



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Modelado de una planta de Calcium-Looping:
comparativa tecno-económica con otras
tecnologías en la industria siderúrgica

Modelling of a Calcium-Looping plant: techno-
economic comparison with other technologies in
the iron and steel industry

Cristian Barón Vidán

Directoras
Begoña Peña Pellicer
Pilar Lisbona Martín

Máster en Ingeniería Industrial
ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

Año 2024

Resumen

En las últimas décadas se ha realizado un gran esfuerzo en desarrollar tecnologías renovables para generación eléctrica con el fin de reducir la dependencia de los combustibles fósiles y las emisiones que conlleva su utilización en el sector energético. Sin embargo, para alcanzar un desarrollo económico sostenible, es necesario descarbonizar también el resto de industrias intensivas en el uso de la energía. La siderurgia es, junto al cemento, la más notable de las mismas, contribuyendo al 27% de las emisiones globales de la industria. En el actual escenario mundial, el acero se produce principalmente mediante el uso de altos hornos, los cuales utilizan carbón como materia prima para alimentar un proceso de muy alta temperatura (~2000 °C). Se espera que el 20% de los altos hornos actuales sigan en operación para 2050, por lo que es necesario desarrollar métodos innovadores para reducir sus emisiones de CO₂.

Existen diferentes opciones para descarbonizar la industria siderúrgica integral o de alto horno, entre las cuales se pueden encontrar sinergias. Hasta ahora se ha investigado principalmente la recirculación de gases de alto horno (*top gas recycling*, TGR) y la oxidación, que pueden además combinarse para mitigar la reducción del calor sensible debida a la ausencia de N₂. Otra estrategia es la utilización del carbón vegetal pulverizado y el gas de síntesis obtenidos de la pirolisis de biomasa, para sustituir al carbón y al coque como agentes reductores. También podrían integrarse tecnologías de captura de CO₂ para su posterior valorización a través de procesos *Power-to-Gas* (PtG). La tecnología de captura más extendida es el lavado con aminas, aunque existen otras tecnologías emergentes como el ciclo del calcio (Calcium Looping, CaL), que utiliza caliza y presenta ventajas como el bajo coste de la materia prima y su menor impacto ambiental. Entre los procesos PtG, la producción de metano sintético mediante la reacción de Sabatier que combina CO₂ y H₂ puede ser una alternativa interesante, ya que este gas puede usarse como combustible o como agente reductor de los óxidos de hierro, sustituyendo al coque.

Este trabajo tiene dos enfoques principales. Por un lado, se ha modelado en Aspen Plus una planta de CaL para la captura de CO₂, en la que se tiene en cuenta la cinética de las reacciones de calcinación y carbonatación. Los distintos parámetros de la planta se han ajustado con datos de bibliografía, concretamente de dos plantas reales.

Por otro lado, se han diseñado y modelado también en Aspen Plus dos conceptos de bajas emisiones en la industria siderúrgica. En ambas integraciones se combinan PtG, TGR y oxidación. En la primera, el CO₂ y el H₂ se obtienen de una planta de CaL y de un electrolizador, respectivamente, mientras que en la segunda la fuente es el gas de síntesis obtenido de la pirolisis de biomasa. Ambos conceptos se comparan desde un

punto de vista tecno-económico, analizando, entre otras cosas, las reducciones de emisiones de CO₂ y de consumo de combustible fósil, la penalización energética, la electricidad requerida, así como los costes económicos, teniendo en cuenta el ahorro en tasas de emisión de CO₂, la venta de gases y los costes específicos de implementación.

Los resultados obtenidos muestran que la integración con biomasa es claramente más favorable, logrando mayores reducciones de emisiones y carbón, menor penalización energética, así como mejores resultados económicos. Si bien ninguna de las dos integraciones es rentable con los precios actuales, el aumento de la contribución de las energías renovables al mix energético y el endurecimiento de las políticas orientadas a la descarbonización resultarán en una disminución del precio de la electricidad y a un aumento del precio de los derechos de emisión de CO₂, respectivamente. Teniendo esto en cuenta, esta integración cuenta con potencial de rentabilidad a medio plazo.

Abstract

In the last decades, great efforts have been performed to develop renewable technologies for electrical generation to reduce the dependency on fossil fuels, as well as the associated emissions. However, it is necessary to also decarbonize the most energy intensive industries to reach a sustainable economic development. The steel industry is, alongside the cement industry, the largest of them, contributing up to 27% of the global industry emissions. Steel is mainly produced via blast furnaces, which utilize coal to feed a really high temperature process (~ 2000 °C). It is expected that 20% of the actual blast furnaces will be still in operation by 2050, so innovative methods to reduce their CO₂ emissions must be developed.

There exist different options to decarbonize the blast furnace-based steelmaking industry, among which synergies can be found. Until now research has been focused on the recirculation of blast furnaces gases (top gas recycling, TGR) and on oxycombustion, which can be combined to mitigate the lack of sensible heat due to the absence of N₂. Another strategy is to utilize pulverized biochar and syngas obtained from biomass pyrolysis, substituting coal and coke as reducing agent. The so-called Power-to-Gas (PtG) technology, based on the Sabatier reaction, could also be integrated. CO₂ is combined with H₂ to obtain synthetic methane, which can be utilized as fuel or to reduce the iron oxides, replacing coke. The CO₂ stream is obtained thanks to a capture system. This is normally achieved with amine scrubbing, although there exist other emerging technologies, such as Calcium Looping (CaL), which uses limestone as feedstock. It presents advantages, such as the low cost of the limestone and its lower environmental impact.

This work has two main approaches. On the one hand, a CaL carbon capture plant will be modelled in Aspen Plus, taking into account the kinetics of calcination and carbonation. Plant parameters are adjusted with bibliographic data. Most precisely, from two real pilot plants.

On the other hand, two low-carbon integrations are also modelled in Aspen Plus. In both integrations, PtG, TGR and oxycombustion are combined. In the first one, CO₂ and H₂ are obtained from a CaL plant and an electrolyzer, respectively, while in the second one the source is the syngas obtained from the biomass pyrolysis. Both concepts are compared from a techno-economic point of view, analysing, among other parameters, emissions and fossil consumption reductions, energy penalties, the electricity requirements, as well as the economic costs, taking into account the CO₂ abatement cost and the specific implementation costs.

The obtained results show that the biomass integration is clearly superior, achieving higher reductions in emissions and consumptions, a lower energy penalty, as well as better economic results. Even though neither of the integrations are profitable with the current prices, the increasing share of renewables in the energetic mix and the hardening of decarbonisation politics will result in a lower electricity price and a higher CO₂ tax, respectively. In this context, this integration counts with mid-term profitability potential.

Índice

Resumen	2
Abstract.....	4
Índice	6
Índice de figuras	7
Índice de tablas	7
1. Introducción.....	8
1.1. La industria siderúrgica	8
1.2. Objetivos y ODS.....	9
1.3. Estructura del trabajo.....	10
2. Posibilidades de descarbonización	11
2.1. Power-to-gas.....	12
2.2. Biomasa	15
2.3. Top gas recycling y oxicombustión.....	15
2.4. Casos propuestos	16
3. Metodología.....	17
3.1 Integración con CaL, Caso 1	18
3.2. Integración con biomasa, Caso 2.....	18
3.3 Análisis económico	19
3.4 <i>Key Performance Indicators</i>	21
4. Modelado de la planta de Calcium Looping.....	24
4.1 Cinética.....	24
4.2 Modelo de captura CaL	24
4.3. Ajuste del modelo.....	27
5. Resultados.....	29
5.1. Análisis técnico	29
5.2. Análisis económico	33
6. Conclusiones y trabajo futuro.....	36
6.1. Conclusiones.....	36
6.2. Trabajo futuro	37
Anexo A. Adaptación de los ratios CaL.....	38
Anexo B. Nomenclatura	42
Abreviaturas	42
Referencias	44

Índice de figuras

Figura 1 - ODSs a los que contribuye este trabajo	10
Figura 2 - Ruta BF-BOF [5]	11
Figura 3 - Alto horno	11
Figura 4 - Posibilidades de inyección TGR.....	16
Figura 5 - Diagrama de proceso para a) integración con captura y b) integración con biomasa.....	16
Figura 6 - Modelo general de Aspen Plus	25
Figura 7 - Modelos en Aspen Plus. Izq: Calcinador; Der: Carbonatador.....	26
Figura 8 - Análisis de sensibilidad respecto al número de reactores.....	27
Figura 9 - Eficiencias de captura	28
Figura 10 - Errores relativos.....	28
Figura 11 - Diagramas Sankey de emisiones equivalentes de CO ₂ (Arriba: CaL; abajo: biomasa)	31
Figura 12 - Distribución de OPEX	34
Figura 13 - Análisis de sensibilidad del plazo de recuperación variando el precio de la electricidad y el CO ₂ (Izquierda: CaL; Derecha: Biomasa)	35
Figura 14 - Análisis de sensibilidad del coste de reducción variando el tamaño de planta para el caso de biomasa	35
Figura 15 - Ambas configuraciones de CaL.....	38
Figura 16 - Ejemplo. Configuración Abanades.....	39
Figura 17 - Ejemplo. Configuración Darmstadt.....	39
Figura 18 - Eficiencia de captura en función de ratios F_0/F_R y F_R/F_{CO_2}	41

Índice de tablas

Tabla 1 - Trabajo previo y aportaciones del actual TFM.	9
Tabla 2 - Resumen de las plantas CaL actuales (CFB: lecho circulante; BFB: lecho burbujeante; TFB: lecho turbulento)	14
Tabla 3 - Datos relevantes sobre Caso 0 [43].....	17
Tabla 4 - Análisis inmediato y elemental del carbón usado en caso 0 [43]	17
Tabla 5 - Caracterización del recurso biomásico sólido, antes y después de la pirólisis [50], [51].....	18
Tabla 6 - Caracterización del gas de síntesis obtenido de la pirólisis [50], [51].....	18
Tabla 7 - Correlaciones y parámetros económicos usados.....	20
Tabla 8 - Revisión de KPIs.....	23
Tabla 9 - Datos de entrada del modelo de CaL	25
Tabla 10 - Descripción de las campañas consideradas.....	28
Tabla 11 - Comparación de KPIs. El mejor caso para KPI se marca en negrita	29
Tabla 12 - Desglose económico.....	33
Tabla 13 - Cómputo de repeticiones a lo largo de los ciclos (Abanades)	39
Tabla 14 - Cómputo de repeticiones a lo largo de los ciclos (Darmstadt).....	40

1. Introducción

1.1. La industria siderúrgica

La descarbonización de industrias intensivas en energía es un paso clave para alcanzar un desarrollo económico sostenible. Los objetivos actuales de la Unión Europea respecto al cambio climático incluyen la reducción de los gases de efecto invernadero en un 80-95% comparado con valores de 1990 para el año 2050, para alcanzar el objetivo de limitar el aumento de la temperatura media mundial en 1.5 – 2 °C [1]. Hasta el 27% de las emisiones globales de CO₂ del sector manufacturero están asociadas con la siderurgia, la cual produce un 70% del acero mundial con altos hornos, intensivos en emisiones. [2].

El acero se produce principalmente mediante tres rutas: (1) alto horno (*blast furnace – basic oxygen furnace*, BF-BOF), (2) horno de arco eléctrico y chatarra (*scrap - arc electric furnace*, Scrap-EAF) y (3) horno de arco eléctrico y reducción directa (*direct reduced iron – electric arc furnace*, DRI-EAF).

La ruta BF-BOF es la dominante, representando el 70% de la producción mundial de acero. El equipo principal es un alto horno (*blast furnace*, BF) en el que el coque reduce el mineral de hierro para producir un hierro al que todavía le sobra carbono para ser considerado acero. Este hierro se llama arrabio. Posteriormente, el horno de oxígeno básico, o convertidor (*basic oxygen furnace*, BOF), reduce el contenido en carbono del hierro fundido para producir acero crudo. Esta ruta está caracterizada por ser altamente intensiva en energía y emisiones, resultando en un consumo energético neto de 13-14 GJ/t_{arr} y emisiones específicas de 2000 – 2200 kgCO₂/t_{arr}. [2].

La ruta *scrap*-EAF involucra fundir chatarra reciclada usando electricidad. Representa el 23% de la producción global de acero. Sin embargo, la expansión de esta tecnología está limitada por la disponibilidad de chatarra y por el tamaño de los hornos, que son por ahora más pequeños que un alto horno [2]. Cuando hay poca chatarra disponible, el hierro directamente reducido (*direct reduced iron*, DRI) puede ser utilizado como materia prima alternativa. Esta ruta representa un 7% de la producción global de acero [3] El DRI contiene >90% de hierro metálico, y se produce en reactores sin combustión utilizando gas natural o gas de síntesis proveniente del carbón como agentes reductores. Las tecnologías comerciales líderes, como Energiron y Midrex [3], usan pellets de DRI en hornos verticales con lechos móviles a contracorriente. En función de la proporción de chatarra metálica en el DRI-EAF, el consumo energético y las emisiones de CO₂ se reducen ostensiblemente respecto a BF-BOF, situándose entre 4-10 GJ/t_{arr} y 400-1300 kgCO₂/t_{arr}, respectivamente [3].

