la penalización en el rendimiento.

Ésta es muy similar a la anterior, ya que no presenta ninguna diferencia significativa. También se podría comentar con la *tabla 9*.

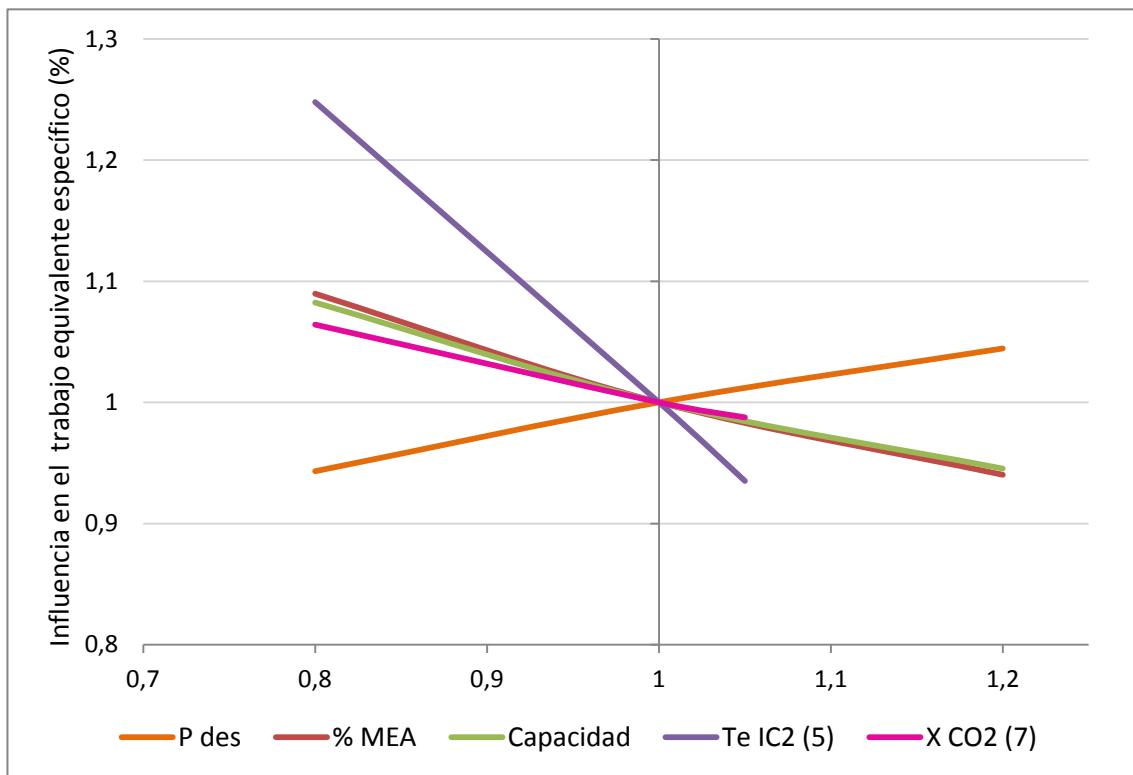


Figura 7. Análisis de sensibilidad: influencia de la variación de distintos parámetros en el trabajo equivalente.

