

ANEXO A

MECANISMOS DE REACCIÓN Y ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LOS ABSORBENTES QUÍMICOS

A1. Mecanismos de reacción.

La importancia de conocer los mecanismos de reacción reside en la estequiometría de las reacciones, lo que influye directamente en la capacidad de absorción de un absorbente químico. Además mediante el conocimiento de los mecanismos de reacción también se puede tener gran cantidad de información acerca de la cinética de las reacciones, que a su vez también está relacionada con la entalpía. Normalmente cuanto mayor es la entalpía de reacción, mayor es la velocidad, aunque esto no se debe tomar como una regla ya que en todos los casos es necesario realizar el estudio cinético y termodinámico de la reacción. Por ejemplo las aminas primarias reaccionan 100 veces más rápido que las aminas secundarias y estas a su vez más rápido que las aminas terciarias y las estéricamente impedidas. Sin embargo existen algunas excepciones como la piperazina, una amina secundaria cuya cinética de reacción es más alta que la de MEA, una amina primaria.

Debido a la diferente estructura de las aminas primarias, secundarias, terciarias y estéricamente impedidas, los mecanismos de reacción entre éstas y el CO₂ también son distintos. Se comentarán los mecanismos de aminas primarias y secundarias en los que tiene lugar la formación del ion carbamato y posteriormente los de las aminas terciarias y estéricamente impedidas. [3 – 4 – 43]

A1.1. AMINAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS

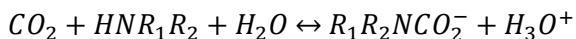
La reacción del CO₂ con aminas primarias o secundarias da lugar a la formación de un carbamato, éste puede formarse a través del mecanismo termolecular o del que tiene un zwitterión como intermedio. Según los estudios realizados, la *reacción 1* transcurre preferiblemente a través del mecanismo termolecular, en el que 2 moles de amina reaccionan directamente con un mol de CO₂. Esta estequiometría determina la máxima carga de las disoluciones acuosas de amina rica: 0,50 mol de CO₂/mol de amina. Sin embargo esto no es rigurosamente cierto, ya que la experiencia ha mostrado que se pueden conseguir cargas más altas debido a la formación del anión bicarbonato, incluso para el caso de aminas primarias. [43]



Reacción 1. Tomada de [43]

A1.2. AMINAS TERCIARIAS Y ESTÉRICAMENTE IMPEDIDAS

En este caso los carbamatos formados no son estables y el producto de reacción es el anión bicarbonato, teniendo lugar la *reacción 2* en la que una molécula de CO₂ reacciona con una de amina. Por lo tanto en este caso la carga máxima de la disolución acuosa de amina rica será de 1 mol de CO₂/mol de amina, aunque en ocasiones podrá superarse debido a la formación adicional de anión carbamato.



Reacción 2. Tomada de [43]

En la *figura 12* se observa el ratio de los aniones carbamato y bicarbonato obtenidos en las reacciones de diferentes aminas. En estos análisis se puede observar el mecanismo de reacción preferente de cada amina, además de que todas ellas reaccionan a través de los dos comentados anteriormente. [20]

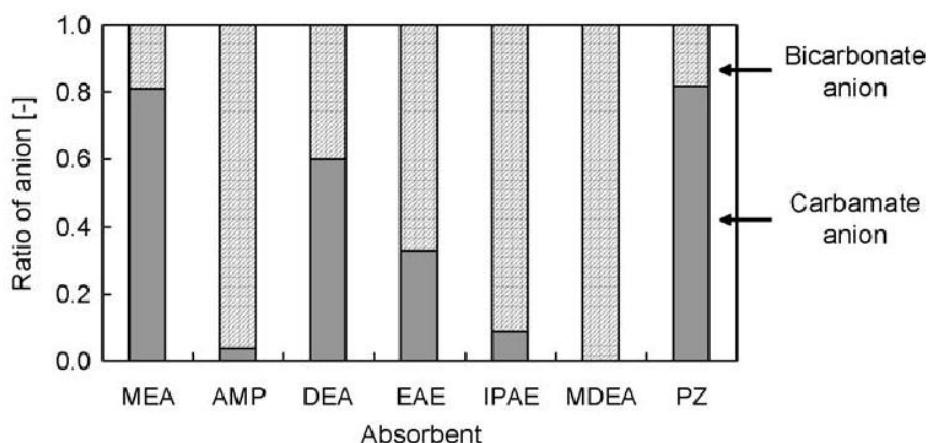


Figura 12. Relación entre los aniones carbamato y bicarbonato obtenidos a través de análisis RMN de ¹³C. [20]

En el caso de la reacción de poliaminas con CO₂, existe un mayor número de mecanismos a través de los cuales puede tener lugar la reacción. Los grupos amino primario y secundario reaccionan de acuerdo a la *reacción 1* y la *reacción 2* con la formación adicional de un policarbamato. Una poliamina con n grupos amino puede formar policarbamatos, con un máximo de n moléculas de CO₂ unidas como carbamato. Los estudios sugieren que al principio los grupos amino reaccionan como los grupos amino primarios y que a cargas mayores de 0,4 – 0,5 mol de CO₂/ mol de amina, empiezan a formarse carbamatos. A partir de 0,5 – 0,7 mol de CO₂/ mol de amina se forman policarbamatos y aniones bicarbonato hasta las cargas máximas de 1 – 1,5 mol de CO₂/ mol de amina.

A2. Capacidad cíclica.

La determinación del equilibrio de absorción de un absorbente químico y por lo tanto de la solubilidad del CO₂ en el equilibrio, implica el conocimiento de los valores correspondientes de CO₂ en fase líquida y vapor mediante la medida de las presiones parciales a diferentes temperaturas. La representación de la presión parcial del CO₂ frente

a la carga de CO₂ en disolución (α) a una determinada temperatura se denomina isotermia de equilibrio. [11]

En la siguiente *figura 13* se representan las isotermas de absorción a 40º C de numerosas aminas. Aquellas con isotermas de absorción planas o con baja pendiente tienen una mayor capacidad de absorción, debido a la gran cantidad de CO₂ absorbida por mol de amina para pequeños cambios de presión de CO₂. De modo similar se podrían representar las isotermas de desorción a temperaturas aproximadas de 120º C.