A pesar del esfuerzo realizado por la industria para potenciar estas dos últimas rutas, se espera que al menos el 20% de los altos hornos actuales sigan en operación para el 2050, dado que sólo se retiran de operación cuando hay que cambiar el refractario, lo cual ocurre cada 20-40 años [4]. Por lo tanto, la ruta BF-BOF mantendrá todavía su posición dominante en las próximas décadas y resulta necesario desarrollar métodos eficientes para reducir las emisiones de CO₂ sin pérdida de competitividad. Es sobre este objetivo sobre el que se enmarca este TFM, el cual está asociado a dos proyectos del plan nacional (TED2021-130000B-I00 y PID2021-126164OB-I00).

1.2. Objetivos y ODS

Los objetivos establecidos en este trabajo son:

- Realizar una revisión bibliográfica del estado del arte de la industria siderúrgica y de sus tecnologías asociadas para su descarbonización, en particular la captura con CaL (*Calcium Looping*) y la posibilidad de utilizar biomasa.
- Diseñar y modelar en Aspen Plus una planta de CaL, basada en datos bibliográficos experimentales y de simulación, incluyendo la cinética de la calcinación y la carbonatación.
- Diseñar y modelar en Aspen Plus la integración del sistema de captura de CaL en el esquema de una industria siderúrgica de alto horno con oxidación, *top-gas recycling*, *power-to-gas* y captura de CO₂.
- Diseñar y modelar en Aspen Plus la integración de una planta de pirolisis de biomasa en una planta siderúrgica de alto horno con oxidación, *top-gas recycling*, y *power-to-gas*.
- Realizar una evaluación y comparación tecno-económica de ambos casos, especialmente enfocada a evaluar la reducción de emisiones de CO₂ y la penalización económica que conlleva con respecto a la planta convencional de referencia.

En la Tabla 1 se muestra un resumen del trabajo realizado previamente a este TFM, y del trabajo realizado en el mismo.

Tabla 1 - Trabajo previo y aportaciones del actual TFM.

Trabajo previo	Trabajo actual
✓ Modelo de referencia de siderurgia: Caso 0	✓ Revisión bibliográfica sobre descarbonización de siderurgia
✓ Modelo del alto horno con inyección de biomasa	✓ Diseño, implementación y validación de un modelo de CaL
	✓ Modelo de planta siderúrgica con captura con CaL: Caso 1
	✓ Modelo de planta siderúrgica con utilización de biomasa: Caso 2
	✓ Análisis tecno-económico de la planta de referencia y Casos 1-2

Este trabajo contribuye a los siguientes ODS (Figura 1):

- 7.3: *De aquí a 2030, duplicar la tasa mundial de mejora de la eficiencia energética.*
- 9.2: *Promover una industrialización inclusiva y sostenible y, de aquí a 2030, aumentar significativamente la contribución de la industria al empleo y al producto interno bruto, de acuerdo con las circunstancias nacionales, y duplicar esa contribución en los países menos adelantados.*
- 9.4: *De aquí a 2030, modernizar la infraestructura y reconvertir las industrias para que sean sostenibles, utilizando los recursos con mayor eficacia y promoviendo la adopción de tecnologías y procesos industriales limpios y*

ambientalmente racionales, y logrando que todos los países tomen medidas de acuerdo con sus capacidades respectivas.

- 12.4: *De aquí a 2020, lograr la gestión ecológicamente racional de los productos químicos y de todos los desechos a lo largo de su ciclo de vida, de conformidad con los marcos internacionales convenidos, y reducir significativamente su liberación a la atmósfera, el agua y el suelo a fin de minimizar sus efectos adversos en la salud humana y el medioambiente.*
- 12.5: *De aquí a 2030, reducir considerablemente la generación de desechos mediante actividades de prevención, reducción, reciclado y reutilización.*
- 14.3: *Minimizar los efectos de la acidificación de los océanos, incluso mediante una mayor cooperación científica a todos los niveles.*
- 15.1: *Para 2020, promover la gestión sostenible de todos los tipos de bosques, poner fin a la deforestación, recuperar los bosques degradados e incrementar la forestación y la reforestación a nivel mundial.*



Figura 1 - ODSs a los que contribuye este trabajo

1.3. Estructura del trabajo

El trabajo se estructura en 6 capítulos. Después de esta introducción, en la que se motiva la elección de la industria siderúrgica y se justifica su importancia en la consecución del objetivo de reducción de emisiones, en el **capítulo 2** se realiza una revisión de las posibles tecnologías de descarbonización de la misma, haciendo hincapié en los sistemas de *Calcium Looping*.

En el **capítulo 3** se presenta la metodología utilizada en las dos integraciones de la industria siderúrgica a comparar, así como se definen los parámetros tecno-económicos (*key parameter indicators*, KPIs) que serán posteriormente analizados y comparados en el **capítulo 5**.

En el **capítulo 4** se presenta el diseño de la planta de *Calcium Looping*, detallando su cinética y el modelo desarrollado en Aspen Plus.

El **capítulo 5** comprende los resultados de las simulaciones, comparadas desde un punto de vista tecno-económico. Se evalúan, entre otros indicadores, la demanda de carbón, el consumo energético global, y las emisiones de CO₂. Los flujos de carbono se ilustran con diagramas Sankey, con los que se cuantifica el impacto de cada tecnología en la siderurgia. Seguidamente, se evalúa la viabilidad económica de las integraciones propuestas, identificando las condiciones técnicas y económicas necesarias para alcanzar plazos de recuperación razonables. Finalmente, en el **capítulo 6** se encuentran las conclusiones.

2. Posibilidades de descarbonización

La ruta del alto horno consta de varios equipos (ver Figura 2): parrilla de sinterización (*sintering*), horno de coque (*coke oven*), alto horno (BF), horno de oxígeno básico o convertidor (BOF) y las plantas de conformado (*casting / rolling*). En el sinterizado se aglomera el mineral de hierro, obteniendo las características estructurales necesarias para ser introducido en el alto horno, donde se reduce. El principal agente reductor es el coque, producido en la planta de coquizado. Aquí se piroliza el carbón, obteniéndose dos productos: gas de coque (coke oven gas, COG), rico energéticamente, y el coque.

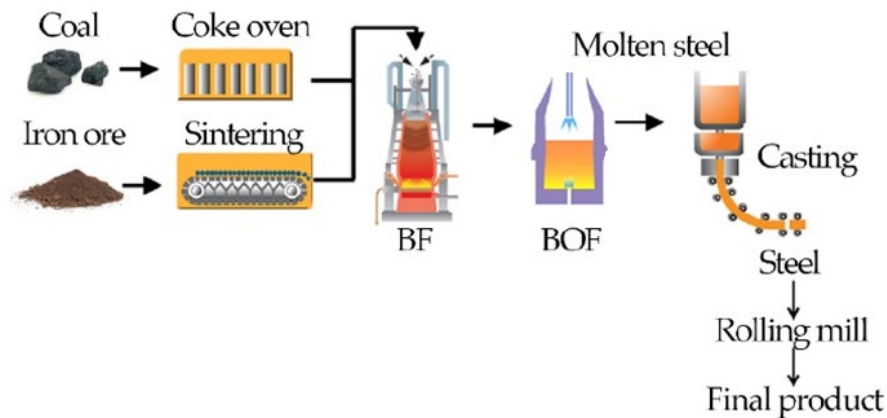


Figura 2 - Ruta BF-BOF [5]

El alto horno, elemento principal de toda la planta siderúrgica, es una gran estructura vertical, que opera a muy alta temperatura (alrededor de 2000 °C) como un reactor a contracorriente (ver Figura 3). Por arriba se introducen en capas alternas el mineral y el coque. A medida que la mezcla desciende lentamente el mineral de hierro se reduce durante tiempos que pueden ser de 6 a 8 horas. Por las toberas inferiores se introduce el gas comburente (normalmente aire, aunque puede ser oxígeno [6]), y los agentes reductores auxiliares, normalmente carbón pulverizado. El proceso es realmente complejo, pero se puede resumir según las Ecs. (1-3) [7]. De la misma forma, el CO₂ emitido se reduce a CO, formando vapor de agua (Ec. (4)).

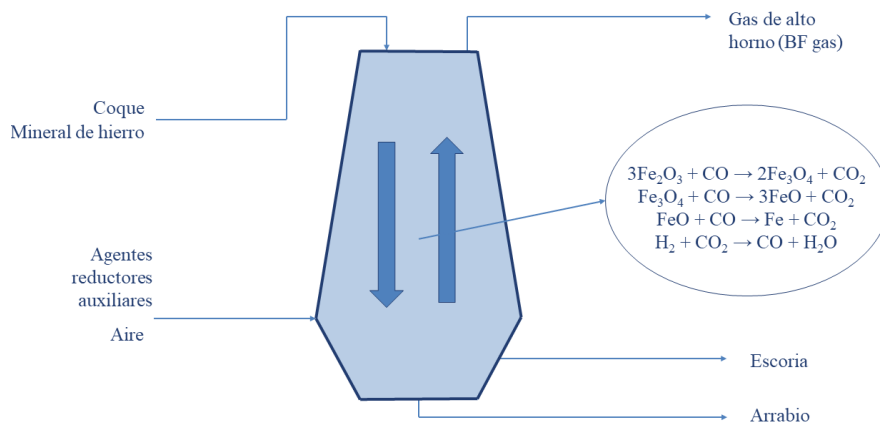


Figura 3 - Alto horno



Del alto horno se obtiene arrabio, que es hierro con alto contenido de carbono e impurezas. Este hierro se purifica en el horno de oxígeno básico, inyectándole oxígeno que reacciona con los compuestos a eliminar. Finalmente, se obtiene el acero deseado, el cual pasa por las etapas de conformado necesarias para obtener el producto final. Debido al gran consumo energético de estas instalaciones, y al gran espacio que ocupan, suelen tener integrada una planta de potencia, con la que se cubren las necesidades eléctricas de la planta. Esta planta de potencia se alimenta con los gases de proceso, principalmente el COG debido a su contenido energético.

2.1. Power-to-gas

Una opción para reducir las emisiones de CO₂ asociadas con el BF-BOF es el concepto de *Power-to-gas* (PtG)[8]. En este concepto, se utiliza electricidad renovable para obtener otros productos. Para ello, se utiliza H₂ electrolítico, que podrá ser un vector intermedio, o el producto final (*power-to-hydrogen*). Cuando se incluye una etapa de captura de CO₂, este puede combinarse con el H₂ producido por electrólisis para obtener metano (*power-to-methane*). Este gas natural sintético (GNS) se puede introducir en el alto horno debido a sus propiedades como agente reductor, sustituyendo al coque y/o al carbón pulverizado [9] [10].

La captura de carbono con aminas en postcombustión es una tecnología bien establecida en el sector del petróleo y usada en diferentes industrias para reducir las emisiones de efecto invernadero también en otros sectores [11]. Sin embargo, no existen plantas a gran escala en el contexto de siderurgia. La planta piloto más grande establecida se encuentra en los altos hornos de Kimitsu, Japón, de Nippon Steel Co. Su capacidad es de 1 tCO₂/d [5]. Aunque la captura con aminas es efectiva, sigue presentando dificultades, tales como la degradación, corrosión y toxicidad del sorbente, las cuales no se ha podido solventar aún. Además, la presencia de compuestos sulfurados en el gas de alto horno (*blast furnace gas*, BFG) presenta un desafío adicional para la captura de carbono, dado que las aminas reaccionan con el SO₂ para formar sales estables. Dado que la amina degradada no se puede regenerar y que tiene un coste elevado, una reposición demasiado alta no es viable [12].

El *Calcium Looping* (CaL) es una tecnología de captura de CO₂ basada en la calcinación y carbonatación multicíclica de CaCO₃, de acuerdo con la Ec. (5). Existen plantas piloto en Europa y en el mundo con TRL 6-7 [13], [14], [15], [16]. El CaCO₃ se calcina a muy altas temperaturas (en torno a 900 °C), dando CaO y CO₂. Este flujo se recircula a un reactor de carbonatación que opera en torno a 650 °C, donde el CaO reacciona con el CO₂ presente en el gas a ser limpiado. Después, el gas limpio abandona el sistema. Hay varias razones detrás de la emergencia de esta tecnología. En primer lugar, su principal recurso es la caliza (CaCO₃), la cual es extremadamente barata y abundante, además de no ser tóxica [17]. En segundo lugar, es una tecnología versátil que se puede aplicar tanto como almacenamiento termo-químico para energías renovables [18] o como sistema de captura de CO₂ para plantas de generación eléctrica basadas en combustibles fósiles [17]. En tercer lugar, las altas temperaturas del proceso

permiten reutilizar el calor en otros procesos a temperaturas más bajas, reduciendo la penalización energética [19].