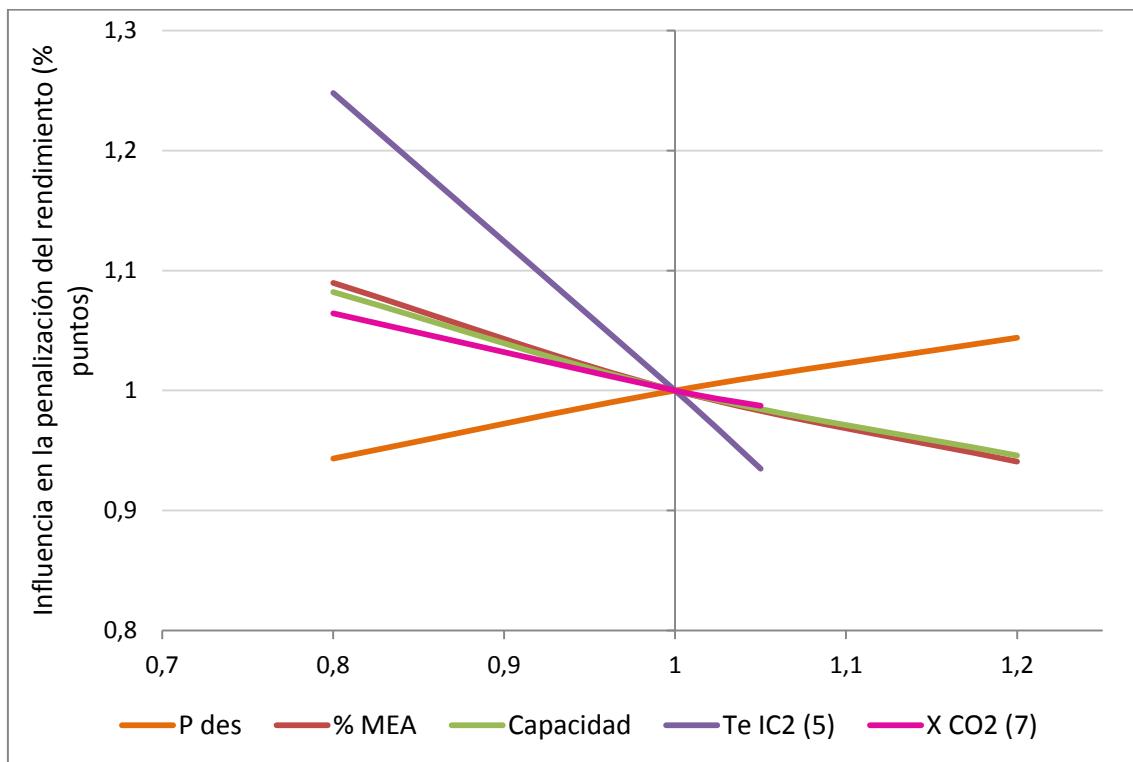


Figura 8. Análisis de sensibilidad: influencia de la variación de distintos parámetros en la penalización del rendimiento.

## 9. Resultados: Evaluación de MEA, DEA, MDEA y AMP.

Al realizar la evaluación de diferentes absorbentes químicos se han de tener en cuenta las distintas propiedades que presentan cada uno de ellos. El modelo planteado no permite dar cuenta acerca de aspectos como la cinética o las curvas VLE, pero sí consigue estimar de forma bastante precisa los indicadores elegidos.

Cada absorbente químico tiene unas propiedades fisicoquímicas singulares que caracterizan su comportamiento en el proceso. En los siguientes apartados se evaluará la influencia intrínseca del absorbente químico, dando importancia a propiedades del absorbente químico como el peso molecular, la entalpía de absorción y la capacidad específica. Además se evaluará la capacidad cíclica, también característica de cada absorbente químico y por última la concentración de las disoluciones acuosas.

### 9.1. INFLUENCIA INTRÍNSECA DEL ABSORBENTE QUÍMICO.

En este primer caso se ha querido estudiar la influencia intrínseca de cada absorbente calculando los tres indicadores para disoluciones acuosas de MEA, DEA, MDEA y AMP a las mismas condiciones. En la *tabla 10* se muestran los resultados obtenidos en función de los cuales el comportamiento de las aminas sigue el orden: MEA>AMP>MDEA>DEA.

Absorbente químico	$q_{R1}$ (GJ/t)	$W_{eq}$ (GJ/t)	$\Delta\eta$
MEA	3,561	1,327	11,82
DEA	4,385	1,590	13,7
MDEA	4,131	1,523	13,12
AMP	3,796	1,434	12,36

Tabla 10. Presentación del requerimiento energético específico, el trabajo equivalente específico y la penalización del rendimiento para las disoluciones de MEA, DEA, MDEA y AMP al 30% (m/m) y con una capacidad cíclica ( $\Delta\alpha$ ) de 0,24.

Este orden puede parecer contradictorio pero es debido principalmente al peso molecular de cada una de las aminas; ya que al haberse fijado la misma capacidad cíclica, las aminas cuyos pesos moleculares son mayores se encuentran claramente desfavorecidas. Esto es así porque la masa de amina que entra en la torre es muchísimo mayor para una cantidad fija de CO<sub>2</sub>, por lo que aumenta de forma considerable el segundo término de la *ecuación 1*. Sin embargo, este efecto se compensará en cierta medida por la mayor capacidad cíclica que éstas presentan.

Una conclusión importante en base a estos resultados es que el parámetro de la entalpía de absorción no es decisivo ante la elección de un absorbente químico. En la *figura 9* se ha representado el porcentaje que contribuye la entalpía de absorción, primer término en la *ecuación 1*, al requerimiento energético específico total. Obviamente esta contribución sigue el mismo orden que los valores de las entalpías de absorción de las disoluciones de aminas: MEA>AMP>DEA>MDEA.