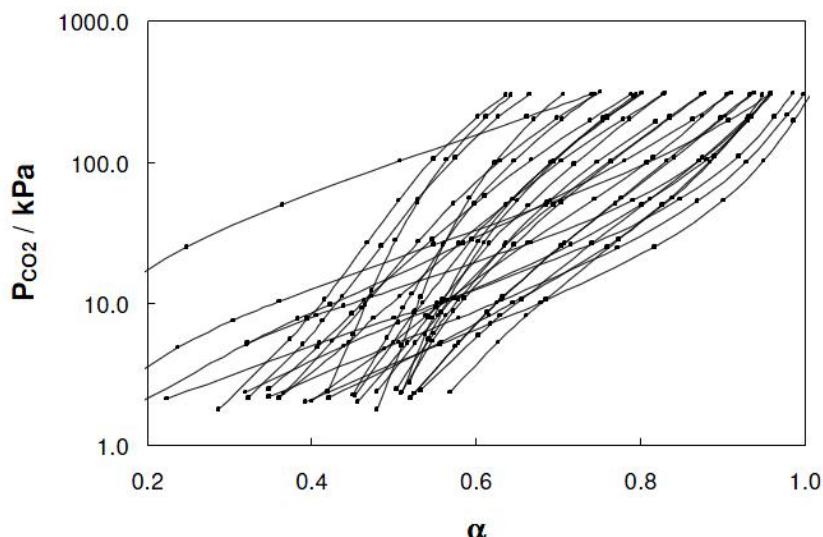


Figura 13. Isotermas experimentales de absorción a 40º C para monoaminas. [44]

Los absorbentes químicos en general tienen la particularidad de que sus isotermas de absorción se encuentran desplazadas a cargas menores de la disolución, lo que supone una gran ventaja. Para una presión de trabajo dada, la distancia entre la isotermia de absorción y la isotermia de desorción se denomina capacidad cíclica ($\Delta\alpha$); como se detalla en la *ecuación 2* en el caso de trabajar con disoluciones acuosas de aminas. Ésta indica la diferencia entre la carga de la disolución rica ($\alpha_{\text{dis rica}}$) y la disolución pobre ($\alpha_{\text{dis pobre}}$).

$$\Delta\alpha = \alpha_{\text{dis rica}} \left(\frac{\text{moles CO}_2}{\text{moles amina}} \right) - \alpha_{\text{dis pobre}} \left(\frac{\text{moles CO}_2}{\text{moles amina}} \right)$$

Ecuación 2. Definición de la capacidad cíclica. [11].

Como se ha comentado anteriormente el mecanismo de reacción que siga cada amiga determina la magnitud del primer término de la *ecuación 2*. Además la carga de la disolución de amina pobre también depende del tipo de amina, por ejemplo las disoluciones de MEA no pueden alcanzar fácilmente valores más bajos de 0,22 mol de CO₂/mol de amina; mientras que las disoluciones de DEA y MDEA pueden alcanzar los 0,06 y 0,02 mol de CO₂/mol de amina. [10]

Entre los distintos tipos de absorbentes químicos, interesan aquellos que estén notablemente influenciados por la temperatura, lo que se traduce en que la presión parcial de CO₂ sea muy sensible a cambios de ésta. En general este tipo tienen el potencial de ser regenerados a altas presiones, ya que presentan la ventaja de tener mayor carga de CO₂ a la misma presión que otros absorbentes químicos. Además alcanzan el equilibrio más

rápidamente, lo que depende de la cinética de las reacciones que tienen lugar y de la variación de las propiedades en el transporte, ante todo de la difusividad. La transferencia de masa global es una variable más compleja que una constante cinética y es interesante que se mantenga constante también en los rangos de carga de CO₂ cercanos al equilibrio.

A3. Entalpía de absorción: entalpía de reacción y entalpía de disolución.

La entalpía de absorción es un parámetro termodinámico muy importante en los sistemas de tratamiento de gases que surge de la combinación de la entalpía de disolución del CO₂ en el absorbente químico, en el caso de que se trate de una disolución, y la entalpía de reacción entre el CO₂ y el absorbente químico. En términos económicos la primera supone un 20% del coste total del proceso en términos de costes de operación (OPEX) y la segunda un 22% en términos de inversiones de capital (CAPEX) y costes de operación (OPEX). Como se ha comentado anteriormente, la magnitud de la entalpía de absorción es bastante significativa porque tiene una influencia directa en la energía requerida para revertir la reacción, primer término de la *ecuación 1*, además de dar una idea de la sensibilidad del equilibrio a los cambios de temperatura. La variación de entalpía que tiene lugar cuando un gas es disuelto en un líquido se mide normalmente directamente con un calorímetro o se estima a partir de datos de equilibrio de fases. [14]

En el primer caso, la entalpía de absorción se considera “integral” porque representa la energía liberada desde que no hay gas disuelto hasta el límite de solubilidad. Estos valores son integrales en carga pero diferenciales en temperatura, ya que los

experimentos se llevan a cabo de forma isoterma a diferentes temperaturas. Sin embargo, los valores obtenidos de entalpía de absorción, ΔH_{abs} , son bastante exactos ya que tienen en cuenta el efecto de la disolución física del gas y la reacción química entre el CO₂ y el absorbente químico. En la *figura 14* se pueden observar los valores de la entalpía de absorción de MEA, DEA, MDEA y AMP en función de la carga de la disolución de aminas.

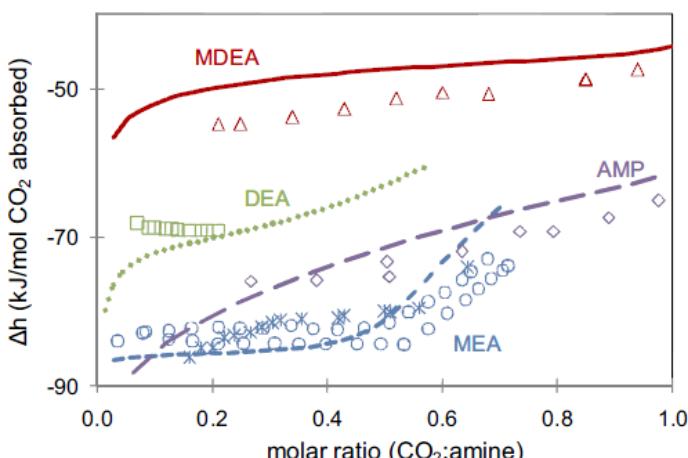


Figura 14. Valores de la entalpía de absorción en función de los moles de CO₂ absorbidos por mol de amina [45]

En el segundo caso, el cambio de entalpía se estima a partir de datos de equilibrio de fases utilizando la relación termodinámica presentada en la *ecuación 3*. Lo que supone un método simplificado, cuyas desventajas ya han sido discutidas por muchos autores.

$$\left[\frac{\partial \ln P_{CO_2}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{P,X} = \frac{\Delta H_{abs}}{R}$$

Ecuación 3. Forma de la ecuación de Gibbs – Helmholtz.