Los dos reactores principales suelen consistir en lechos circulantes [20], [13], [16], [21], [22], [23], aunque también existen plantas que utilizan lechos burbujeantes [24],[25], turbulentos [16], hornos rotatorios [15], [26] o incluso lechos móviles [27], [28]. El lecho circulante cuenta con varias ventajas. Las transferencias de calor y masa del gas a las partículas son altamente eficientes, gracias a los grandes ratios de mezcla de sólidos [29]. Son también aplicables en un amplio rango de diámetros de partículas, y su simplicidad geométrica permite una operación sencilla. Sin embargo, su principal ventaja es su idoneidad para la operación a gran escala, dado que existe mucho conocimiento adquirido en lo que respecta a la combustión fluidizada, que se podría extrapolar fácilmente al proceso CaL. Normalmente se recircula CO₂ para ayudar a la fluidización de las partículas [30].

La carbonatación ocurre en el carbonatador y la calcinación en el calcinador. La primera es una reacción exotérmica, y la segunda es endotérmica. Sus flujos térmicos son idénticos, ya que es la misma reacción en sentido inverso. Es necesario refrigerar el carbonatador y aportar calor al calcinador. La refrigeración del primero se suele lograr con lanzas de enfriamiento [13], [16], [23], mientras que para lo segundo existen diferentes estrategias.

La manera más común es integrar un oxicombustor en el fondo del reactor [31]. Los gases producto de esta combustión no solo proporcionarán el calor para mantener la reacción, sino que también funcionarán como agente fluidizante de las partículas sólidas. El gas de combustión que abandona el combustor se reintroduce en el carbonatador para no ser emitido a la atmósfera [25]. Los otros dos métodos (calentamiento directo e indirecto) utilizan cámaras de combustión separadas del calcinador, resultando en una menor penalización energética, dado que no se requiere el uso de oxicombustión, evitando la necesidad de una unidad de separación de aire (*air separating unit*, ASU). Cuando el calor se transmite por conducción a través de la pared que separa combustor y calcinador, se llama calentamiento directo [15]. El calentamiento indirecto se consigue mediante un fluido caloportador. En este esquema, el fluido caloportador toma calor en un combustor, cediéndolo al calcinador al pasar por el mismo. Debido a las altas temperaturas requeridas, se utilizan metales alcalinos que son líquidos a esas temperaturas, tales como el sodio o el potasio [24], [32].

Las diferentes fases incluidas en las corrientes fluidizadas que abandonan ambos reactores se separan mediante sendos ciclones. Las partículas sólidas se recirculan al otro reactor, y pueden atravesar o no un intercambiador sólido-sólido [33], [34]. Este intercambiador mejora la eficiencia térmica, a expensas de una mayor complejidad técnica.

En un sistema CaL es necesario aportar un flujo constante de reposición de caliza para compensar el sinterizado de las partículas sólidas y la pérdida de actividad subsecuente [35]. El flujo de reposición se puede introducir en ambos reactores. La forma más sencilla es introducirla en el calcinador. No obstante, introducirlo en el carbonatador

presenta la ventaja de que este flujo es precalentado a la temperatura del carbonatador, por lo que se requiere menor energía térmica en el calcinador [14].

La energía térmica de la que disponen los gases a alta temperatura que abandonan los ciclones se puede usar para otros procesos dentro o fuera de la planta, reduciendo la penalización energética. Algunas de las opciones de aprovechamiento son: (i) precalentamiento de los gases de combustión que entran al carbonatador [30], (ii) precalentamiento del fuel que entra al calcinador [36], (iii), precalentamiento de la caliza de reposición [23] o (iv) utilización para un ciclo de potencia [19].

Dado que no se puede esperar una eficiencia de separación del 100% en los ciclones, se requiere de filtros que retengan las partículas que puedan haber escapado [14]. Seguidamente, la corriente de CO₂ se puede tratar, eliminando condensados y, si es necesario, comprimirlo o licuarlo.

En la Tabla 2 se puede ver un resumen de las plantas existentes actualmente.

Tabla 2 - Resumen de las plantas CaL actuales (CFB: lecho circulante; BFB: lecho burbujeante; TFB: lecho turbulento)

Parámetros de planta												
<i>Localización</i>	Taiwan	Stuttgart	Oviedo	Ottawa	Ohio	Stuttgart	Darmstadt	La Pereda	Taiwan	Darmstadt		
<i>Institución</i>	ITRI	IFK	CSIC	CANMET	OSU	IFK	TUD	TUD	CSIC	IRTI	TUD	
<i>Año</i>	2013	2007	2009	2007	2009	2011	2013	2012	2012	2013	Propuesto	
<i>Potencia térmica</i>	3 kW	10 kW	30 kW	75 kW	120 kW	200 kW	300 kW	1 MW	1.7 MW	1.9 MW	20 MW	
<i>Aporte de calor</i>	Directo	Mezcla	Mezcla	Mezcla	-	Mezcla	Indirecto	Mezcla	Mezcla	Directo	Mezcla	
<i>Referencia</i>	[15]	[16]	[21]	[27][28]	[26]	[16]	[24], [25]	[20]	[13], [22]	[15]	[23]	
Calcinador												
<i>Lecho</i>	Rotativo	CFB	CFB	CFB	Rotativo	CFB	BFB	CFB	CFB	Rotativo	CFB	
<i>Temp. (°C)</i>	850	900	800 – 850	850 – 950	-	850 -950	900	800 -900	950	850	-	
<i>Altura (m)</i>	5	12.4	6	4.5	-	10	2.3	11.35	15	5	20	
<i>Diámetro (m)</i>	0.27	0.07	0.1	0.1	-	0.21	0.456	0.4	0.75	0.9	1.32	
<i>Residencia (s)</i>	-	-	-	-	-	-	7.188	2.77 – 3.78	3 -5	-	3.6	
Carbonatador												
<i>Lecho</i>	BFB	BFB	CFB	BFB	Arrastre	CFB	TFB	CFB	CFB	CFB	BFB	CFB
<i>Temp. (°C)</i>	650	650	568 – 722	580 – 720	-	600 – 700	600 - 700	650	620 – 650	600 – 715	650	-
<i>Altura (m)</i>	2.5	3.5	6.5	2	-	10	6	8	8.66	15	3,3	20
<i>Diámetro (m)</i>	0.1	0.114	0.1	0.1	-	0.23	0.33	0.25	0.59	0.65	4.2	1.89
<i>Residencia (s)</i>	7.14 – 10	-	1.97 – 5.91	-	-	-	-	1.14	2.62 – 3.94	3.75 – 7.5	9.43 – 13.2	3.6

Sólo hay un estudio publicado en el que se utiliza Calcium Looping en una industria siderúrgica. Carbone et al. [37] consideraron en Aspen Plus diferentes integraciones posibles de la planta de CaL dentro de la siderúrgica. Probaron dos tecnologías distintas, la ruta BF-BOF y la ruta DRI-EAF. Para la ruta BF-BOF, tomaron de referencia una instalación simple, sin mejoras especiales, en la que se simulaba tanto el alto horno como el convertidor. Probaron tres estrategias. En la primera, el CaL sólo se usaba para capturar el CO₂ contenido en el gas de salida del alto horno (*blast Furnace gas*, BFG), y el CaO purgado se usaba como fuente de óxido de calcio para el alto horno. En las otras dos, se capturaba el CO₂ tanto del BFG como para el gas de salida del convertidor (*blast Oxygen Furnace Gas*, BOFG), y el CaO se reciclaba tanto para alto horno como para convertidor. Las emisiones se reducían 74%, 81% y 86%, respectivamente, con respecto a un caso de referencia que emite 2100 kg_{CO2}/t_{acero}. Hay que tener en cuenta que en estos esquemas el CO₂ se captura, se comprime y se almacena geológicamente, no se reutiliza.

2.2. Biomasa

Un enfoque alternativo para la reducción de las emisiones de CO₂ en altos hornos pasa por la utilización de recursos biomásicos. La biomasa sin tratar sólo podría ser considerada como sustituta del carbón pulverizado que es inyectado en las toberas. Sin embargo, la dificultad para la molienda de la biomasa no tratada conlleva costos energéticos excesivos. Además, su menor densidad energética significa que se debe introducir más biomasa que el carbón original, resultando en mayores cantidades de cenizas en el alto horno, acumulándose y causando problemas y mayores costes de operación [38]. Un método comúnmente adoptado para el uso de biomasa en la producción de acero es el uso de carbón vegetal, que es el residuo sólido obtenido a través de la torrefacción o de la pirolisis de biomasa. Este proceso mejora las propiedades de la biomasa, alcanzando poderes caloríficos y ratios O/C y H/C similares a los encontrados en el carbón. El uso de carbón vegetal para la producción de acero se ha probado en muchos altos hornos de tamaño pequeño en Brasil (60 -700 m³), en los que sustituye íntegramente al coque [39]. Esto sólo se puede hacer en hornos pequeños, debido a las peores propiedades mecánicas del carbón vegetal comparado con el coque fósil. En hornos más grandes, no puede soportar la carga dentro del horno, permitiendo sólo un reemplazo de alrededor del 10% del coque introducido por la parte superior. Por lo tanto, la industria ha optado por la inyección de carbón vegetal pulverizado por las toberas, reemplazando al carbón fósil. Las inyecciones típicas de carbón vegetal son en torno a 100-150 kg/t_{arr}. Algunos autores proponen co-inyectar el carbón vegetal y el gas de síntesis obtenidos de la pirolisis de la biomasa, para aumentar la utilización de la misma [38].

2.3. Top gas recycling y oxidcombustión

El *top gas recycling* (TGR) consiste en la recirculación de parte de los gases de alto horno (*blast furnace gas*, BFG). Este gas tiene comúnmente una composición del 22-24% CO₂, 20-25% CO, 0-2% H₂O, 3-4% H₂ y 47-53% N₂ en volumen [7]. Por la presencia de H₂ y CO, este gas actúa como agente reductor, disminuyendo el consumo de coque. Hay que hacer notar que la introducción de CO₂ o H₂O en el alto horno no es deseable, ya que aumenta el consumo de combustible y reduce la capacidad de reducción del mineral de hierro. Una solución común es condensar el agua e incluir una etapa de captura de CO₂ antes de reinyectar el gas, evitando así el efecto negativo del CO₂ [40], [41]. El gas recirculado puede reinyectarse en las toberas (zona baja), en el tramo intermedio, o en la zona de preparación (zona superior), o repartido entre varias entradas (Figura 4) [5]. La inyección del gas recirculado en las toberas permite una buena interacción entre el gas reductor y los sólidos, pero reduce la temperatura adiabática de llama. Las inyecciones en la parte intermedia evitan esta reducción, pero se consigue una interacción sólido-gas pobre [42]. Cuando se inyecta en la zona superior, el único rol del gas recirculado es precalentar los sólidos que descienden. Por lo tanto, este gas no se usa como agente reductor, y la presencia de CO₂ ya no es un problema. [42].

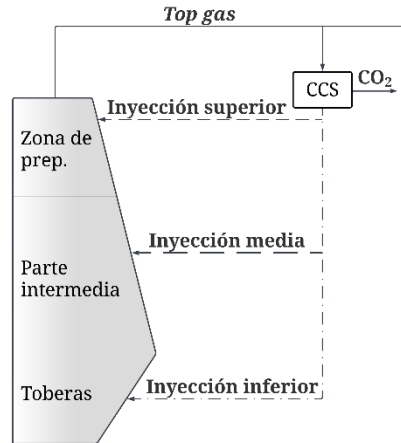


Figura 4 - Posibilidades de inyección TGR

El TGR evolucionó hacia la posibilidad de combinarlo con altos hornos de oxicomustión, en los que se quema oxígeno puro en vez de aire, resultando en una eficiencia energética mayor y en emisiones reducidas. Las condiciones fluido y termodinámicas se mantienen gracias al *top gas* recirculado, que compensa la falta de N_2 . Adicionalmente, se obtiene una corriente pura de CO_2 , disponible para otros usos o ser almacenada geológicamente [5].

2.4. Casos propuestos

Una opción atractiva combina la oxicomustión con el PtG [10]. Se proponen aquí dos posibilidades para obtener el CO_2 requerido para la metanación. En la primera integración (de aquí en adelante, Caso 1) se captura CO_2 mediante *Calcium Looping*, mientras que la segunda integración (Caso 2) usa el CO_2 contenido en el gas de síntesis de la pirólisis de biomasa, evitando la necesidad de una etapa de captura de CO_2 . Además, el residuo sólido obtenido (carbón vegetal o biochar) se inyecta al alto horno, reduciendo el consumo de coque. Ambas integraciones se pueden ver en la Figura 5.