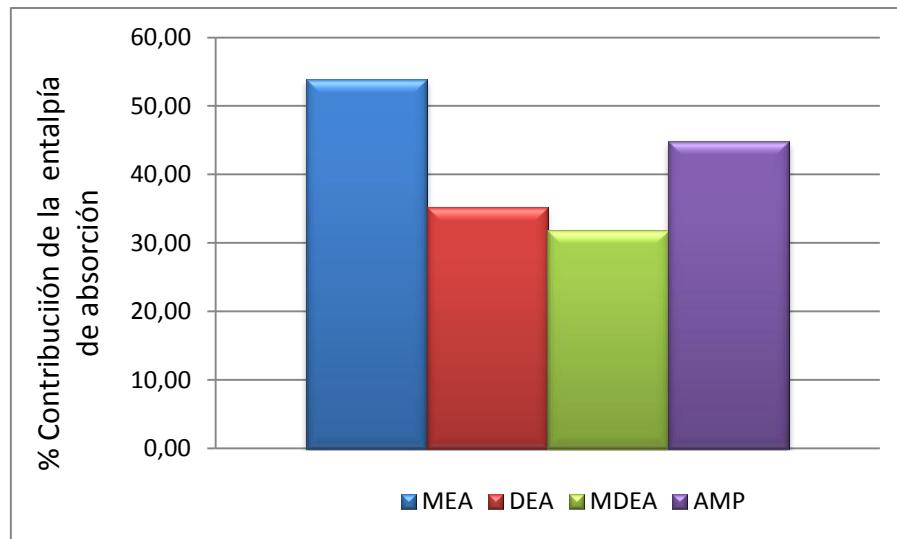


Figura 9. Porcentaje de contribución de la entalpía de absorción,  $\Delta H_{abs}$ , al requerimiento energético específico  $q_{R1}$  (GJ/t).

## 9.2. INFLUENCIA DE LA CAPACIDAD CÍCLICA

La solubilidad del CO<sub>2</sub> en el equilibrio varía con el tipo de absorbente químico, lo que está directamente relacionado con el valor mínimo de carga de la disolución pobre y por lo tanto con la capacidad cíclica ( $\Delta\alpha$ ). En general en los procesos reales la carga de la disolución rica de aminas es igual o menor a la carga máxima que se puede alcanzar en función del mecanismo de reacción que siga. En la bibliografía [59] se han encontrado los valores mínimos de carga de disolución pobre para MEA, DEA y MDEA; 0,22, 0,06 y 0,02 respectivamente. En la *tabla 11* se han calculado los diferentes indicadores para las capacidades cíclicas características de cada absorbente químico, todas ellas tomadas de la bibliografía.

Absorbente químico	$\Delta\alpha$	$q_{R1}$ (GJ/t)	$W_{eq}$ (GJ/t)	$\Delta\eta$
MEA [10]	0,20	3,919	1,467	12,64
DEA [25]	0,40	3,251	1,290	11,12
MDEA [25]	0,595	2,455	1,080	9,31
AMP [42]	1,02	2,165	1,004	8,65

Tabla 11. Cálculo del requerimiento energético específico, el trabajo equivalente específico y la penalización en el rendimiento para las disoluciones de aminas al 30% (m/m).

En este caso se confirma lo comentado anteriormente, las disoluciones de las aminas con mayor peso molecular se benefician del aumento de la capacidad cíclica. Sin embargo, se puede observar que en el caso de las disoluciones acuosas de MDEA y AMP la disminución de los indicadores no es tan acusada como se podría esperar para el gran aumento en la capacidad respecto a las otras disoluciones. Por ello, estas disoluciones se suelen aditivar con piperazina (PZ) que además de aumentar la capacidad en aproximadamente un 10%, aumenta la cinética de la reacción y la resistencia a la degradación térmica y oxidativa.

En cuanto a los valores relativos de los tres indicadores, se debe insistir en la idea de que nuestro modelo establece una relación inversamente proporcional entre la capacidad cíclica y el requerimiento energético específico. Por ello en el caso de MEA, los resultados presentados en la *tabla 11* son peores que aquellos de la *tabla 10*, aunque en la