En este caso la entalpía de absorción se considera “diferencial”, ya que el gas no se disuelve hasta el límite de solubilidad e integral en temperatura. Realizar un modelo con estos valores de entalpía de absorción “diferencial” puede ser bastante útil para predecir las entalpías de absorción fuera del rango de las condiciones experimentales. Esto último es bastante importante, ya que para la gran mayoría de los experimentos se tienen en cuenta datos de entalpía de absorción integral y se obvia la dependencia de la entalpía de absorción con la temperatura y la carga de CO₂. Sin embargo, asumir un valor constante para las condiciones en la torre de absorción y desorción dará lugar a predicciones menos exactas, ya que según algunos datos experimentales las diferencias pueden ser mayores del 25 – 30%. [22]

A3.1. ENTALPÍA DE ABSORCIÓN DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS.

Las disoluciones acuosas de MEA sirven como base de muchos estudios, ya que éstas han sido pioneras en las aplicaciones a gran escala de la tecnología de post - combustión. Muchos estudios se basan en el desarrollo de absorbentes químicos que muestren una entalpía de absorción menor que la de MEA, sin embargo este enfoque es totalmente inadecuado porque la contribución de la entalpía de absorción en el requerimiento energético total suele ser de un 50 – 60% para las disoluciones del 30% en MEA. Por ello, no se deberá considerar que una baja entalpía de absorción es un parámetro decisivo ante la elección del absorbente químico. Con el ánimo de aclarar las diferencias entre disoluciones acuosas de aminas que presentan una alta y baja entalpía de absorción, se realizarán unas observaciones generales sobre éstas. En ambos casos se ha considerado que la capacidad de las disoluciones es la misma, ya que la capacidad de absorción depende del número de grupos amino en la molécula. Además en la figura 15 se ilustra el efecto de aumentar la presión en el requerimiento energético cuando se trabaja con dos disolventes A y B con alta y baja entalpía de absorción respectivamente. [22]

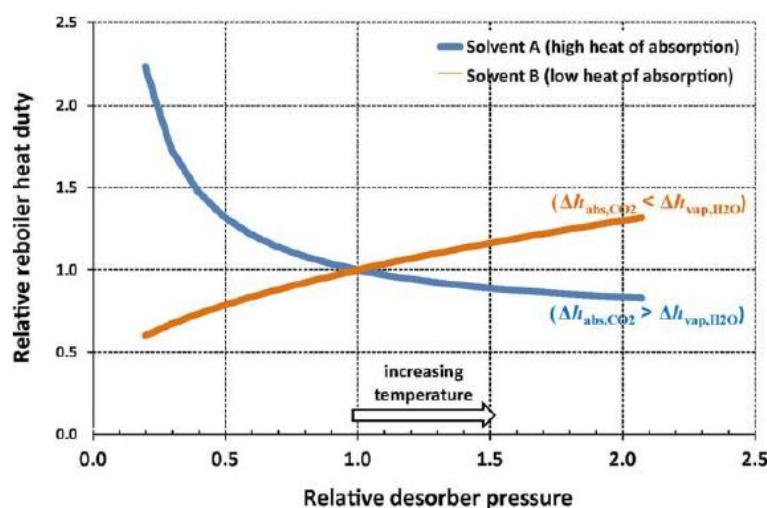


Figura 15. Tendencia del requerimiento energético con el aumento de la presión de desorción para absorbentes con alta y baja entalpía de absorción. [12]

- Disoluciones acuosas de aminas con una alta entalpía de absorción:
Este tipo de absorbentes químicos, como MEA, se benefician de una gran diferencia de temperaturas entre la torre de absorción y la torre de desorción. Por lo tanto, un aumento

de la presión de desorción y consiguientemente de la temperatura, da lugar a una menor cantidad de vapor de agua en la cabeza del desorbedor. Este aumento de la temperatura se ve limitado por la degradación térmica del absorbente. Además, este tipo de absorbentes muestran una alta cinética de reacción que en combinación con la capacidad del absorbente determina la posibilidad de reaccionar con el CO₂. Esto tiene influencia en el caudal de absorbente químico y por lo tanto en el segundo término de la *ecuación 1*.

- *Disoluciones acuosas de aminas con una baja entalpía de absorción:*

Este tipo de absorbentes químicos se benefician de una presión de desorción por debajo de la atmosférica (desorción a vacío) y por lo tanto de unas bajas temperaturas. Como consecuencia se incrementa la potencia auxiliar para la compresión del CO₂ y la relación de compresión en el compresor, si bien el vapor extraído de la central eléctrica es de menor calidad. La tendencia general es que las disoluciones de aminas terciarias tengan los valores más bajos de entalpía de absorción, seguidas por las secundarias y las primarias. Las disoluciones de aminas cíclicas como la piperazina, que contiene dos grupos amino secundario, tienen valores de entalpía de absorción similares a aquellas de aminas secundarias.

Las disoluciones de mezcla de aminas están muy influenciadas por la carga de CO₂ y la composición. La mezcla de dos disoluciones con diferentes valores de entalpía de absorción no da lugar a una disolución cuyo valor de la entalpía de absorción es la media de éstos, ya que depende de la cinética y la carga de CO₂. Esto es así porque normalmente el componente de la mezcla que tiene una cinética más alta reacciona primero. Como ejemplo se puede citar una mezcla constituida por un 25% de MDEA y un 15% de MAPA, siendo la cinética de MAPA mayor que la de MDEA. A bajas cargas de CO₂ la entalpía de absorción será mayor que a altas cargas de CO₂, ya que viene influenciada por el absorbente químico que reacciona en cada momento.

ANEXO B

IMPACTO MEDIOAMBIENTAL

El uso de absorbentes químicos a gran escala en la tecnología de post – combustión da lugar a grandes emisiones de diferentes compuestos a través de los gases de escape, los productos de degradación y los vertidos accidentales. A través de los gases de escape tiene lugar la emisión de los compuestos más volátiles, por ello una característica deseable de los absorbentes químicos es que presenten una baja presión de vapor o lo que es lo mismo, una baja volatilidad. Otro parámetro de vital importancia comentado a continuación es la posible degradación del absorbente químico. [46]

B1. Degradación del absorbente químico.