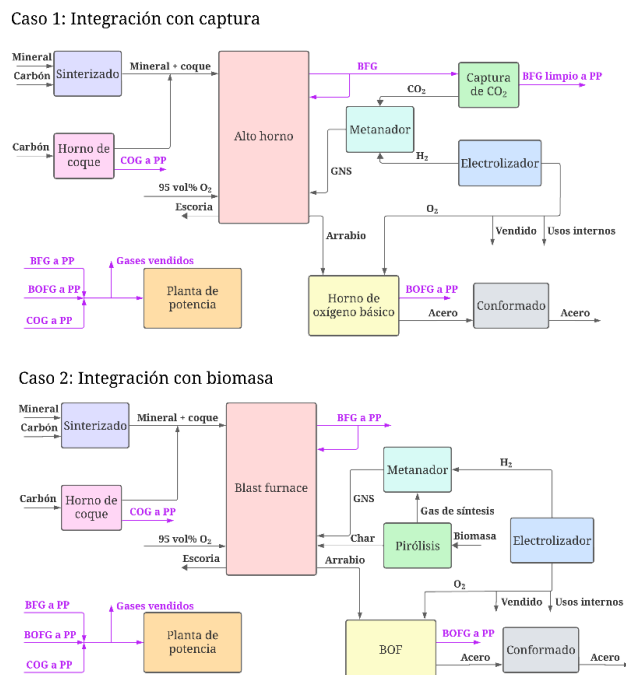


Figura 5 - Diagrama de proceso para a) integración con captura y b) integración con biomasa

3. Metodología

Los modelos de los procesos de la planta siderúrgica convencional, así como de las dos integraciones bajas en carbono, se han implementado en Aspen Plus® v.11. La planta convencional (Caso 0), así como el modelo de Aspen Plus, se describen en detalle en [43]. El sinterizado es el proceso de aglomerado de las partículas finas de mineral de hierro junto con carbón y caliza. En el horno de coque, se produce el proceso de coquizado, produciendo un gas combustible (*coke oven gas*, COG) como subproducto. La planta de potencia produce electricidad para que la planta siderúrgica se autoabastezca, consumiendo parte del COG, BFG y BOFG disponible. Concretamente, se dimensiona habitualmente para 100 MW_e [44]. El alto horno simulado se calculó a través de una rutina definida por el usuario basada en la metodología de la línea extendida de operación [10], [45], resultando en la formación de arrabio y BFG. El convertidor transforma el arrabio en acero. Reduce el contenido en carbono del 4.5 wt% C a menos del 0.3 wt% C para obtener un acero bajo/medio en carbono [46] Los datos más relevantes sobre esta planta se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3 - Datos relevantes sobre Caso 0 [43]

Descripción	Valor	Unidades
Emisiones de CO ₂	1943	kg/t _{arr}
Consumo de carbón	668	kg/t _{arr}
Gases de proceso vendidos	2399.5	MJ/t _{arr}

El Caso 0 desarrollado en [43] sirve de referencia para evaluar los modelos bajos en carbono propuestos en este TFM. Ambas integraciones presentan elementos comunes: la integración de oxidación, de *top gas recycling*, y de PtG que incluye un electrolizador y un reactor de metanación. La entrada de aire se enriquece con O₂ hasta alcanzar un 95 vol% a la entrada, obteniendo un alto horno prácticamente de oxidación. El electrolizador PEM genera O₂ y H₂ con un consumo energético asumido de 3.75 kWh/Nm³_{H₂} [47]. La planta de metanación incluye dos reactores isotermos de lecho fijo operando a 300-350 °C y 5 bar [48], [49]. En el Caso 0 se utiliza carbón pulverizado, que es sustituido por el GNS en el Caso 1, y por GNS y biochar en el Caso 2. En la Tabla 4 se incluyen sus análisis inmediato y elemental.

Tabla 4 - Análisis inmediato y elemental del carbón usado en caso 0 [43]

Análisis inmediato	%	Análisis elemental	%
Humedad	1.2	Cenizas	10.89
Carbono fijo	71.59	Carbono	77.73
Volátiles	17.42	Hidrógeno	4.2
Cenizas	10.89	Nitrógeno	1.59
		Azufre	0.43
		Oxígeno	5.16

Los Casos 1 y 2 se presentan en la sección 3.1 y en la sección 3.2, respectivamente. Para poder comparar, se ha realizado el análisis en unidades específicas (por tonelada de arrabio, output del BF, t_{arr}), y después se ha escalado a un tamaño real de 320 t_{arr}/h. El análisis económico y los parámetros tecno-económicos (*Key Parameter Indicators*, KPIs) se describen en las secciones 3.3 y 3.4, respectivamente.

3.1 Integración con CaL, Caso 1

El Caso 1 se basa en capturar el CO₂ mediante un sistema de *Calcium Looping*. La corriente de CO₂ puro se redirige al metanador, donde reacciona con H₂ electrolítico para obtener el GNS necesario para cubrir las necesidades tanto del alto horno como del calcinador. La producción requerida de GNS define el tamaño de la planta de metanación, el electrolizador, y el sistema CaL. El calor sobrante del carbonatador se utiliza para alimentar parte de la planta de potencia. La descripción detallada del modelo de CaL desarrollado en este TFM es el objeto del capítulo 4.

3.2. Integración con biomasa, Caso 2

En el Caso 2 se incluye la pirólisis de biomasa, obteniendo carbón vegetal o biochar, gas de síntesis y bio-aceite [50]. A diferencia del Caso 1, este esquema no incluye ninguna etapa de captura de CO₂, dado que éste lo proporciona el gas de síntesis que alimenta al metanador. Además, el gas de síntesis cuenta con alto contenido en H₂ y una pequeña parte de CH₄, reduciendo el tamaño del electrolizador y su consumo eléctrico.

Se han tenido en cuenta los datos reales obtenidos de los experimentos de Solar et al. [51]. Más específicamente, la biomasa utilizada es *Pinus Radiata*, la cual ha sido sometida a pirólisis a 700 °C durante 30 min, obteniendo un 24.3 % de fase sólida, un 50.8% de fase gaseosa, y un 24.9% de fase líquida. La fase líquida no se ha utilizado. En la Tabla 5 se pueden ver los análisis inmediatos y elementales antes y después del tratamiento. La composición del gas se detalla en la Tabla 6.

Tabla 5 - Caracterización del recurso biomásico sólido, antes y después de la pirólisis [50], [51]

	Antes	Después
Análisis inmediato (wt%)		
Humedad	10.6	2.1
Volátiles	70.7	10.6
Cenizas	0.6	4.2
Carbono fijo	18.1	83.1
Análisis elemental (wt% daf)		
C	47.8	99.0
H	7.6	0.4
O	44.6	0.5
N	0.0	0.1
PCS (MJ/kg)	16.4	32.8

Tabla 6 - Caracterización del gas de síntesis obtenido de la pirólisis [50], [51]

	Valor
Compuesto (vol%)	
H ₂	39.0
CO	29.2
CO ₂	16.3
CH ₄	14.5
C ₂ H ₄	0.7
C ₂ H ₆	0.3
PCS (MJ/kg)	18.0
PCS (MJ/Nm ³)	13.8

El tratamiento de la biomasa (pirólisis y molienda) no está incluido en el modelo de Aspen Plus. Sus consumos de energía y costes asociados se calculan de forma externa, dado que no afecta a ningún otro elemento del sistema. Por lo tanto, el carbón vegetal y el gas de síntesis se introducen simplemente como input al modelo. Las emisiones de CO₂ asociadas a este proceso se considera de 0.0155 kg_{CO2}/MJ [52], y su consumo energético se estima típicamente en literatura como el 6-15% del PCS de la biomasa [53]. Con el fin de que la penalización energética obtenida corresponda al peor escenario posible, en este trabajo se considera el valor menos optimista del 15%.

El alto horno se modela de acuerdo al trabajo de Bailera et al. [50]. El gas de alto horno (BFG) recirculado se inyecta a través de la parte superior (Figura 4). Se quema en condiciones de oxicomustión antes de reintroducirlo en el horno para incrementar la temperatura, por lo que se obtiene una corriente casi pura de CO₂. Como ya se ha mencionado, al inyectarlo en la zona de preparación este gas no actúa de agente reductor, por lo que la presencia de CO₂ no es un problema.

3.3 Análisis económico

Se ha considerado un horizonte temporal de 20 años y un interés anual del 4% para el análisis económico. Las correlaciones y los parámetros usados se pueden ver en la Tabla 7. El coste de capital inicial (CAPEX) se compone en ambos casos del coste de la metanación, el coste de la electrólisis y el coste de adaptar el alto horno para la oxicomustión (50% de los 250 M€ necesarios para renovar un alto horno), así como otros costes directos e indirectos. La planta de CaL y la de tratamiento de biomasa también se incluyen, en función de qué escenario se esté analizando. El coste operacional (OPEX) se compone de la renovación del catalizador (15% anual), el agua consumida (1.47 €/t), la electricidad comprada (60.3 €/MWh), la operación y el mantenimiento (3% del CAPEX total), así como de la renovación de la caliza (10 €/t), o el coste de tratamiento de la biomasa (352 €/t) en función del caso. Los ingresos proceden de la venta del exceso del O₂ producido en el electrolizador (80 €/t) y de los excedentes de gases combustibles (19.60 €/MWh), del ahorro en tasas de emisión de CO₂ (84 €/t_{CO2}) y del ahorro de carbón (149.3 €/t). Aunque la siderurgia opera bajo producción continua, se consideran también paradas de servicio y mantenimiento, suponiendo 8000 h de producción anuales.

Tabla 7 - Correlaciones para el cálculo de los costes y los ingresos.

	Ecuación de costes (M€) or (M€/y)	Parámetros α , β , γ	Ref.
CAPEX			
Retrofit de oxy-BF	$0.5 * \alpha$	Coste renovación BF [M€]	[2]
<i>Calcium Looping</i>			
Calcinador	$0.193 * \alpha^{0.65}$	Potencia térmica [MW _t]	[54]
Carbonatador	$0.217 * \alpha + 3.83$	Poder calorífico inferior [MW _t]	[54]
Planta de pirólisis			
Horno rotatorio	$1.88 * (\alpha/1400)^{0.65}$	Consumo de biomasa [kg/h]	[55]
Secadero	$2.015 * (\alpha/1400)^{0.65}$	Consumo de biomasa [kg/h]	[55]
Briquetizadora	$0.06 * (\alpha/1400)^{0.65}$	Consumo de biomasa [kg/h]	[55]
Intercambiadores	$(9016.3 + 721.3 * \alpha^{0.8}) * 10^{-6}$	Área [m ²]	[56]
Electrólisis	$400 * 10^{-6} * \alpha$	Potencia [kW]	[57]
Metanación			
Compresores	$0.267 * (\alpha/445)^{0.67}$	Potencia [kW]	[58]
Reactores	$300 * 10^{-6} * \alpha$	Potencia GNS [kW _{GNS}]	[59]
Catalizador	$0.1875 * \alpha$	Volumen de catalizador [m ³]	[58]
Otros costes directos			
Instalación	$39% * \alpha$	Costes totales de equipamiento [€]	[60]
Instrumentación	$26% * \alpha$	Costes totales de equipamiento [€]	[60]
y control			
Tuberías	$31% * \alpha$	Costes totales de equipamiento [€]	[60]
Electricidad	$10% * \alpha$	Costes totales de equipamiento [€]	[60]
Edificación	$29% * \alpha$	Costes totales de equipamiento [€]	[60]
Costes indirectos			
Ingenierías	$32% * \alpha$	Costes totales de equipamiento [€]	[60]
Costes legales	$4% * \alpha$	Costes totales de equipamiento [€]	[60]
Costes de construcción	$34% * \alpha$	Costes totales de equipamiento [€]	[60]
Contingencias	$37% * \alpha$	Costes totales de equipamiento [€]	[60]
OPEX			
Renovación caliza	$10^{-5} * \alpha$	Renovación caliza [t/año]	[61]
Biomasa	$2.82 * 10^{-3} * \alpha$	Consumo de carbón vegetal [kg/h]	[62]
Renovación catalizador	$15% * \alpha$	Coste inicial catalizador [M€]	[63]
Electricidad	$6.03 * 10^{-5} * \alpha$	Consumo electricidad [MWh/año]	[64]
Agua	$1.47 * 10^{-6} * \alpha$	Consumo agua [m ³ /año]	[65]
O&M	$3% * \alpha$	CAPEX total	[49]
INGRESOS			
Oxígeno	$80 * 10^{-6} * \alpha$	O ₂ generado [to ₂ /y]	[66]
Gases quemados	$(15 + \alpha * \beta / 13) * \gamma * 10^{-6}$	α = Precio GN [€/MWh]; β = PCI gases sobrantes [kWh/kg]; γ = Gases sobrantes generados [MWh/año]	-
Carbón evitado	$1.49 * 10^{-4} * \alpha$	Carbón evitado [t _{carbón} /año]	[67]
Derechos CO ₂	$84 * 10^{-6} * \alpha$	CO ₂ emitido [t _{CO2} /año]	[68]

3.4 Key Performance Indicators

Con el fin de evaluar y comparar desde un punto de vista técnico y económico ambas integraciones, se han definido y calculado 17 KPIs. En la Tabla 8 se describe cada uno, se indican las unidades en las que se calculan y se indica cómo se calculan.