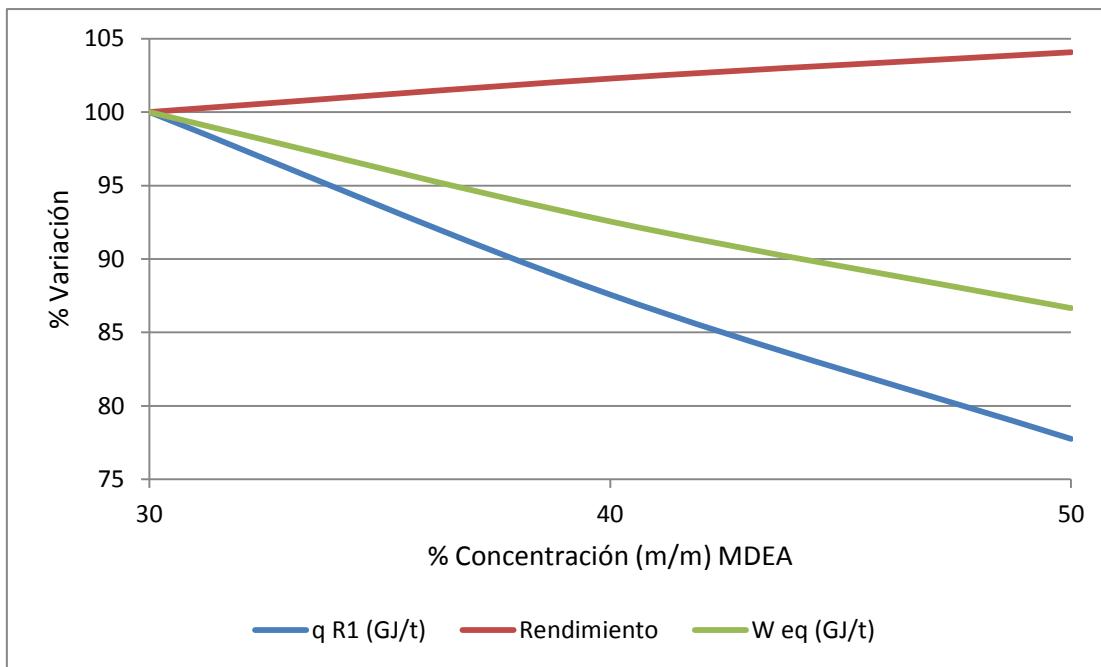
bibliografía se establezca lo contrario. Para el resto de los casos se obtienen mejores resultados, ya que obviamente la capacidad cíclica ha aumentado.

### 9.3. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN

Como se evaluó en el análisis de sensibilidad, *tabla 9*, un aumento del 20% de la concentración de la disolución de aminas se traduce en una disminución del requerimiento energético específico en un 10%. Algunas disoluciones como las de MEA y DEA no se pueden beneficiar de este aumento adicional de la concentración, debido a que la máxima concentración con la que se puede trabajar es del 30% [65]. Sin embargo, la concentración de las disoluciones de las aminas terciarias y estéricamente impedidas puede alcanzar valores del 40 y 50%. Un aumento de la concentración normalmente se traduce en un aumento de la capacidad cíclica, lo que influencia positivamente al requerimiento energético específico. A continuación se presentan los cálculos realizados para evaluar cómo varían los tres indicadores elegidos al aumentar la concentración de las disoluciones de MDEA y AMP.

#### 9.3.1. DISOLUCIONES ACUOSAS DE MDEA.

En la *figura 10* se ha comparado la variación de los tres indicadores con el aumento de la concentración. En el eje de ordenadas se representa el porcentaje respecto de variación respecto a los valores de la *tabla 11*, considerados el 100%. De este modo un aumento de la concentración del 10% produce una disminución en un 12,4% del requerimiento energético específico y en un 7,4% del trabajo equivalente específico; y obviamente el rendimiento aumenta en un 2,3%.



*Figura 10. Variación porcentual de los tres indicadores con respecto al aumento de la concentración de las disoluciones de MDEA.*

#### 9.3.2. DISOLUCIONES ACUOSAS DE AMP.

Del mismo modo que para las disoluciones de MDEA, en la *figura 11* se observa que en este caso la variación no es tan acusada como en el caso anterior. Un aumento de la

### PARTE III EVALUACIÓN ENERGÉTICA E IMPACTO EN LA CENTRAL ELÉCTRICA

#### 9. Resultados: evaluación de MEA, DEA, MDEA y AMP.

concentración del 10% se traduce en una disminución del requerimiento energético específico en un 9,1% y en un 5,3% del trabajo equivalente específico. Del mismo modo el rendimiento aumenta tan sólo en un 1,5%.