Normalmente se trata de un parámetro menos considerado que los demás, sin embargo su influencia en el proceso de absorción es comparable a la de la entalpía de absorción del CO₂ y significativamente más importante que la cinética, lo que en términos económicos supone un 21% del coste total del CO₂, *tabla 3*. [7]

La degradación del absorbente químico puede clasificarse en química o térmica, por lo que será conveniente reducir en el mayor grado posible estas dos. Por una parte, la reducción de la degradación térmica da lugar a algunas ventajas como la posibilidad de trabajar a unas mayores presiones y temperaturas. Por otra, la degradación química da lugar continuamente a productos de degradación de diferente naturaleza; los compuestos volátiles y aquellos que precipitan. Los compuestos volátiles salen con los gases de escape y si son parcialmente solubles en agua, se absorben en las secciones de lavado. Sin embargo, las sales térmicamente estables y otros residuos sólidos se acumulan y provocan algunos problemas operacionales (OPEX) como la formación de espumas o corrosión. Por ello es necesario adoptar distintas medidas como el estudio de los materiales que constituyen la instalación y la realización de purgas en diferentes puntos. Estas purgas deben ser tratadas con el fin de que los productos emitidos no sean perjudiciales para el entorno en el cual se emplaza la central eléctrica. También es altamente recomendable realizar pruebas de ecotoxicidad y biodegradabilidad, así como un estudio de la relación de la estructura química del absorbente con los parámetros ecológicos. [3]

B1.1. DEGRADACIÓN DE LAS AMINAS

Estos absorbentes químicos reaccionan de forma irreversible con CO₂, O₂, NO_x y SO_x; dando lugar a diferentes problemas en el proceso como pérdidas de absorbente químico, formación de compuestos orgánicos volátiles perjudiciales para el medio ambiente, formación de espumas, suciedad y corrosión. En el caso de MEA la degradación supone un 10% del coste total del proceso de captura; por lo que es importante conocer los mecanismos de degradación, los compuestos formados y su composición, ya que muchos de ellos son volátiles y se emiten a la atmósfera junto a la corriente de gases.

Las alanolaminas son los absorbentes químicos más ampliamente estudiados, por ello se describen a continuación los principales tipos de degradación: térmica y oxidativa, para MEA, DEA, MDEA, PZ y AMP. La degradación térmica tiene lugar a alta temperatura y

alta presión parcial del CO₂ en la torre de desorción, mientras que la degradación oxidativa es debida principalmente a la presencia de grandes cantidades de oxígeno en la corriente de gases. En las centrales eléctricas de carbón los gases contienen típicamente un 70 – 75% de N₂, 10 – 15% de CO₂, 8 – 10% de H₂O y 3 – 4% de O₂; además de trazas de SO_x y NO_x.

B1. 1. 1. DEGRADACIÓN DE MEA

- *Degradación térmica:*

Tiene lugar principalmente en la torre de desorción y es debida principalmente a las altas temperaturas en presencia d CO₂. Se han realizado estudios en ausencia de CO₂ para conocer el papel de la temperatura. Este tipo de degradación causa desalquilación, dimerización y ciclación, siendo los productos más importantes amoniaco y N – (2 – hidroxietil) etilendiamina (HEEDA). Debido a las altas presiones parciales del CO₂ y las altas temperaturas, se obtienen productos sucesivos de degradación como la oxazolidin – 2 – ona (OZD), N – (2 – hidroxietil)imidazolidin – 2 – ona (HEIA) y N,N' – bis – (2 – hidroxietil)urea. Otros productos de degradación se forman a partir d HEEDA.

- *Degradación oxidativa:*

Tiene lugar principalmente en las condiciones de la torre de absorción y los productos obtenidos son similares a los de la degradación térmica. Existen pocos estudios que hayan estudiado este tipo de degradación en ausencia de CO₂. Algunos autores han observado el efecto catalítico de iones metálicos disueltos, éstos pueden generarse por corrosión o haberse añadido a través de sales metálicas anticorrosión (CuCO₃, NaVO₃).

Existe una gran cantidad de productos de degradación, muchos de ellos están explicados por mecanismos de reacción y otros no. Entre ellos se tiene el amoniaco, formaldehído, etanol, ácido nitroso, ácido nítrico, metilamina, acetaldehído, formamida, ácido fórmico, glicoxal, ácido acético, glicina, ácido glicólico, oxamida, ácido oxámico, ácido oxálico, N – (2 – hidroxietil)formamida (HEF) y N – (2- hidroxietil)acetamida (HEA). De estos productos de degradación se puede destacar la presencia de ácidos, éstos causan corrosión y daños en las plantas, además de reaccionar con aminas para formar las denominadas sales térmicamente estables. Estas sales se acumulan en el sistema, ya que no se regeneran en la torre de desorción debido a que la acidez de los ácidos carboxílicos es mayor que la de los ácidos carbónicos.

B1.1.2. DEGRADACIÓN DE DEA

En un principio las disoluciones de DEA contienen MEA por lo que obtendremos los productos de degradación provenientes de MEA.

- *Degradación térmica:*

La alquilación y desalquilación (transminación) de DEA da lugar a MEA y TEA, por lo que obtendremos todos los productos de degradación de estas dos aminas. Entre ellos, los productos principales de la degradación son N – (2 – hidroxietil)aziridina (HEM), N- (2 – hidroxietil)oxazolidin – 2 – ona (HEOD), N,N' – bis(2 – hidroxietil)piperazina (BHEP), N,N,N' – tris(2 – hidroxietil)etilendiamina (THEED).

- *Degradación oxidativa:*

Los productos de degradación son muy similares al caso de MEA, ya que en este caso MEA se forma a partir de la oxidación de DEA. MDEA también se puede formar a partir de la metilación de DEA.

B1.1.3. DEGRADACIÓN DE MDEA

- *Degradación térmica:*

La metilación de una molécula de MDEA y la desmetilación de otra da lugar una DEA, el mayor producto de la degradación y a una molécula de amonio como intermedio, que da lugar a DMAE y EO. Obviamente en este caso también se obtendrán los productos de degradación obtenidos en el caso de DEA.

- *Degradación oxidativa:*

Se ha estudiado para entender su función en las mezclas de absorbentes químicos. Algunos de los productos principales de la degradación son la metilamina, óxido de etileno, dimetilamina, ácido fórmico, ácido acético, N - metiletanolamina (MAE), ácido glicólico, N,N - (dimetil)etanolamina (DMAE), ácido oxálico, dietanolamina (DEA), N - metilmorfolin - 2 - ona y N - metilmorfolin - 2,6 - diona.

B1.1.4. DEGRADACIÓN DE PIPERAZINA

En general la degradación térmica y oxidativa son despreciables. En cuanto a la degradación oxidativa, un estudio especial con dióxido de cloro mostró que los principales productos de oxidación eran etil enediamina (EDA) y ácido fórmico. Además de éstos se encuentra el ácido acético, ácido glicólico, ácido oxálico, N - metilpiperazina (MPZ), N,N' - dimetilpiperazina (DMP), N - formilpiperazina (FPZ) y N - etilpiperazina (EPZ).