Tabla 8 - Resumen de KPIs. C1: caso 1. C2: caso 2.

KPI	Descripción	Unidades	Calculado como
1	Consumo específico de energía primaria	MJ/t _{arr}	C1: Aspen Plus C2: Ec. (6)
2	GNS producido en la metanación	kg _{GNS} /t _{arr}	C1: $\dot{m}_{GNS,BF} + \dot{m}_{GNS,CaL}$ C2: $\dot{m}_{GNS,BF}$
3	Consumo de coque en el alto horno	kg _{coque} /t _{arr}	$\dot{m}_{coque,BF} + \dot{m}_{coque,sinter}$
4	Consumo de carbon en la planta	kg _{carbón} /t _{arr}	Carbón requerido para cubrir las necesidades de coque
5	Biochar inyectado en alto horno	kg/t _{arr}	C1: No aplica C2: Aspen Plus
6	Emisiones brutas de CO ₂ de la planta	kg _{CO2} /t _{arr}	Suma del CO ₂ de todos los gases de combustión
7	Emisiones netas de CO ₂ de la planta	kg _{CO2} /t _{arr}	C1: Igual que KPI 6 C2: Ec. (7)
8	Contenido energético de los gases vendidos	MJ/t _{arr}	$\dot{m}_{vend} * PCI_{vend}$
9	Consumo energético del electrolizador	MWh/t _{arr}	42.3* \dot{m}_{H2}
10	Consumo eléctrico neto de la planta	MWh/t _{arr}	C1: $E_{PEM} + E_{equipos}$ C2: $E_{PEM} + E_{ASU} + E_{equipos}$
11	Balance neto de oxígeno en la planta	kg _{O2} /t _{arr}	C1: $\dot{m}_{O2,PEM} - \dot{m}_{O2,BF} - \dot{m}_{O2,CaL}$ C2: $\dot{m}_{O2,PEM} - \dot{m}_{O2,BF} - \dot{m}_{O2,BFG}$
12	Penalización energética de la integración	MJ/kg _{CO2}	Ec. (8)
13	CAPEX	M€	C1: $C_{PEM} + C_{met} + C_{CaL} + C_{directo} + C_{indirecto}$ C2: $C_{PEM} + C_{met} + C_{bio} + C_{directo} + C_{indirecto}$
14	Ingresos anuales	M€/y	C1: $I_{CO2} + I_{O2} + I_{carbón} + I_{vend}$ C2: $I_{CO2} + I_{carbón} + I_{vend}$
15	OPEX	M€/y	C1: $O_{Elec} + O_{O\&M} + O_{cat} + O_{agua} + O_{CaCO3}$ C2: $O_{Elec} + O_{O\&M} + O_{cat} + O_{agua} + O_{bio}$
16	Coste de reducción de CO ₂	€/t _{CO2}	Ec. (9)
17	Coste específico de implementación	€/t _{arr}	Ec. (10)

Los KPIs 1-12 se refieren a la operación del sistema. KPI 1 es la energía primaria específica requerida por unidad de arrabio producida (MJ/t_{arr}) en forma de energía térmica para el sistema responsable de reducir las emisiones de CO_2 en cada caso. En el Caso 1 corresponde a la energía térmica consumida por el calcinador en la planta de captura, que se calcula en el modelo de Aspen Plus. Aunque el Caso 2 estrictamente no incluye un sistema de captura, la reducción en emisiones se consigue mediante el uso de biomasa neutra en carbono (se considera biomasa local, con un coste de transporte comparativamente bajo). Por lo tanto, se calcula como el consumo de energía térmica en la planta de pirólisis, según la Ec. (6).

$$\text{KPI } 1_{\text{Caso2}} = \dot{m}_B \cdot (15\% \text{ PCS}_B) \quad (6)$$

Donde \dot{m}_B es la biomasa consumida (kg/t_{arr}), y PCS_B es el poder calorífico superior de la biomasa (MJ/kg). El criterio para el dimensionamiento de ambos sistemas (CaL y pirólisis) es que la temperatura adiabática de llama en el alto horno no baje de 2000°C por motivos técnicos [69]. Este límite técnico determina cuánto combustible auxiliar se puede inyectar a través de las toberas, lo cual a su vez determina la cantidad de GNS y la biomasa a ser introducida. Esto se relaciona directamente con las necesidades de CO_2 del metanador, y por lo tanto, también con el sistema de captura y del electrolizador.

El KPI 2 representa la cantidad de GNS producido en el metanador. El KPI 3 representa el consumo de coque del alto horno, y el KPI 4 el consumo total de carbón de la planta, teniendo en cuenta etapas previas como el sinterizado o el horno de coque. El KPI 5, exclusivo del Caso 2, es la cantidad necesaria de carbón vegetal a inyectar en el horno. Los KPIs 6 y 7 son las emisiones brutas y netas de CO_2 a la atmósfera en el proceso completo de la siderurgia, respectivamente. Para el Caso 1, son coincidentes. Para el Caso 2, la única diferencia entre emisiones brutas y netas es que en las netas se descuentan las emisiones asociadas al carbono considerado en la biomasa, al ser considerada neutra en emisiones. Este carbono es el correspondiente al gas de síntesis y al biochar (ecuación (7)).

$$\text{KPI } 7 = \text{KPI } 6 - \left(\sum_{i=\text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4} n_{\text{SYN},i} + \sum_{i=\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6} 2 n_{\text{SYN},i} + n_C \right) M_{\text{CO}_2} \quad (7)$$

Donde $n_{\text{syn},i}$ es el flujo molar de los diferentes compuestos presentes en el gas de síntesis ($\text{kmol}/t_{\text{arr}}$), n_C el flujo molar del carbón sólido ($\text{kmol}/t_{\text{arr}}$), y M_{CO_2} la masa molecular del CO_2 (kg/kmol).

El excedente de gases de proceso no necesarios para la producción de electricidad se vende. Su energía, calculada en base a su PCI, se incluye en el KPI 8. El consumo del electrolizador corresponde al KPI 9. El KPI 10 computa toda la electricidad consumida en la planta. El KPI 11 son las necesidades de oxígeno de la planta. En el caso de que el O_2 producido en el electrolizador sea suficiente para cubrir las necesidades de O_2 de la planta, se obtendrá un exceso de O_2 ($\text{KPI } 11 > 0$). Si no es así ($\text{KPI } 11 < 0$), lo que falte deberá ser producido por una unidad de separación de aire (*air separation unit*, ASU), resultando en un defecto neto de O_2 . La penalización energética se define como la energía primaria neta consumida en la industria por kg de CO_2 evitado en cada escenario (Ec. (8)).

$$E_{\text{penalty}} = (\Delta E_{\text{cons}} - \Delta E_{\text{carbón}} * \eta_{\text{elec}} - \Delta E_{\text{gases}} * \eta_{\text{elec}} + \Delta E_{\text{bio}} * \eta_{\text{elec}}) / \Delta \dot{m}_{\text{CO}_2} \text{ [MJ/kgCO}_2\text{]} \quad (8)$$

Donde ΔE_{cons} es la electricidad adicional consumida en la industria respecto al caso de referencia (MJ/t_{arr}), $\Delta E_{\text{carbón}}$ es la energía del carbón no consumido (MJ/t_{arr}), ΔE_{gases} es la energía de los gases sobrantes vendidos a industrias cercanas en base a su PCI (KPI 8). ΔE_{bio} es el consumo específico de energía primaria de la pirólisis, que es 0 en el Caso 1. Las necesidades energéticas del CaL se suplen mediante gas natural sintético, el cual se ha producido con electricidad extra en el electrolizador, por lo que su consumo extra ya está incluido en el primer sumando. η_{elec} es el factor de conversión de carbón a electricidad (0.33) y $\Delta \dot{m}_{\text{CO}_2}$ es el CO₂ evitado (kgCO₂/t_{arr}).

El análisis económico está resumido en los KPIs 13-17. El KPI 13 es el CAPEX, el KPI 14 los ingresos anuales y el KPI 15 el OPEX. Los KPIs 16 (coste de reducción de CO₂) y 17 (coste específico de implementación) se calculan con las Ecs. (9) y (10).

$$\text{KPI 16 [€/tCO}_2\text{]} = 10^6 * \frac{\left(\frac{\text{KPI 13}}{n} - \text{KPI 14} + \text{KPI 15}\right)}{\Delta \dot{m}_{\text{CO}_2}} \quad (9)$$

$$\text{KPI 17 [€/t}_{\text{arr}}\text{]} = 10^6 * \frac{\left(\frac{\text{KPI 13}}{n} - \text{KPI 14} + \text{KPI 15}\right)}{\Delta \dot{m}_{\text{HM}}} \quad (10)$$

Donde n representa el periodo de amortización del préstamo (en este caso, 20 años), $\Delta \dot{m}_{\text{CO}_2}$ el CO₂ evitado anualmente (tCO₂/y) y $\Delta \dot{m}_{\text{HM}}$ la producción anual de arrabio (t_{arr}/y).

4. Modelado de la planta de *Calcium Looping*

Una de las principales aportaciones de este trabajo es el modelado de la planta de *Calcium Looping*, por lo que se describe en detalle en este capítulo. En la sección 4.1 se describe la cinética, en la sección 4.2 el modelado en Aspen Plus, y en la sección 4.3 el ajuste del modelo.

4.1 Cinética

Con el propósito de desarrollar un modelo realista, se ha considerado la cinética de la calcinación (Ec. (11)) y de la carbonatación (Ec. (12)). Se ha seguido la metodología de Myöhänen [70], considerando la base molar que necesita Aspen Plus. Ambas reacciones se consideran de primer orden. El reactante para la calcinación es CaCO_3 , mientras que el de la carbonatación es CaO .

$$r'''_{\text{calc}} = k_{\text{calc}} \cdot \varepsilon_{\text{CaCO}_3} \cdot \rho_{\text{CaCO}_3} / M_{\text{CaCO}_3} \quad (11)$$

$$r'''_{\text{carb}} = k_{\text{carb}} \cdot \varepsilon_{\text{CaO}} \cdot \rho_{\text{CaO}} / M_{\text{CaO}} \quad (12)$$

Las constantes de velocidad están definidas como sigue (Ecs. (13-15)):

$$k_{\text{calc}} = 1.22 \cdot a_{\text{calc}} \cdot \exp\left(\frac{-4026}{T}\right) \cdot (P_{\text{eq}} - P_{\text{CO}_2}) \cdot A_{m0, \text{CaCO}_3} \cdot M_{\text{CaCO}_3} \quad (13)$$

$$k_{\text{carb}} = 0.0169 \cdot a_{\text{carb}} \cdot \exp\left(\frac{-3488}{T}\right) \cdot (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{eq}}) \cdot A_{m0, \text{CaO}} \cdot M_{\text{CaO}} \quad (14)$$

$$P_{\text{eq}} = 4.137 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-20474}{T}\right) \quad (15)$$

A_{m0, CaCO_3} y $A_{m0, \text{CaO}}$ son las superficies activas específicas para el CaCO_3 y el CaO , que se han fijado a $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ y $20000 \text{ m}^2/\text{kg}$, respectivamente [70]. Los parámetros a_{calc} y a_{carb} son factores correctores que se ajustarán a partir de los datos bibliográficos. Teniendo todo eso en cuenta, se obtienen las siguientes constantes de velocidad en base molar (Ecs. (16) y (17)).

$$r'''_{\text{calc}} = 1.22 \cdot a_{\text{calc}} \cdot \exp\left(\frac{-4026}{T}\right) \cdot (P_{\text{eq}} - P_{\text{CO}_2}) \cdot A_{m0, \text{CaCO}_3} \cdot \varepsilon_{\text{CaCO}_3} \cdot \rho_{\text{CaCO}_3} \quad (16)$$

$$r'''_{\text{carb}} = 0.0169 \cdot a_{\text{carb}} \cdot \exp\left(\frac{-3488}{T}\right) \cdot (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{eq}}) \cdot A_{m0, \text{CaO}} \cdot \varepsilon_{\text{CaO}} \cdot \rho_{\text{CaO}} \quad (17)$$

4.2 Modelo de captura CaL

El modelo en Aspen Plus del sistema CaL se muestra en la Figura 6. El calcinador ha sido modelado como un lecho circulante con mezcla, en el que O_2 y GNS entran desde el fondo, fluidizando las partículas. El CO_2 también se recircula para simular condiciones de combustión en aire (21% O_2 y 79% CO_2) en la entrada [30]. La corriente de combustible se precalienta con ayuda del CO_2 caliente que sale del calcinador. Este CO_2 se sigue tratando, siendo filtrado y condensado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [71]. El gas limpio que abandona el carbonatador se usa para precalentar el gas de combustión a limpiar, y después atraviesa un filtro para retener partículas. La caliza de reposición (98%wt CaCO_3 [29]) se introduce a través del carbonatador. Las eficiencias de los ciclones se consideran del 99.99%.