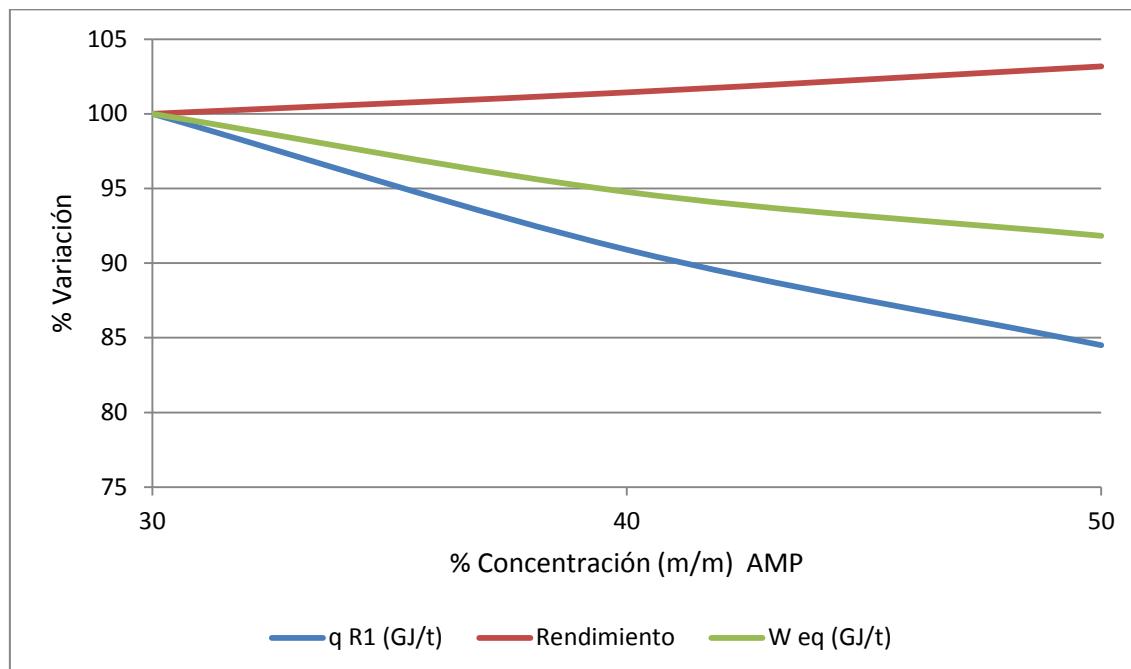


Figura 11. Variación porcentual de los tres indicadores con respecto al aumento de la concentración de las disoluciones de AMP

## CONCLUSIONES

# CONCLUSIONES

Las diferentes alternativas de la configuración del proceso de absorción y desorción regenerativa con un absorbente químico son innumerables. Todas ellas se apoyan en la idea de llevar a cabo el proceso con el menor requerimiento energético posible, resultando así una menor penalización en el rendimiento de la central eléctrica.

En este trabajo se ha dado protagonismo al papel que juega el absorbente químico en el proceso. De tal modo en la segunda parte se han clarificado los criterios ante la elección de un absorbente químico, asimismo se han clasificado los principales absorbentes químicos que actualmente tienen el potencial de ser aplicados. No obstante, cabe decir que muchos proyectos se encuentran inmersos en el desarrollo de nuevos absorbentes químicos de los que no se dispone información, principalmente por asuntos respectivos a la confidencialidad. Con todo ello, resulta complicado realizar un estudio económico sobre éstos.

En la tercera parte se ha evaluado el requerimiento energético específico y el impacto en la central eléctrica en términos del trabajo equivalente específico y penalización en el rendimiento de la central eléctrica.

Respecto a las variables operacionales, éstas deben elegirse para minimizar el requerimiento energético en la torre de desorción sin perder de vista los posibles problemas operacionales:

- Caudal de absorbente químico (L): El aumento del caudal da lugar a dos efectos opuestos. A bajos caudales se requiere una alta demanda de vapor de arrastre o de stripping, mientras que a altos caudales la energía necesaria para calentar el absorbente químico es mayor. Por ello se suele trabajar a relaciones L/G de aproximadamente 2 – 3 kg de absorbente químico/ kg de gases a tratar.

- Caudal de gases a tratar (G): Su disminución da lugar a una menor fuerza impulsora para la transferencia de masa, lo que produce un efecto similar al aumento de la altura de la torre. Esto influencia directamente los gastos de inversión (CAPEX).

- Temperatura de absorbente pobre: Cuanto menor sea, mayor es la temperatura del absorbente rico a la entrada de la torre de desorción y por lo tanto, menor el requerimiento energético para calentarlo.

- Presión de desorción: Al variar también lo hacen proporcionalmente otras variables como la temperatura en la torre de desorción y la temperatura del vapor saturado que cede energía en el recalentador. Al aumentar la presión de desorción la regeneración es más efectiva, ya que la capacidad cíclica del absorbente químico aumenta y a la par el caudal de CO<sub>2</sub> eliminado. Además de disminuir la demanda de vapor de arrastre o stripping y aumentar la fuerza impulsora, lo que se traduce en un menor tamaño de la torre de desorción y una menor inversión en los equipos (CAPEX); torre de desorción y tren de compresión. No obstante la degradación del absorbente químico es

## CONCLUSIONES

mayor, lo que puede dar lugar a productos no deseados que tengan un impacto medioambiental negativo, ocasionando nuevos problemas.