B1.1.5. DEGRADACIÓN DE AMP

- *Degradación térmica:*

Al tratarse de una amina primaria estéricamente impedida será menos reactiva que MEA, por lo que tenderá menos a degradarse. En la formación de los productos de degradación, la etapa limitante es la formación del anión carbamato, ya que el impedimento estérico disminuye su estabilidad. La polimerización del carbamato para dar lugar a oxazolidinonas o imidazolidinonas es más difícil, por lo que no se encuentran en los productos ni dímeros ni trímeros. Algunos de los productos de degradación son N,2,2 - trimetiletanalamina, 4,4, - Dimetiloxazolidin - 2 - ona, N,4,4, - trimetiloxazolidin - 2 - ona, 4,4 - Dimetil - 1 - hidroxitertiobutilimidazolidin - 2 - ona y 1,3 - Bis - (2 - hidroxi - 1,1 - dimetiletil)urea.

- *Degradación oxidativa:*

En cierto modo va a ser menor que en el caso de MEA. Los principales productos de degradación son el amoniaco, ácido fórmico, ácido nitroso, acetona, ácido acético, ácido nítrico, ácido glicólico, ácido oxálico, N,2,2 - trimetiletanalamina, 2,4 - Lutidina, 4,4 - Dimetiloxazolidin - 2 - ona y trimetilpiridina.

B1.1.6. DEGRADACIÓN EN LAS MEZCLAS DE AMINAS

Para mejorar el comportamiento de algunos absorbentes químicos se realizan mezclas que potencien las ventajas que aportan cada uno de ellos por separado, sin

embargo, los productos de degradación que tienen lugar provienen de relaciones cruzadas, por ejemplo las tansaminaciones.

B1.1.7. EFECTO DE SO_x Y NO_x

La corriente de gases de combustión debe ser tratada antes de entrar en la torre de absorción para disminuir la cantidad de SO_x y NO_x, sin embargo, es importante conocer qué sucede en presencia de estos óxidos. La presencia de óxidos de azufre reduce la capacidad de absorción de CO₂ de muchas aminas debido a la formación de sales de sulfato de amonio, además de aumentar la velocidad de degradación. Igualmente se forman sales estables térmicamente que se acumulan en el sistema y estropean el equipo. Los óxidos de nitrógeno reaccionan con las aminas secundarias para dar lugar a nitrosaminas y nitraminas. Sin embargo, esta reacción también sucede con las aminas primarias, terciarias e incluso con los amonios cuaternarios. En definitiva todas las aminas son capaces de dar lugar a estos compuestos; lo que es extremadamente importante al tratarse de sustancias cancerígenas las cuales hay que evitar su formación o eliminarlas rápidamente antes de ser emitidas a la atmósfera.

B2. Impacto de la captura de CO₂ en los sectores eléctrico y térmico.

Las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono están ganando cada vez más importancia como una estrategia para disminuir los niveles de emisiones de gases efecto invernadero. En la Unión Europea los estados miembros llevan a cabo el desarrollo de simulaciones de esta tecnología y también la Comisión Europea tiene en gran consideración la implementación de esta tecnología a gran escala.

En el World Energy Outlook 2008 (perspectiva de la energía en el mundo en el 2008) se destacó la idea de que las políticas para la reducción de los niveles de emisiones de CO₂ también tenían que tener un efecto positivo en la reducción de las emisiones de otros contaminantes atmosféricos. Sin embargo, no existe mucha información disponible acerca de las consecuencias tras implementar las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono, tanto a nivel local, nacional y supranacional. Además, el paso siguiente tras establecer políticas climáticas es el de las políticas referidas al aire, por ello es particularmente importante la directiva relativa a los límites nacionales de emisión (NECD) de la Comisión Europea. Esta directiva fijaría los límites de emisión de los contaminantes atmosféricos clave para el año 2020 para todos los países de la Unión Europea. Estas sustancias denotadas como sustancias NECD, son: SO₂, NO_x, NH₃, compuestos orgánicos volátiles (VOC) y partículas en suspensión (PM). Los objetivos se negocian en base a los escenarios pronosticados para las actividades de los diferentes sectores (por ejemplo agrícola, energía y transporte), los factores de emisión, las opciones de mitigación y sus costes bajo distintas políticas. En Amann et al., 2008 se estudian los límites de emisión para 2020 desde el punto de vista de una mayor rentabilidad, para ello se tienen en cuenta los objetivos 20/20/20 propuestos por la Comisión Europea para el año 2020: un 20% de reducción de las emisiones de gases efecto invernadero en comparación con 1990, un 20% de consumo de energías renovables y un 20% de reducción del consumo energético. Aunque las tecnologías de captura y almacenamiento de carbono se han tenido en cuenta como una opción para la mitigación de las emisiones de CO₂ en el sector eléctrico, éstas no se establecen como una solución en los escenarios

analizados para el año 2020. Sin embargo estas tecnologías juegan un papel importante de 2020 hacia adelante como una opción económicamente factible para la disminución de los niveles de emisiones de CO₂, pronosticándose en 2030 su implementación a gran escala.

La implementación de estas tecnologías se lleva a cabo en aquellas grandes fuentes de emisiones de CO₂, entre las que se incluyen las centrales eléctricas que trabajan con combustibles fósiles, las plantas de procesado de combustibles y las plantas industriales de producción de acero, cemento y compuestos químicos. Principalmente los sectores eléctrico y térmico constituyen el pilar fundamental para la puesta en marcha de estas tecnologías (IEA, 2008a).

En el estudio realizado por [6] se presenta la influencia que tendrá la implementación de estas tecnologías en estos sectores, tanto en la contaminación atmosférica a nivel local como a nivel transfronterizo. Para ello se estudian las principales centrales eléctricas y sistemas de captura. Las principales centrales eléctricas son: IGCC (gasificación integrada en ciclo combinado), NGCC (ciclo combinado de gas natural), PC (combustión de carbón pulverizado), GC (ciclos de gas además de los NGCC). Y los principales sistemas de captura son: pre - combustión, oxicombustión y post - combustión. Las emisiones de CO₂ dependerán en cada caso del tipo de central eléctrica y del sistema de captura elegido, ya que en función de éstos se tendrá una mayor o menor eficiencia del sistema de captura. Por ejemplo, la mayor eficiencia de eliminación del CO₂ se tiene en la tecnología de oxicombustión (95 – 98%), lo que da lugar a unas menores emisiones de CO₂. Mientras que las tecnologías de post - y pre- combustión, muestran unas eficiencias similares de 87 – 90% y 89 – 95% respectivamente.

Debido a la temática abordada en el presente trabajo, se centrará la atención en el estudio de la implementación de la tecnología de post - combustión en las centrales eléctricas que utilizan como combustible carbón pulverizado y en el impacto de ésta en las emisiones denotadas como NECD; SO₂, NO_x, NH₃, compuestos orgánicos volátiles (VOC) y partículas en suspensión (PM).