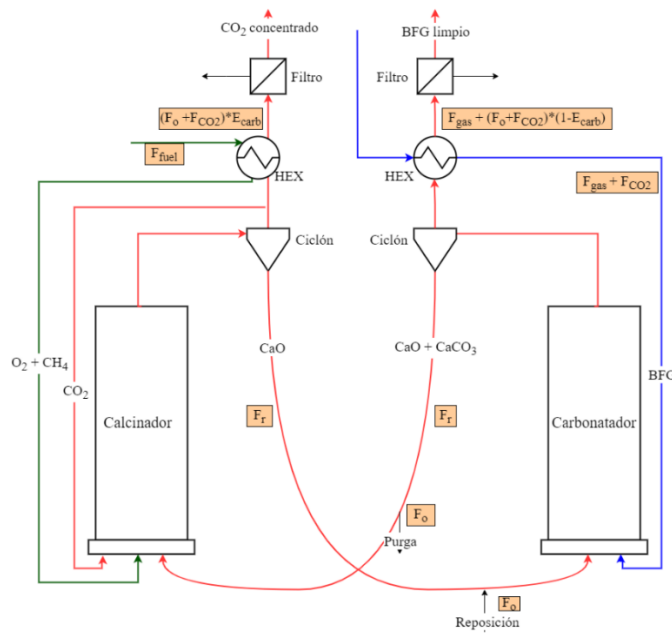


Figura 6 - Modelo general de Aspen Plus

Los datos de entrada principales al sistema se encuentran en la Tabla 9. El tiempo de residencia del carbonatador se deja como una variable dependiente, para obtener un 90% de eficiencia de captura de CO₂ [71] a la salida del reactor. Por contra, el tiempo de residencia del calcinador se fija a 5 s, lo que es un valor común y conservador para un reactor de lecho circulante, y suficiente para un 100% de conversión [13], [20]. Se puede ver una representación visual de los ratios F_R/F_{CO_2} (ratio molar entre la recirculación de sólidos y el CO₂ en el gas a limpiar) y de F_o/F_R (ratio molar entre reposición y sólidos recirculados) en las etiquetas marrones de la Figura 6.

Tabla 9 - Datos de entrada del modelo de CaL.

Variable	Valor	Unidades	Referencia
Eficiencia captura CO ₂	0.9	-	[71]
Presión de salida CO ₂	130	bar	[72]
Eficiencia ciclón	0.999	-	[30]
Temperatura condensador	25	°C	-
CO ₂ en entrada calcinador	21	%	[30]
F_R/F_{CO_2}	5		[73]
F_o/F_R	0.005		[73]
<i>Calcinador</i>			
Temperatura	900	°C, uniforme	Tabla 2
Caída de presión	0.15	bar	[74]
Pérdidas térmicas	10	%	[32]
Residencia	5	s	Tabla 2
<i>Carbonatador</i>			
Temperatura	650	°C, uniforme	Tabla 2
Caída de presión	0.15	bar	[75]
Pérdidas térmicas	10	%	[32]

Los ratios F_r/F_{CO_2} (ratio molar entre sólidos recirculados y CO_2 introducido) y (F_o/F_r) (ratio molar entre reposición y sólidos recirculados) se ajustan a partir del trabajo de Abanades et al. [73], en el que la utilización de esos ratios lleva a una captura del 90%. La configuración de Abanades no corresponde con la usada en este trabajo, por lo que es necesario modificar sus ratios. El proceso está detallado en el Anexo A.

En la bibliografía no se han encontrado datos experimentales sobre la distribución de temperaturas dentro de calcinador y carbonatador. Un gradiente de temperaturas importante en el interior tendría efectos en la cinética de la reacción, afectando al modelado. Ylätalo et al. [76] realizaron una simulación CFD 3D de un calcinador. En sus resultados obtienen un perfil de temperaturas casi isotermo, con una variación en el interior entre 900 y 940 °C. Debido al poco efecto que esta variación tiene sobre la cinética, se asume un reactor isotermo a 900 °C. En la bibliografía no se han encontrado datos sobre el gradiente de temperaturas en el reactor de carbonatación, pero se pueden suponer variaciones similares, debido a la naturaleza similar de ambos reactores. Por lo tanto, en este trabajo se ha asumido que ambos reactores son isotermos.

El calcinador y el carbonatador modelados se muestran en la Figura 7. Tal y como se ha mencionado con anterioridad, se han simulado como reactores de lecho circulante con mezcla. El GNS se quema en la parte inferior del reactor, mezclándose con el CO_2 recirculado y la corriente de sólidos. El reactor de calcinación se ha modelado como un reactor único de mezcla perfecta, dado que la calcinación es casi instantánea. Finalmente, la caída de presión que ocurre en el reactor se simula como una estrangulación. La combustión de GNS se considera estequiométrica y completa. Su calor cubre los procesos endotérmicos que ocurren en el interior, es decir, el calentamiento de los sólidos a la entrada y la reacción de calcinación. Se consideran pérdidas de un 10% [23].

En lo que respecta al carbonatador, el BFG y los sólidos entran por abajo, mezclándose antes de entrar al carbonatador. Se asume que la corriente de sólidos calientes precalienta parcialmente la corriente de BFG.

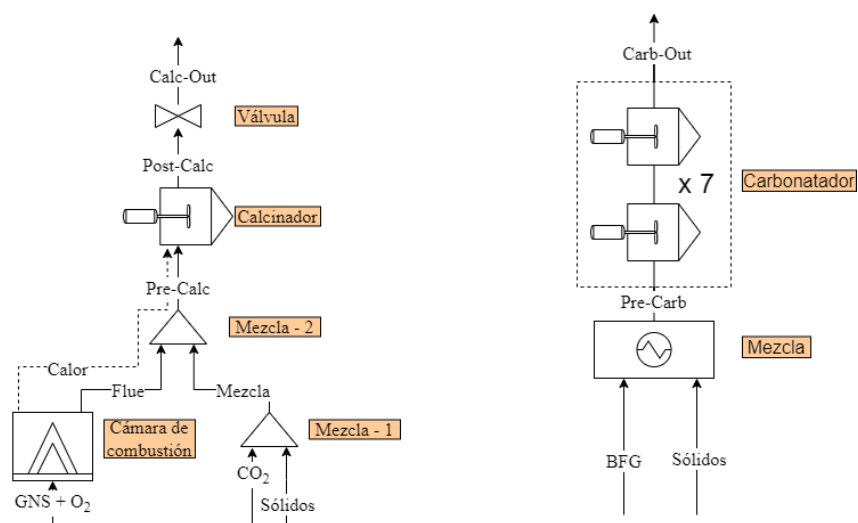


Figura 7 - Modelos en Aspen Plus. Izq.: Calcinador; Dcha.: Carbonatador

El reactor se divide en varios reactores de mezcla perfecta para llevar registro de la carbonatación del solvente a lo largo del reactor [77], [78]. Para determinar cuántos reactores deberían incluirse, se ha realizado un análisis de sensibilidad (Figura 8). Se han llevado a cabo simulaciones con diferentes tiempos de residencia y número de reactores. El tiempo de residencia se ha variado de 3 a 12 segundos, los cuales son valores esperados en un reactor CFB [79], y el número de reactores entre 2 y 7. El objetivo de este análisis es hallar cuántos reactores son necesarios para que la adición de uno más no tenga un efecto significativo en los resultados. Para seleccionar el número de reactores adecuado, se ha considerado el criterio de que la variación de la eficiencia sea inferior al 1% con respecto a tomar un reactor menos (Ec. (18)). Cuando se usan 7 reactores, se observa una variación de menos del 1% en la eficiencia de captura respecto a la obtenida para 6 reactores, independientemente del tiempo de residencia considerado, concluyendo que 7 reactores es el número adecuado.

$$\text{Variación (\%)}_{n \text{ reactores}} = 100 * (E_{\text{CO}_2, n \text{ reactores}} - E_{\text{CO}_2, n-1 \text{ reactores}}) / E_{\text{CO}_2, n \text{ reactores}} \quad (18)$$

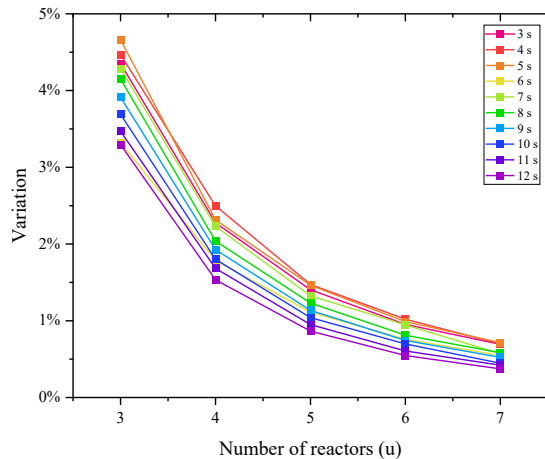


Figura 8 - Análisis de sensibilidad respecto al número de reactores

Las necesidades de refrigeración se computan como la suma del calor liberado por cada reactor. Se tienen en cuenta pérdidas del 10% [23]. La modelación de 7 reactores permite un acercamiento más gradual a la caída de presión en el sistema, que se reparte por igual en cada reactor [61].

4.3. Ajuste del modelo

A la hora de presentar las ecuaciones de cinética de calcinación y carbonatación, se supusieron ciertos valores, tales como la densidad, la superficie activa específica, o incluso las constantes de la reacción, las cuáles no son genéricas, sino que se han obtenido de un experimento concreto [70]. Por esos motivos, se incluyeron los coeficientes a_{calc} y a_{carb} en las Ecs. (16)-(17), ajustándolos para minimizar las discrepancias. Dado que la reacción de calcinación se puede considerar instantánea, los esfuerzos se centran en el ajuste del coeficiente a_{carb} usando datos experimentales de 3 campañas (C1, C2, C3) de la planta piloto de Darmstadt [14]. Estas campañas se describen en la Tabla 10.

Tabla 10 - Descripción de las campañas consideradas [14].

Campaña	Características	Eficiencia obtenida
C1	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Flujo volumétrico de 1300 Nm³/h ✓ 12% vol CO₂ ✓ Recirculación de sólidos de 3000 kg/h ✓ Velocidad del gas 8 m/s (residencia de 1,46 s) 	0.7
C2	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Flujo volumétrico de 160 kgCO₂/h ✓ 12% vol CO₂ ✓ Recirculación de sólidos de 2000 kg/h ✓ Velocidad del gas 4 m/s (residencia de 2,92 s) 	0.825
C3	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Mismo flujo gaseoso que C2 ✓ Recirculación de sólidos de 2800 kg/h ✓ 10% de inertes en los sólidos 	0.85

Las condiciones de estos experimentos se han replicado en Aspen Plus para ajustar el coeficiente a_{carb} , comparando la eficiencia de captura del carbonatador simulado con los valores experimentales. La variación de la eficiencia obtenida en función del coeficiente a_{carb} se muestra en la Figura 9. Las líneas horizontales representan las eficiencias experimentales de las distintas campañas.

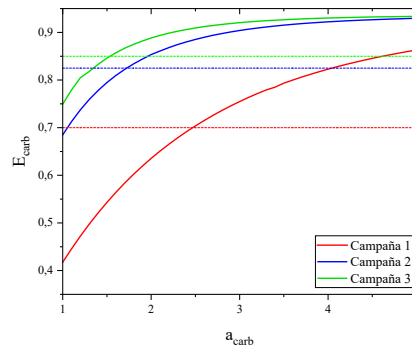


Figura 9 - Eficiencias de captura.

El error medio geométrico (EMG) respecto a los datos experimentales se muestra en la Figura 10. Los mejores resultados se obtienen con a_{carb} igual a 2.4, con un error medio del 4.86%.

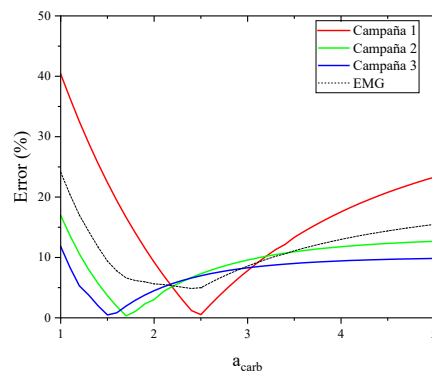


Figura 10 - Errores relativos

5. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de las simulaciones de los dos modelos desarrollados en Aspen Plus. En la sección 5.1 se presentan y comparan los parámetros técnicos, tales como el consumo de combustible, las emisiones de CO₂ o la penalización energética. En la sección 5.2 se muestran los resultados económicos.

5.1. Análisis técnico

Los KPIs varían notablemente entre los dos conceptos analizados, como se puede ver en la Tabla 11. En lo que respecta al KPI 1, la energía térmica requerida por masa de arrabio producido es menor para la pirólisis (-33%) que para el calcinador. La cantidad de GNS a ser producido (KPI 2) es también un 52% menor en el caso de la biomasa (220 kg/t_{arr} vs. 144.7 kg/t_{arr}), dado que este caso considera la inyección de biomasa en el alto horno como fuel auxiliar, reduciendo las necesidades de GNS. Además, el calcinador en el Caso 1 funciona con GNS, incrementando la producción requerida.