Respecto a la evaluación de los aspectos relacionados con el absorbente químico, es ante todo importante tener en consideración la estructura química del absorbente químico y los mecanismos a través de los cuales tiene lugar la absorción de CO<sub>2</sub>:

- Carga de la disolución pobre de aminas: Una disminución de ésta supone un mayor grado de regeneración y un aumento de la capacidad cíclica. Sin embargo, al disminuir la carga de la disolución pobre de aminas hasta niveles muy bajos, la presión de CO<sub>2</sub> también se ve reducida, lo que da lugar a una mayor demanda de vapor de arrastre o stripping. Cuando ésta carga de disolución pobre aumenta, la demanda de vapor de arrastre disminuye pero aumenta el caudal de disolución de amina rica, para la desorción de la misma cantidad de CO<sub>2</sub>. En algunas disoluciones como MEA la carga de la disolución pobre óptima se sitúa en 0,32 mol de CO<sub>2</sub>/mol de amina.

- Carga de la disolución rica de aminas: Depende fundamentalmente del mecanismo de reacción que siga cada absorbente químico. Cuanto mayor sea ésta, mayor será la capacidad cíclica de la disolución. La tendencia general es que las aminas primarias tengan una menor carga de la disolución rica que las secundarias, terciarias y estéricamente impedidas.

- Concentración de la disolución: El aumento de la concentración de la disolución de aminas siempre produce un efecto positivo en el requerimiento energético específico. No obstante la concentración máxima de las disoluciones tienen un límite debido a la solubilidad y a problemas operacionales como corrosión y degradación.

Por último se ha realizado simulado un problema en el programa EES, en primer lugar para un caso base (MEA 30% y Δα=0,242) y posteriormente para disoluciones de MEA, DEA, MDEA y AMP. Los resultados en todos los casos lugar a una buena correlación con aquellos encontrados en la literatura. Por ello sería interesante que futuras líneas de investigación realizaran el modelado de la torre de desorción en términos de la transferencia de masa entre las fases y ante todo, el modelo termodinámico de las curvas de equilibrio líquido vapor. Las conclusiones más importantes a ser destacadas son:

- Para el caso base de MEA 30% y capacidad cíclica: Δα=0,242, la sensibilidad de los tres indicadores a cambios de variables operacionales sigue el orden: Te IC2 > Capacidad = % MEA > X CO<sub>2</sub> = P des. Teniendo todos excepto la presión de desorción, una influencia positiva.

- Para evaluar la influencia intrínseca del absorbente químico, se ha realizado la simulación para la misma concentración (30 %) y la misma capacidad cíclica (0,242). Obteniéndose que el comportamiento de las aminas sigue el orden: MEA > AMP > MDEA > DEA. Al fijar la capacidad cíclica, aquellas aminas con altos pesos moleculares se encuentran claramente desfavorecidas.

## CONCLUSIONES

- Cuando se trabaja con la capacidad cíclica característica de cada absorbente químico, el comportamiento de las aminas varía, siendo en este caso: AMP > MDEA > DEA > MEA. Las disoluciones de MEA se encuentran desfavorecidas debido a sus altos valores de entalpía de absorción y capacidad específica.
- Para evaluar la variación de la concentración de las disoluciones de aminas, se han elegido aquellas de MDEA y AMP. En los dos casos al aumentar la concentración disminuye el requerimiento energético específico, el trabajo equivalente específico y el rendimiento.

Se puede concluir de este modo con que es necesario conocer todas y cada una de las etapas del proceso, para poder disminuir los requerimientos energéticos asociados a éste. El conocimiento de la influencia de las variables operacionales y de las características de cada absorbente químico es totalmente necesario, con el fin de investigar y desarrollar sistemas de absorbentes químicos que cumplan todos los requisitos.

REFERENCIAS

## REFERENCIAS

1. Abu Zahra, Mohammad R. M. *Carbon dioxide capture from flue gas. Development and evaluation of existing and novel process concepts.* Thesis, 2007.
2. Mores, P., et al. *Post – combustion CO<sub>2</sub> capture process: Equilibrium stage mathematical model of the chemical absorption of CO<sub>2</sub> into monoethanolamine (MEA) aqueous solution.* Chemical Engineering Research and Design 89 (2011) 1587 – 1599.
3. Svendsen, H. F., et al. *Carbon dioxide capture by absorption, challenges and possibilities.* Chemical Engineering Journal 171 (2011) 718 – 724.
4. Padurean, A., et al. *Multicriterial analysis of post – combustion carbon dioxide capture using alkanolamines.* International Journal of Greenhouse Gas Control 5 (2011) 676 – 685.
5. Zhao, B., et al. *Post – combustion CO<sub>2</sub> capture by aqueous ammonia: A state – of – the – art review.* International Journal of Greenhouse Gas Control 9 (2012) 355 – 371.
6. Koornneef, J., et al. *The impact of CO<sub>2</sub> capture in the power and heat sector on the emission of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, particulate matter, volatile organic compounds and NH<sub>3</sub> in the European Union.* Atmospheric Environment 44 (2010) 1369 – 1385.
7. Raynal, L., et al. *From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post – combustion carbon capture.* Chemical Engineering Journal 171 (2011) 742 – 752.
8. Abu Zahra, M. R. M., et al. *CO<sub>2</sub> capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine.* International Journal of Greenhouse Gas Control 1 (2007) 37 – 46.
9. Notz, R., et al. *A short – cut method for assessing absorbents for post – combustion carbon dioxide capture.* International Journal of Greenhouse Gas Control 5 (2011) 413 – 421.
10. Sakwattanapong, A. A., et al. *Behavior of reboiler heat duty for CO<sub>2</sub> capture plants using regenerable single and blended alkanolamines.* Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 4465 – 4473.
11. Notz, R., et al. *Post combustion CO<sub>2</sub> capture by reactive absorption: Pilot plant description and results of systematic studies with MEA.* International Journal of Greenhouse Gas Control 6 (2012) 84 – 112.
12. Oexmann, J. and Kather, A. *Minimising the regeneration heat duty of post – combustion CO<sub>2</sub> capture by wet chemical absorption: The misguided focus on low heat of absorption solvents.* International Journal of Greenhouse Gas Control 4 (2010) 36 – 43.