- *Dióxido de azufre, SO₂:*

En las centrales eléctricas de carbón las emisiones de SO₂ se reducen significativamente tras implementar la tecnología de post - combustión. Una de las razones que este tipo de plantas deben estar equipadas con un mejor sistema de desulfuración, de al menos una eficiencia del 95%, además de que se espera una eliminación adicional de estos óxidos.

Cuando se trabaja con las disoluciones acuosas de aminas como absorbente químico, es necesario reducir la concentración de SO_x en los gases a tratar, ya que estos óxidos pueden reaccionar con el absorbente produciendo sales y pérdidas de absorbente. En general los estudios asumen una reducción adicional del 90 – 99,5% de SO₂.

Cuando se trabaja con disoluciones acuosas de amoníaco como absorbente químico, el SO₂ de la corriente de gases reacciona con éste para dar lugar a sulfato de amonio, (NH₄)₂SO₄, producto químico utilizado como fertilizante. Obteniéndose así un producto que puede explotarse comercialmente.

- *Óxidos de nitrógeno, NO_x:*

Cuando se implementa la tecnología de post - combustión en una central eléctrica, se produce una penalización energética, lo que supone un menor rendimiento de la central

eléctrica y un aumento de la energía primaria, combustible, para la producción de la misma cantidad de energía. Por lo tanto, hay que tener en cuenta que aumentan los NO_x formados en la reacción de combustión.

Al trabajar con disoluciones acuosas de aminas, la reducción de las emisiones de NO_x por MJ de energía primaria es pequeña entre un 0,8 y 3%. Así, el resultado es un aumento neto de las emisiones de NO_x por kWh. Cuando se trabaja con disoluciones acuosas de amoniaco, las emisiones de NO_x no se ven afectadas por el proceso de absorción de CO₂, por lo que habrá un aumento proporcional de las emisiones con el aumento de energía primaria usada.

- *Amoniaco, NH₃:*

Las fugas de amoniaco en las centrales eléctricas convencionales provienen principalmente de las emisiones de las unidades de eliminación de NO_x. En la tecnología de post – combustión se produce un aumento significativo de las emisiones de NH₃ a causa de la degradación oxidativa de los absorbentes químicos basados en disoluciones acuosas de aminas. En la tecnología basada en disoluciones acuosas de amoniaco, el mayor reto lo supone la disminución de las emisiones de NH₃. Una de las soluciones más viables es la adición de una torre de lavado adicional con agua en la cabeza de la torre de absorción. En esta línea se están desarrollando nuevos absorbentes químicos y tratamientos adicionales que tengan la posibilidad de prevenir o mitigar la emisión de amoniaco.

- *Compuestos orgánicos volátiles, VOC:*

Las emisiones de estos compuestos no están influenciadas de forma significativa por el proceso de captura de CO₂, y la tendencia general es que aumenten si lo hace la energía primaria utilizada.

Sin embargo, en el caso de utilizar como absorbente químico disoluciones acuosas de aminas, la degradación de éstas dará lugar a por ejemplo formaldehído, acetona, acetaldehído. Por ello se están desarrollando nuevos disolventes que no den lugar a estos productos de degradación.

- *Partículas en suspensión:*

Las emisiones de partículas se pueden expresar como el TPS, total de partículas en suspensión, y se pueden subdividir en dos grupos: aquellas con un diámetro mayor de 10 µm (>PM₁₀) y menor de 10 µm (PM₁₀). Éstas últimas a su vez se pueden subdividir en *gruesas* (PM_{2,5-10}) y *finas* (PM_{2,5}). Las diferentes fracciones de tamaños dependen del tipo de combustible y la tecnología. En cuanto a la tecnología de post – combustión, existen grandes diferencias en la literatura. Por un lado, algunos asumen una gran reducción de las partículas en suspensión y por otro se asume que la implementación de esta tecnología no tiene ningún efecto en estas emisiones.

Para los procesos basados en disoluciones acuosas de aminas, algunos estudios demostraron que se producía una reducción del 64 – 80% de partículas en suspensión por MJ de energía primaria. Otros sugirieron una disminución de éstas cuando se trabaja con disoluciones acuosas de amoniaco. Lo que nunca se establece es un aumento de las emisiones de partículas en suspensión por MJ de energía primaria, sin embargo puede que éstas aumenten por kWh producido. [6 – 46]

ANEXO C

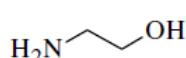
PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS ABSORBENTES QUÍMICOS

C1. Estructura química de diferentes alanolaminas

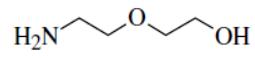
Tomadas de [47].

PRIMARIAS

Monoetanolamina
(MEA)

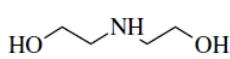


2-(2-aminoetoxi)etanol:
Diglicolamina
(DGA)

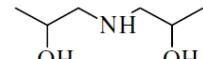


SECUNDARIAS

Dietanolamina
(DEA)

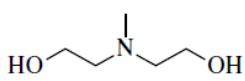


Diisopropilamina (DIPA)

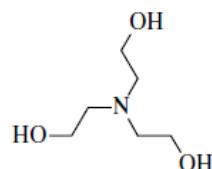


TERCIARIAS

Metildietanolamina
(MDEA)

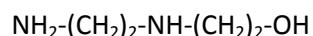


Trietanolamina (TEA)

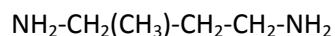


DIAMINAS

Aminoetiletanolamina
(AEEA)



3 - amino - 1 -
metilaminopropano
(MAPA)



TRIAMINAS

Dietilentriamina
(DETA)



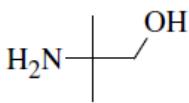
TETRAMINAS

Trielentetramina
(TETA)

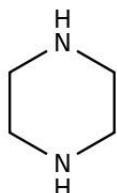


AMINAS ESTÉRICAMENTE IMPEDIDAS

2 - amino - 2 - metil -
1 - propanol
(AMP)

**AMINAS CÍCLICAS**

Piperazina (PZ)

**C2. Datos de entalpía de absorción.**

En la siguiente *tabla 12* se detallan los valores de entalpía de desorción de MEA, DEA, MDEA y AMP utilizados en el problema planteado, así como la fuente de la cual han sido tomados. Para las disoluciones de MEA, DEA y AMP no se han encontrado valores de entalpía en función de la concentración (% m/m) del absorbente químico. Sin embargo sí se han encontrado para el caso de MDEA, observándose que estos valores varían en función de la concentración.

Absorbente químico	$\Delta H_{abs} \left(\frac{kJ}{t\ CO_2} \right)$	Referencia
MEA (30 y 40%)	1920454	[48]
DEA (30 y 40%)	1545454	[48]
MDEA (30%)	1318182	[49]
MDEA (40%)	1409091	[49]
MDEA (50%)	1420455	[50]
AMP (30, 40 y 50%)	1701894	[51]

Tabla 12. Datos entalpía de absorción de diferentes absorbentes químicos.