Los KPIs 3 a 5 se calculan automáticamente en Aspen Plus, de acuerdo con la metodología de la línea de operación extendida [45]. La utilización de agentes reductores auxiliares, como por ejemplo el GNS o el carbón vegetal, permiten reducir el consumo de coque (KPI 3) a 278.5 o 223.2 kg/t_{arr}, respectivamente. En ninguno de los modelos se utiliza carbón pulverizado, por lo que el consumo de carbón proviene íntegramente de dos fuentes: (i) es el combustible usado para el sinterizado y (ii) es la materia prima para la producción del coque. Por lo tanto, el consumo de carbón está directamente relacionado con el consumo de coque, permitiendo una reducción mayor en el Caso 2 (KPI 4). Se obtienen reducciones del 33% y del 44% con respecto al Caso 0 (668 kg/t_{arr}), respectivamente. El KPI 5 sólo está definido para el Caso 2. De acuerdo con la selectividad a sólidos de la biomasa utilizada (Tabla 5), se han de tratar 532 kg/t_{arr} de biomasa para producir el carbón vegetal suficiente.

Tabla 11 - Comparación de KPIs (el mejor caso resaltado en negrita).

KPI	Relacionado:	Descripción	Unidades	Caso 1	Caso 2
1	Operación	Aporte térmico	MJ/t _{arr}	1735	1308
2	Operación	GNS producido	kg _{GNS} /t _{arr}	220.0	144.4
3	Operación	Consumo de coque	kg _{coque} /t _{arr}	278.5	223.3
4	Operación	Carbón total consumido	kg _{carbón} /t _{arr}	446.6	373.0
5	Operación	Carbón vegetal inyectado	kg/t _{arr}	-	129.3
6	Operación	Emisiones brutas de CO ₂	kg _{CO2} /t _{arr}	1259	1971
7	Operación	Emisiones netas de CO ₂	kg _{CO2} /t _{arr}	1259	1138
8	Operación	Gases sobrantes	MJ/t _{arr}	7371	2180
9	Operación	Consumo electrolizador	MWh/t _{arr}	4.549	1.421
10	Operación	Consumo eléctrico neto	MWh/t _{arr}	4.67	1.47
11	Operación	Exceso O ₂	kg _{O2} /t _{arr}	132	-331
12	Operación	Penalización energética	MJ/kg _{CO2}	19.59	2.31
13	Económico	CAPEX	M€	2833	1520
14	Económico	Ingresos	€/y	328.2	316.3
15	Económico	OPEX	€/y	811.8	390.3
16	Económico	Coste reducción CO ₂	€/t _{CO2}	356.9	72.75
17	Económico	Coste implementación	€/t _{arr}	244.2	58.59

Para analizar correctamente los KPIs 6 y 7, se presentan dos diagramas Sankey (Figura 11), uno para cada caso. Representan el flujo de carbono entre las diferentes etapas de la siderurgia. Para establecer un marco común sobre el que comparar las distintas corrientes, el flujo de carbono se mide en $\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{arr}}$, considerando que todo el carbono presente en la corriente se transformará eventualmente en CO_2 , de acuerdo con la Ec. (19).

$$\text{F. C.} \left[\frac{\text{kg}_{\text{CO}_2}}{\text{t}_{\text{arr}}} \right] = \left(\sum_{i=\text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4} n_i + \sum_{i=\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6} 2 n_i + n_C \right) M_{\text{CO}_2} \quad (19)$$

La diferente naturaleza de las corrientes está representada con el color que se usa. Los colores grises representan sólidos. El carbón, el coque, y el carbono disuelto en el metal están ordenados de gris más oscuro a gris más claro. El BFG, el COG, y el BOFG se representan en azul, amarillo, y verde claro, respectivamente. La fracción de BFG que va a la etapa de captura en el Caso 1 se representa en granate, y la corriente de CO_2 capturado es naranja. La corriente de GNS producido en el metanador es violeta. Las emisiones de CO_2 a la atmósfera están marcadas en rojo. El fuel externo es azul, y las corrientes de sólidos del CaL (reposición y purga) se muestran en rosa. Para acabar, las emisiones equivalentes de CO_2 abatidas por la pirolisis se muestran en verde oscuro.

Los diagramas Sankey ilustran la diferencia más importante entre ambos casos: la naturaleza del bucle de CO_2 . En el Caso 1, el carbono se recicla principalmente por la metanación. Parte del CO_2 contenido en el BFG se captura por el CaL, se reconvierte a metano y se vuelve a utilizar, cerrando el bucle. En el Caso 2 el CO_2 se recicla naturalmente por el crecimiento de la biomasa (nodo “Regeneración” en la Figura 11). El bucle ayuda a ilustrar la diferencia entre emisiones netas y brutas de CO_2 . Aunque las emisiones brutas (KPI 6) son mayores ($1971 \text{ kg}/\text{t}_{\text{arr}}$) en el Caso 2, una gran parte de las mismas corresponde al carbono introducido por la biomasa. Estas emisiones han sido previamente capturadas de la atmósfera. Cuando se piroliza biomasa sostenible y se usa para el proceso, se cierra el bucle. Las únicas emisiones asociadas al proceso de pirolisis son las responsables de las necesidades térmicas del proceso, considerado como no renovable en el peor caso. Teniendo todo esto en cuenta, las emisiones netas (KPI 7) son menores en el Caso 2. Comparado con el Caso 0 ($1943 \text{ kg}/\text{t}_{\text{arr}}$), la integración con biomasa obtiene una reducción de $805.4 \text{ kg}/\text{t}_{\text{MC}}$, lo que es un 17% más que en el Caso 1.

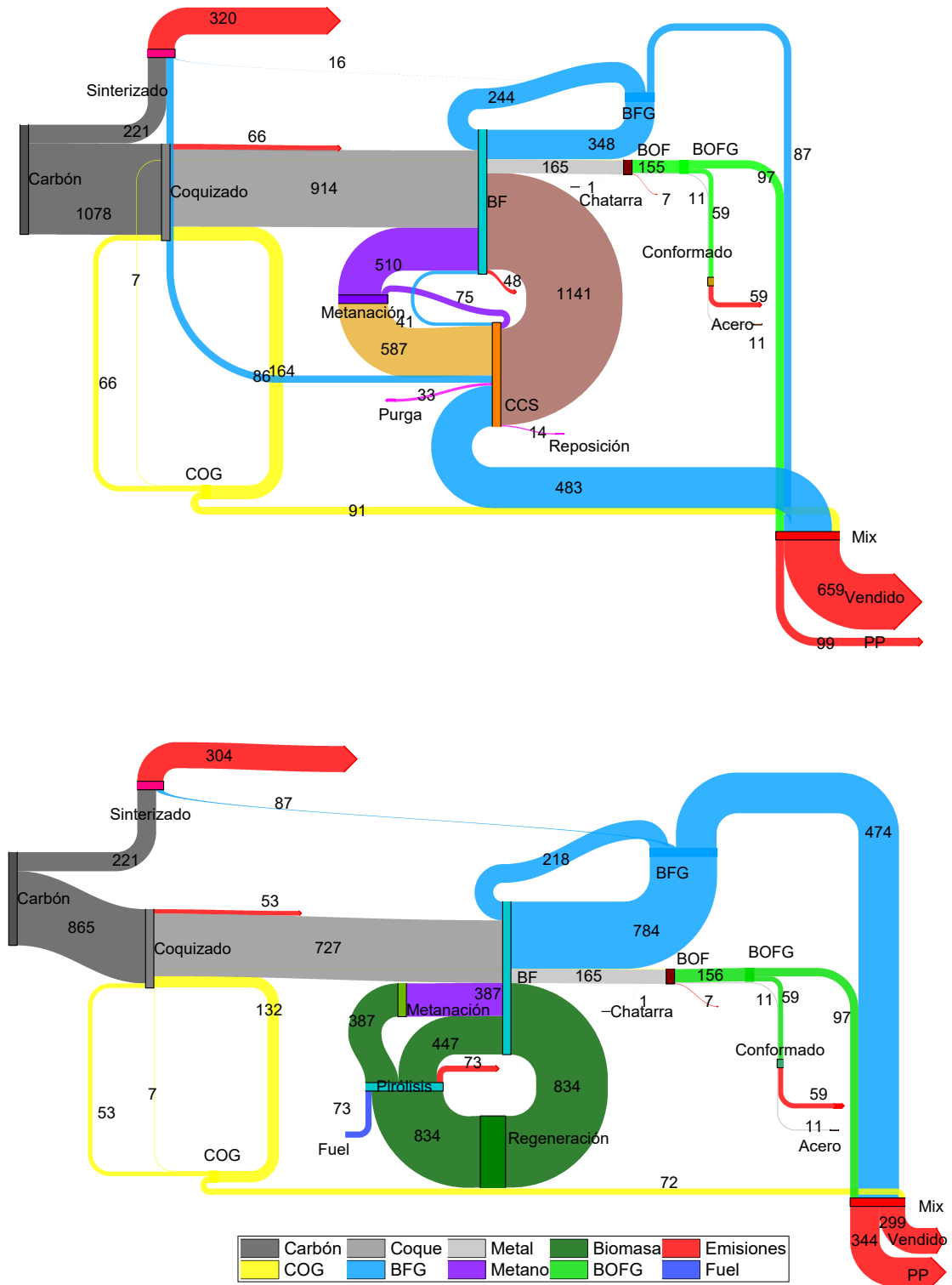


Figura 11 - Diagramas Sankey de emisiones equivalentes de CO₂ (Arriba: CaL; abajo: biomasa)

El excedente de gases de proceso (KPI 8) es mayor en el Caso 1 (7371 vs 4872 MJ/t_{arr}). Esto es resultado de la integración del calor del carbonatador en la planta de potencia. Los gases requeridos para operar los 100 MW_e se reducen a la mitad (reduciendo además las emisiones), por lo que una mayor parte de ellos se puede vender. En ambos casos, los gases sobrantes son mucho mayores que en el Caso 0 (2400 kg/t_{arr}), triplicándose aproximadamente en el Caso 1 y duplicándose en el 2.

El consumo eléctrico crece principalmente por el electrolizador, seguido de la ASU. El electrolizador del Caso 2 es 3.2 veces más pequeño (KPI 9) que en el Caso 1. Las necesidades de metanación de la integración con biomasa son menores, lo que resulta en una menor cantidad de H₂ entrando al metanador. Además, parte de este H₂ ya se introduce con la corriente de syngas, no siendo necesario producirlo. El uso de la ASU depende de los requerimientos de oxígeno de la integración (KPI 11). Este es el único aspecto en el que el Caso 1 es superior al Caso 2. No se produce suficiente O₂ en el electrolizador en el Caso 2 para cubrir las necesidades de la siderurgia (principalmente, las inyecciones en el BOF y en el BF). Como resultado, se debe producir O₂ en la ASU para cubrir la demanda. Aunque las ASUs ya están instaladas en las siderurgias, se sigue necesitando un consumo extra de electricidad. No obstante, este extra sigue siendo 10 veces menor que el consumo del electrolizador en el Caso 2, no teniendo un efecto significativo en el consumo eléctrico neto (KPI 10), el cual es claramente menor en el Caso 2. Finalmente, se calcula la penalización energética (KPI 12). Un menor consumo de electricidad y de carbón, así como unas menores emisiones, reducen la penalización energética para el Caso 2 a 2.31 MJ/kgCO₂, 8.5 veces menor que para el Caso 1.

5.2. Análisis económico

El desglose de CAPEX, OPEX e ingresos de cada caso se recoge en la Tabla 12. Ambos casos cuentan con un consumo de capital específico, asociado a cada caso. En el Caso 1, hay que construir la planta de CaL, mientras que en el Caso 2 es necesario introducir la planta de biomasa. Sus costos son relativamente comparables, y no son la razón de la gran diferencia en el CAPEX. Esta diferencia se debe al coste del electrolizador, que es mucho mayor en el Caso 1 (516M€ vs. 182 M€).

Tabla 12 - Desglose económico

	Caso 1	Caso 2
CAPEX	2833 M€	1515 M€
Retrofit alto horno	125 M€	125 M€
Planta de pirólisis	-	91 M€
<i>Calcium Looping</i>	47 M€	-
Electrolizador	586 M€	182 M€
Metanador	68 M€	43 M€
Otros costes directos	1123 M€	600 M€
Costes indirectos	884 M€	473 M€
OPEX	811.83 M€/año	390.31 M€/año
Tratamiento biomasa	-	116.46 M€/año
Renovación caliza	0.84 M€/año	-
Renovación catalizador	0.73 M€/año	0.38 M€/año
Electricidad	721.54 M€/año	226.86 M€/año
Agua	3.73 M€/año	1.16 M€/año
O&M	84.99 M€/año	45.45 M€/año
INGRESOS	328.2 M€/año	316.32 M€/año
Oxígeno	27.14 M€/año	0 M€/año
Gases vendidos	69.28 M€/año	30.38 M€/año
Carbón evitado	84.63 M€/año	112.75 M€/año
Ahorro tasas CO ₂	147.15 M€/año	173.19 M€/año

El coste de la electricidad, tres veces mayor en el Caso 1, es responsable de un OPEX (KPI 15) mucho peor flujos de caja en el Caso 1. La electricidad es el mayor contribuidor a los costes. Esto es especialmente cierto en el Caso 1, en el que la electricidad es responsable del 88% del OPEX asociado. El coste está más distribuido en el Caso 2 (Figura 12), en el que la electricidad es responsable del 58% de los costes, mientras que la biomasa y su tratamiento (transporte, tratamiento, etc.) representa el 30%.