REFERENCIAS

13. Hartono, A., et al. *Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous 2,5 M of Diethylenetriamine (DETA) Solution*. Energy Procedia 4 (2011) 179 – 186.
14. Kim, I., et al. *Enthalpy of absorption of CO<sub>2</sub> with alkanolamine solutions predicted from reaction equilibrium constants*. Chemical Engineering Science 64 (2009) 2027 – 2038.
15. Mores, P., et al. *CO<sub>2</sub> capture in power plants: Minimization of the investment and operating cost of the post – combustion process using MEA aqueous solution*. International Journal of Greenhouse Gas Control 10 (2012) 148 – 163.
16. Mangalapally, H. P. and Hasse, H. *Pilot Plant Experiments for Post Combustion Carbon Dioxide Capture by Reactive Absorption with Novel Solvents*. Energy Procedia 4 (2011) 1 – 8.
17. Peng, Y., et al. *Advance in Post – Combustion CO<sub>2</sub> Capture with Alkaline Solution: A Brief Review*. Energy Procedia 14 (2012) 1515 – 1522.
18. Kothandaraman, A., et al. *Comparison of solvents for post – combustion capture of CO<sub>2</sub> by chemical absorption*. Energy Procedia 1 (2009) 1373 – 1380.
19. Knuutila, H., et al. *Kinetics of the reaction of carbon dioxide with aqueous sodium and potassium carbonate solutions*. Chemical Engineering Science 65 (2010) 6077 – 6088.
20. Goto, K., et al. *Development of novel absorbents for CO<sub>2</sub> capture from blast furnace gas*. International Journal of Greenhouse Gas Control 5 (2011) 1214 – 1219.
21. Shim, Jae – Goo, et al. *Highly efficient absorbents for post – combustion CO<sub>2</sub> capture*. Energy Procedia 1 (2009) 779 – 782.
22. Kim, I. and Svendsen, H. F. *Comparative study of the heats of absorption of post – combustion CO<sub>2</sub> absorbents*. International Journal of Greenhouse Gas Control 5 (2011) 390 – 395.
23. Mangalapally, H. P., et al. *Pilot plant experimental studies of post combustion CO<sub>2</sub> capture by reactive absorption with MEA and new solvents*. Energy Procedia 1 (2009) 963 – 970.
24. Wang, M., et al. *Post – combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state – of – the – art review*. Chemical Engineering Research and Design 89 (2011) 1609 – 1624.
25. Rodríguez, N., et al. *Optimization of post – combustion CO<sub>2</sub> process using DEA – MDEA mixtures*. Chemical Engineering Research and Design 89 (2011) 1763 – 1773.
26. Kemper, J., et al. *Absorption and regeneration performance of novel reactive amine solvents for post – combustion CO<sub>2</sub> capture*. Energy Procedia 4 (2011) 232 – 239.
27. Wang, T. and Klaus – J. Jens. *A study of Oxidative Degradation of AMP for Post – Combustion CO<sub>2</sub> Capture*. Energy Procedia 23 (2012) 102 – 110.