C3. Datos de capacidad específica.

En la *tabla 13* se dan las capacidades específicas a 95º C de las diferentes aminas con las que se ha trabajado. En este caso no se tiene en cuenta la concentración del absorbente químico, ya que el dato se refiere exclusivamente al soluto de la disolución.

Absorbente químico	$c_e \left(\frac{kJ}{kg - K} \right)$
MEA	3,041
DEA	2,781
MDEA	1,118
AMP	1,243

Tabla 13. Datos de capacidades caloríficas de MEA, DEA, MDEA y AMP a 95º C. [52]

ANEXO D

CÁLCULOS REALIZADOS

D1. Cálculo del requerimiento energético específico en la torre de desorción: q_{R1} .

El requerimiento energético específico en la torre de desorción, q_{R1} (kJ/t CO₂), representa la energía que debe ser suministrada en el recalentador (R1) para que tenga lugar la desorción de una tonelada de CO₂. Las condiciones de operación en la torre de desorción (TD) son de una presión ligeramente superior a la atmosférica, 1,5 bar, y una temperatura de desorción de 120º C. Con el fin de poner comparar los resultados obtenidos en la simulación y corregir errores su fuera necesario, se ha elegido como absorbente químico una disolución acuosa de MEA, debido a la gran disponibilidad de datos en la literatura. Esta disolución se encuentra al 30% y presenta una capacidad cíclica ($\Delta\alpha$) de 0,242 moles de CO₂/ mol de MEA. Los valores de entalpía de absorción y capacidad específica se especifican en el *ANEXO C*.

A continuación se detallarán los distintos balances de energía realizados, así como la especificación de las corrientes para el caso base. Los datos correspondientes a cada estado termodinámico detallado en el *diagrama 2* se dan en la siguiente *tabla 14*.

Estado	Presión (bar)	Temperatura (º C)
1	10	375
2	1,5	221,6
3	1,5	130
4	1,5	130
5		95
6		99,22
7	1,5	120
8	0,05	

Tabla 14. Estados termodinámicos del diagrama 2.

D1.1. TURBINA DE VAPOR DE BAJA PRESIÓN, TV1

El rendimiento isoentrópico de la turbina se fija en el 90% y también las condiciones del vapor de baja presión que entra en la turbina, corriente 1. Mediante la *ecuación 4* se calcula h2, entalpía del vapor extraído de la turbina ($m_{vapor\ extraído}$).

$$\eta_{TV1} = \frac{h1 - h2}{h1 - h2,s}$$

Ecuación 4.

D1.2. INTERCAMBIADOR DE CALOR, IC2

La presión de extracción del vapor de la turbina de baja presión (TV1), estado 2, viene determinada por la temperatura de regeneración de la disolución de amina rica en la torre de desorción. Esto es así porque en el recalentador (R1) este vapor, estado 3, debe

entrar en condiciones de vapor saturado y la temperatura de saturación debe ser de 10º C mayor que la temperatura de desorción. Por lo tanto, el vapor extraído de la turbina de baja presión (TV1) se encuentra como vapor sobrecalegado, estado 2, y debe enfriarse hasta condiciones de saturación. Por ello en el intercambiador de calor (IC2) cede energía a la disolución de amina rica que se encuentra a 95º C, corriente 5, de forma que la disolución de amina rica, estado 6, se encuentra a una mayor temperatura y el salto térmico es menor al entrar en la torre de desorción, lo que se reduce en un menor requerimiento energético. El balance de energía se especifica en la siguiente *ecuación 5*, en la que m_{amina} y m_{agua} son respectivamente la masa de amina y la masa de agua en la disolución de amina rica, calculadas en función del CO₂ capturado, *ecuación 6* y *ecuación 7*. La capacidad calorífica de la amina, C_{amina} , se da en el *ANEXO C*. Por otra parte, las entalpías específicas: h₂, h₃, h_{agua5} y h_{agua6}, corresponden a los estados definidos en el *diagrama 2*.

$$m_{vapor\ extraido} * (h_2 - h_3) = m_{amina} * C_{amina} * (T_6 - T_5) + m_{agua} * (h_{agua6} - h_{agua5})$$

Ecuación 5.

$$m_{amina} = \frac{1000\ kg\ CO_2 * M_{amina} \left(\frac{kg\ amina}{mol\ amina} \right)}{\alpha \left(\frac{mol\ CO_2}{mol\ amina} \right) * M_{CO_2} \left(\frac{kg\ CO_2}{mol\ CO_2} \right)}$$

Ecuación 6.

$$m_{agua} = \frac{100 - \%{amina}}{\%{amina}} * m_{amina}$$

Ecuación 7.

D1.3. RECALENTADOR, R1

Se trata de un equipo muy importante en el proceso, en éste el vapor saturado, estado 3, cede energía y retorna a la central como líquido saturado, estado 4. El balance de energía presentado en la *ecuación 8* es muy importante ya que se puede sacar gran información acerca de los principales requerimientos energéticos en la torre de desorción. En ésta m_{vapor} es la masa de vapor de agua que sale junto al CO₂ por la cabeza de la torre de desorción y se ha calculado en base a la *ecuación 9*. Las entalpías específicas h₃, h₄ y h₇ corresponden a los estados definidos en el *diagrama 2*, las otras se refieren a la entalpía específica del agua en el estado 6, h_{agua6}, y en la torre de desorción, h_{aguaTD}.

$$q_{R1} = m_{vapor\ extraido} * (h_3 - h_4) = \Delta H_{abs,amina} + m_{agua} * (h_{aguaTD} - h_{agua6}) + m_{amina} * C_{amina} * (T_{des} - T_6) + m_{vapor} * (h_7 - h_{aguaTD})$$

Ecuación 8.

$$m_{vapor} = \frac{1000\ kg\ CO_2 * M_{agua} \left(\frac{kg\ agua}{mol\ agua} \right)}{M_{CO_2} \left(\frac{kg\ CO_2}{mol\ CO_2} \right)} * \frac{X_{H_2O}}{X_{CO_2}}$$

Ecuación 9.

D2. Cálculo del trabajo equivalente.

La justificación del cálculo del trabajo equivalente viene dada por la imposibilidad de comparar tecnologías de captura diferentes en base a los requerimientos energéticos. En el caso de este trabajo, se ha tomado como base la captura por tonelada de CO₂, por lo que se calcula el trabajo equivalente específico. Éste puede ser útil para comparar distintas tecnologías de captura sin necesidad de tener especificaciones acerca de la central térmica en la cual se implantan, sin embargo no representa de forma integral la penalización energética de la central eléctrica.