REFERENCIAS

28. Kumar Dash, S., et al. *Absorption of carbon dioxide in piperazine activated concentrated aqueous 2 – amino – 2 – methyl – 1 – propanol solvent*. Chemical Engineering Science 66 (2011) 3223 – 3233.
29. Strube, R., et al. *The environmental impact of post – combustion CO<sub>2</sub> capture with MEA, with aqueous ammonia, and with an aqueous ammonia – ethanol mixture for a coal – fired power plant*. Energy 36 (2011) 3763 – 3770.
30. Ugochukwu E. A., et al. *Investigation of amine amino acid salts for carbon dioxide absorption*. International Journal of Greenhouse Gas Control 4 (2010) 771 – 775.
31. Fernandes, D., et al. *Investigations of primary and secondary amine carbamate stability by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy for post combustion capture of carbon dioxide*. J. Chem. Thermodynamics 54 (2012) 183 – 191.
32. Wappel, D., et al. *Ionic liquids for post – combustion CO<sub>2</sub> absorption*. International Journal of Greenhouse Gas Control 4 (2010) 486 – 494.
33. Zhang, J., et al. *Improvement of lipophilic – amine – based thermomorphic biphasic solvent for energy – efficient carbon capture*. Energy Procedia 23 (2012) 92 – 101.
34. Zhang, J., et al. *Intensification of low temperature thermomorphic biphasic amine solvent regeneration for CO<sub>2</sub> capture*. Chemical Engineering Research and Design 90 (2012) 743 – 749.
35. Zhang, J., et al. *CO<sub>2</sub> Absorption in biphasic solvents with enhanced low temperature solvent regeneration*. Energy Procedia 4 (2011) 67 – 74.
36. Xu, Zhicheng et al. *Solvents with low critical solution temperature for CO<sub>2</sub> capture*. Energy Procedia 23 (2012) 64 – 71.
37. Knudsen, J. N., et al. *Experience with CO<sub>2</sub> capture from coal flue gas in pilot – scale: Testing of different amine solvents*. Energy Procedia 1 (2009) 783 – 790.
38. Karimi, M., et al. *Investigation of the dynamic behavior of different stripper configurations for post – combustion CO<sub>2</sub> captures*. International Journal of Greenhouse Gas Control 7 (2012) 230 – 239.
39. Romeo, L. M., et al. *Designing a supercritical steam cycle to integrate the energy requirements of CO<sub>2</sub> amine scrubbing*. International Journal of Greenhouse Gas Control 2 (2008) 563 – 570.
40. Gonzalez – Salazar, M. A., et al. *Comparison of current and advanced post – combustion CO<sub>2</sub> capture technologies for power plant applications*. Energy Procedia 23 (2012) 3 – 14.
41. *Orientación del IPCC sobre buenas prácticas y la gestión de la incertidumbre en los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero*. Capítulo 3.

REFERENCIAS

42. Kumar Dash, S., et al. *Experimental and theoretical investigation of solubility of carbon dioxide in concentrated aqueous solution of 2 - amino - 2 - methyl - 1 - propanol and piperazine*. J. Chem. Thermodynamics 51 (2012) 120 – 125.
43. Schäffer, A., et al. *Comparative study of differently concentrated aqueous solutions of MEA and TETA for CO<sub>2</sub> capture from flue gases*. Fuel 101 (2012) 148 – 153.
44. Porcheron, F., et al. *High Throughput Screening of amine thermodynamic properties applied to post – combustion CO<sub>2</sub> capture process evaluation*. Energy Procedia 4 (2011) 15 – 22.
45. McCann, N., et al. *Prediction of the overall enthalpy of CO<sub>2</sub> absorption in aqueous amine systems from experimentally determined reaction enthalpies*. Energy Procedia 4 (2011) 1542 – 1549.
46. Eide – Haugmo, I., et al. *Environmental impact of amines*. Energy Procedia 1 (2009) 1297 – 1304.
47. Eide – Haugmo, I., et al. *Chemical stability and biodegradability of new solvents for CO<sub>2</sub> capture*. Energy Procedia 4 (2011) 1631 – 1636.
48. Carson, J. K., et al. *Enthalpy of solution of carbon dioxide in (water + monoethanolamine, or diethanolamine, or N - methyldiethanolamine) and (water + monoethanolamine + N- methyldiethanolamine) at T=298,15 K*. J. Chem. Thermodynamics 2000, 32, 1285 – 1296.
49. Mathonat, C., et al. *Enthalpies of absorption and solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of methyldiethanolamine*. Fluid Phase Equilibria 140 (1997) 171 – 182.
50. Janiczek, P., et al. *Carbon dioxide absorption in a technical – scale – plant utilizing an imidazolium based ionic liquid*. Separation and Purification Technology 97 (2012) 20 – 25.
51. Arcis, H., et al. *Enthalpy of solution of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of 2 – amino – 2 – methyl – 1 – propanol*. J. Chem. Thermodynamics 39 (2007) 878 – 887.
52. Chiu, Li – Feng and Li, Meng – Hui. *Heat Capacity of Alkanolamine Aqueous Solutions*. J. Chem. Eng. Data, 1999, 44 (6), 1396 – 1401.