Algunos autores como Rochelle et al. definieron el trabajo equivalente específico como la suma del trabajo eléctrico consumido en el proceso debido a la compresión del CO₂ y la utilización de equipos como bombas, ventiladores y otros; y el trabajo que hubiera generado el vapor extraído de la turbina de baja presión. En base a esta idea, el cálculo del trabajo equivalente específico en este trabajo se basa en la suma del trabajo eléctrico consumido sólo para la compresión y del trabajo que hubiera producido el vapor en el eje de la turbina si no hubiera sido extraído. [40]

D2.1. TRABAJO EQUIVALENTE DEL VAPOR

En este apartado se calcula el trabajo que hubiera realizado el vapor extraído de la turbina a una temperatura y presión determinada, estado 2, si se hubiera expandido hasta la presión de salida de la turbina, estado 8, fijada en 0,05 bar. Igualmente se toma que el rendimiento isoentrópico de la turbina es del 90%, en primer lugar se calcula la entalpía del estado 8 mediante la *ecuación 10* y mediante la *ecuación 11* se calcula el trabajo equivalente específico (kJ/t CO₂).

$$\eta_{TV1} = \frac{h_2 - h_8}{h_2 - h_{8,s}}$$

Ecuación 10.

$$W_{eq,vapor} = m_{vapor\ extraido} * (h_2 - h_8)$$

Ecuación 11.

D2.2. TRABAJO ELÉCTRICO PARA LA COMPRESIÓN DEL CO₂

La corriente de gases que abandona la torre de desorción contiene un 10% y un 90% en moles de agua y CO₂ y también se asume que la corriente de CO₂ que se va a comprimir está formada exclusivamente por CO₂ y que el agua retorna a la torre de desorción como un reflujo condensado. Así pues, el CO₂ entra en un tren de compresión en 5 etapas con una presión inicial baja, directamente proporcional a la presión a la cual se ha llevado la desorción, que se ha calculado mediante la *ecuación 12* en la que se ha incluido un factor del 0,95 debido a la caída de presión por los conductos.

$$P_{CO_2} = P_{des} * X_{CO_2} * 0,95$$

Ecuación 12.

El CO₂ entra en un tren de compresión en 5 etapas con la presión inicial calculada mediante la *ecuación 12* y una temperatura de 40º C, en el *diagrama 3* se muestra este tren

de compresión. La temperatura de entrada a cada compresor es de 40º C, por lo que habrá que refrigerar después de cada etapa de compresión. Algunos autores [62] han estudiado los efectos positivos de enfriar antes de cada etapa de compresión; se reduce la potencia para la compresión del gas y el tamaño del compresor. Así como la posibilidad de realizar una integración energética de la energía liberada en cada refrigerador (RC1-5) para que así pueda aprovecharse para otros fines.

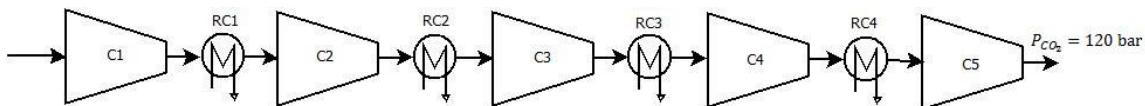


Diagrama 3.

El trabajo de compresión por tonelada de CO₂ se ha calculado considerando un rendimiento isoentrópico del 80% para cada compresor y una relación de compresión de aproximadamente 2,2 – 2,5; a través de la cual se puede calcular la presión a la salida de cada etapa de compresión. Por ejemplo, en la *ecuación 13* se muestra cómo se calcula la presión de salida del primer compresor utilizando la relación de compresión.

$$P_1 = r_p * P_{CO_2}$$

Ecuación 13.

Además en la siguiente *ecuación 14* se aplica el rendimiento isoentrópico al primer compresor, para así calcular la entalpía a la salida del primer compresor y de este modo la temperatura. Se hace referencia a la corriente de CO₂ que entra en el tren de compresión mediante *he*.

$$\eta_{C1} = \frac{h1s - he}{h1 - he}$$

Ecuación 14.

De este modo conociendo *h1* y *he* se puede calcular el trabajo de compresión en la primera etapa de compresión de acuerdo con la *ecuación 15*. Así pues el trabajo de compresión total será la suma del trabajo de compresión de cada una de las etapas, como muestra la *ecuación 16*.

$$W_{C1} = 1000 \text{ kg } CO_2 * (h1 - he)$$

Ecuación 15.

$$W_C = W_{C1} + W_{C2} + W_{C3} + W_{C4} + W_{C5}$$

Ecuación 16.

Una vez calculado el trabajo equivalente específico del vapor y el trabajo de compresión, la suma de éstos dos nos dará el trabajo equivalente específico como se muestra en la *ecuación 17*.

$$W_{eq} = W_{eq,vapor} + W_C$$

Ecuación 17.

La magnitud de este trabajo equivalente específico da una idea de los kJ eléctricos que se dejan de producir en la central eléctrica al tener lugar la captura de una tonelada de CO₂. Puede resultar útil para la comparación de distintas tecnologías basadas en los mismos criterios, pero no para deducir directamente la penalización energética en el rendimiento de la central eléctrica.

D3. Cálculo de la penalización en el rendimiento de la central eléctrica.

Con objeto de poder comparar varias tecnologías se va a calcular el rendimiento de la central cuando se implanta el sistema de captura. En primer lugar es necesario calcular la potencia eléctrica neta de la central cuando se implanta el sistema de captura; para ello a través de la *ecuación 18* se calcula la potencia equivalente a partir del trabajo equivalente, teniendo en cuenta el caudal de CO₂ de 77,55 t/h especificado anteriormente.

$$P_{eq}(kW) = 77,55 \frac{t}{h} * 3600 \frac{s}{h} * W_{eq} \left(\frac{kJ}{t} \right)$$

Ecuación 18.

Esta reducción de la potencia eléctrica de la central produce una penalización en el rendimiento de la central eléctrica una vez implementado el sistema de captura y almacenamiento de CO₂. El cálculo del rendimiento de la central con captura se realiza con la *ecuación 19*, teniendo en cuenta que la potencia neta eléctrica de la central sin captura era de 100000 kW.

$$\eta_{central,captura} = \frac{100000 \text{ kW} - P_{eq}(kW)}{P_t(kW)} * 100$$

Ecuación 19.

Por último se calculan los puntos de penalización en el rendimiento, a partir de la *ecuación 20* asumiendo que el rendimiento de la central sin implantar el sistema de captura, $\eta_{central}$, es del 40%.

$$\Delta\eta = \eta_{central} - \eta_{central,captura}$$

Ecuación 20.

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

REFERENCIAS