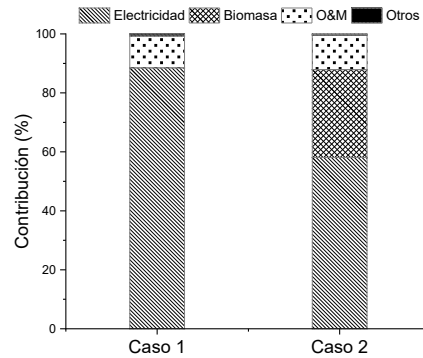


Figura 12 - Distribución de OPEX

Los ingresos (KPI 15) son similares en ambos casos. El Caso 2 se beneficia de unos ingresos mayores asociados con una mayor cantidad de CO₂ abatido, además de tener un consumo menor de carbón, pero el Caso 1 cuenta con mayores ingresos debidos a la venta del O₂ sobrante. La diferencia en los ingresos asociada a la venta del excedente de gases es insignificante. El coste de reducción de CO₂ (KPI 16) y el coste específico de implementación (KPI 17) son 72.6 €/tCO₂ y 58.5 €/tarr para el Caso 2 4.9 y 4.2 veces menores que en el Caso 1.

Se ha concluido que el Caso 2 es la mejor opción. Sin embargo, sigue sin ser rentable con el escenario económico actual. Se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad, en el que se estudia el efecto en el plazo de recuperación de variar el coste de la electricidad y las tasas de las emisiones de CO₂ (Figura 13). Para la electricidad, se ha considerado un rango de 0 a 100 €/MWh, lo que engloba el precio actual para el consumo eléctrico industrial. De forma similar, el precio de los derechos de emisión de CO₂ se ha variado entre 0 y 600 €/tCO₂, cubriendo escenarios sin tasa, con la tasa actual, y con un máximo de 600 €/tCO₂. Strefler et al. [80] sugieren que las tasas de emisión seguirán subiendo en los próximos años, alcanzando 128 €/tCO₂ para el 2050 y entre 384 y 907 €/tCO₂ para el 2100. Teniendo en cuenta el precio actual de las emisiones de CO₂ (84 €/tCO₂ [68]) y la expansión de las energías renovables, se puede considerar un escenario de rentabilidad a medio plazo.

En el Caso 1, para conseguir un retorno de inversión positivo a 20 años se necesitarían 72 €/tCO₂ si la electricidad fuera subsidiada completamente. Considerando el precio de la electricidad de este análisis (60.3 €/MWh), se requieren 480 €/tCO₂. Asumiendo que se obtiene electricidad renovable a partir de energía solar fotovoltaica (51€/MWh) o energía eólica (35 €/MWh) [81], se necesita un precio de 408 €/tCO₂ o de 312 €/tCO₂, respectivamente.

Asumiendo electricidad subsidiada, el Caso 2 sería rentable para coste cero en derechos de emisión de CO₂. Si la electricidad se obtiene al precio actual, una tasa de 192 €/tCO₂ sería suficiente para alcanzar la rentabilidad. Si se considera energía solar fotovoltaica o eólica, se requerirían 168 €/tCO₂ y 120 €/tCO₂. Teniendo en cuenta que los precios de emisión han subido de 24,5 €/tCO₂ en 2019 a 83 €/tCO₂ en 2023, incluso alcanzando en Marzo del 2023 un precio de 105 €/tCO₂ [82], estos valores podrían alcanzarse a medio plazo.

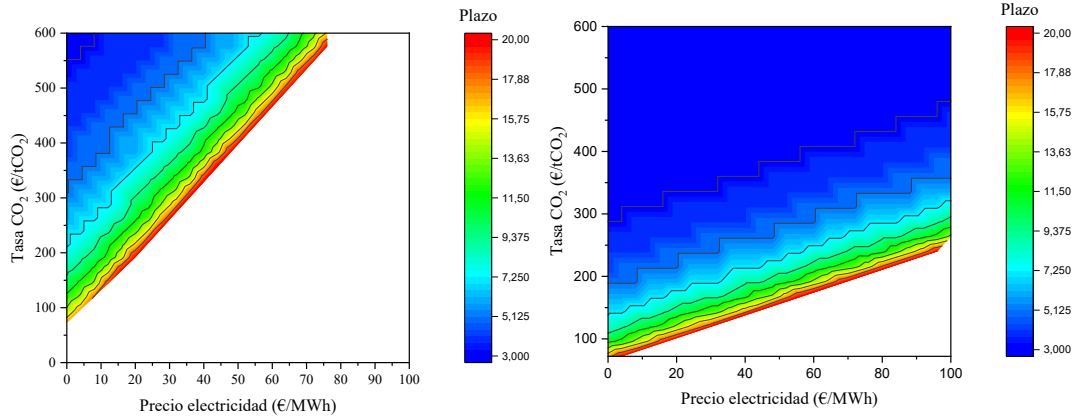


Figura 13 - Análisis de sensibilidad del plazo de recuperación variando el precio de la electricidad y el CO₂ (Izquierda: CaL; Derecha: Biomasa)

Se demuestra así que la posibilidad de obtener rentabilidad en el caso de biomasa es plausible. Con el objetivo de profundizar en esta posibilidad, se ha llevado a cabo un segundo análisis de sensibilidad para este caso, en el que se varía el tamaño de la siderúrgica de 100 t_{arr}/h a 600 t_{arr}/h. El efecto en el coste de reducción de CO₂ se muestra en la Figura 14. Se observa un coste asintótico decreciente, tal y como se esperaba por efecto de la economía de escala (para una planta pequeña, el CAPEX tiene un peso relativamente mayor, que disminuye según el tamaño aumenta). Puesto que la mayor parte de las ecuaciones de coste utilizadas a lo largo de este TFM son lineales, el efecto de la economía de escala disminuye al no estar contemplado en esas ecuaciones, y es principalmente producido por el coste de adaptación del horno, que se considera constante, y por el coste de la planta de tratamiento de biomasa, cuya ecuación sí contempla la economía de escala. Se espera que en un caso real los costes específicos decrezcan según la escala aumenta, amplificando la economía de escala. Suponiendo algunas de las siderúrgicas más grandes del planeta, capaces de producir hasta 600 t_{arr}/h [83], [84], se obtienen costes de reducción de 62 €/tCO₂ y de implementación de 50 €/t_{arr} con los precios de la electricidad y de emisiones actuales (60.3 €/MWh y 84 €/tCO₂). Si existiera una planta infinitamente grande, estos costes disminuirían a 43 €/tCO₂ y 35 €/t_{arr}, respectivamente.

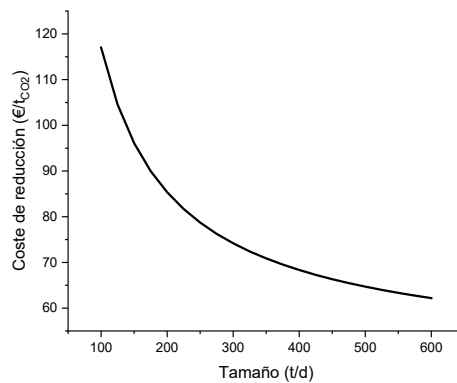


Figura 14 - Análisis de sensibilidad del coste de reducción variando el tamaño de planta para el caso de biomasa

6. Conclusiones y trabajo futuro

6.1. Conclusiones

En este TFM se han comparado desde un punto de vista tecno-económico dos posibilidades de integración de tecnologías de descarbonización en la industria siderúrgica, incorporando *power-to-gas*, *top gas recycling* y oxidación. También se han comparado con una siderurgia convencional, en la que no se incluyen tecnologías de descarbonización.

La primera integración incluye una etapa de captura de carbono basada en *Calcium Looping*, lo cual presenta varias ventajas respecto al método tradicional de captura de aminas, tales como la disponibilidad y el bajo precio del solvente. Esta planta se ha ajustado con datos experimentales y de simulación, incluyendo la cinética para las reacciones de calcinación y carbonatación. El CO₂ capturado se ha utilizado como fuente para la planta de metanación, la cual produce el gas natural sintético a ser inyectado como agente reductor en el alto horno.

La segunda integración está basada en la pirólisis de biomasa. De la pirólisis se obtiene carbón vegetal y gas de síntesis. El primero se pulveriza y se inyecta en el alto horno, reemplazando a parte del coque. El segundo se utiliza como fuente de carbono para la metanación, prescindiendo de la etapa de captura de carbono. Dado que el gas de alto horno se inyecta en la zona de preparación (zona superior), no juega ningún papel en la reducción de los óxidos de hierro, por lo que es técnicamente viable reciclarlo sin tener que capturar la mayor parte del CO₂ que contiene.

Se han definido y evaluado un total de 17 KPIs. Ambos casos presentan avances relevantes comparados con la planta convencional, con reducciones en las emisiones de CO₂, de coque, y de consumo de carbón. Cuando se comparan ambos entre sí, la integración con biomasa se muestra mejores resultados para casi todos los KPIs. Es importante tener en cuenta que estas conclusiones serían las mismas independientemente del método de captura de CO₂ utilizado (CaL, aminas, o cualquier otro). Por lo tanto, no se pueden establecer conclusiones sobre si el CaL es superior o inferior a otras tecnologías de captura de carbono con los resultados aquí mostrados.

El proceso de pirólisis requiere menos energía térmica que la calcinación en la planta CaL. El tamaño del electrolizador también se reduce más de 3 veces, lo que tiene un efecto proporcional en el consumo eléctrico. Las dos razones principales son: (i) menor demanda de GNS y (ii) menor demanda de H₂ porque en parte lo proporciona el gas de síntesis. La principal desventaja de la integración con biomasa es que hay un déficit de O₂, siendo el electrolizador incapaz de producir el suficiente y requiriendo un consumo adicional de la ASU. Sin embargo, los costes eléctricos de la ASU son 10 veces menores que los del electrolizador.

El consumo de coque también se reduce más, ya que parte del mismo se sustituye por el carbón vegetal. En ninguno de los dos casos se utiliza carbón pulverizado, por lo que todo el consumo de carbón está relacionado de forma directa con las necesidades de las plantas de sinterizado y coquizado. Por lo tanto, dado que la producción de la planta de coquizado es menor en el caso de biomasa, también se reduce el consumo de carbón (se

evitan 295 kg/t_{arr} con respecto al Caso 0, un 33% más que en el Caso 1). Las emisiones netas de CO₂ también son más bajas gracias a la naturaleza neutra en carbono de la biomasa, obteniendo reducciones de 805 kg_{CO2}/t_{arr}. Debido a todas las razones mencionadas, la penalización energética se reduce a 2.31 MJ/kg_{CO2}, más de 8 veces menos que en el caso de CaL.

Los mejores resultados técnicos conllevan mejores resultados económicos, reduciendo el OPEX (del que el electrolizador es el principal responsable) e incrementando los ingresos (principalmente por las mayores reducciones de emisiones). El CAPEX también se reduce a la mitad, debido principalmente al electrolizador más pequeño (el coste de la planta de captura es comparable al coste de la planta de tratamiento de la biomasa). Como resultado, los costes de reducción de CO₂ y de implementación se reducen 5 y 4 veces respectivamente, en el caso de biomasa con respecto al de CaL. Considerando algunas de las siderurgias más grande, capaces de producir hasta 600 t_{arr}/h se puede obtener un coste de reducción de 62 €/t_{CO2} y uno de implementación de 50 €/t_{arr}.

Aun así, ninguna de las integraciones es rentable con los precios actuales. Si la electricidad se compra a 60.3 €/MWh, se requeriría una tasa máxima de derechos de emisión de 480 €/t_{CO2} para obtener rentabilidad en el caso de la planta CaL. En lo que respecta a la planta de biomasa, serían necesarios unas tasas máximas de 192 €/t_{CO2}, y si la electricidad fuera obtenida a partir de energía solar (51 €/MWh) o eólica (35€/MWh), se necesitarían costes de emisión por debajo de 168 €/t_{CO2} o de 120 €/t_{CO2}, respectivamente. Atendiendo al precio actual (84 €/t_{CO2}), que probablemente va a crecer en el futuro, y a la expansión y la mejora constante de las tecnologías renovables, que presumiblemente reducirán el precio de la electricidad, es plausible que la integración con biomasa sea rentable a medio plazo.

En resumen, el enfoque con biomasa, que involucra pirólisis y producción de gas natural sintético, presenta resultados prometedores. Muestra menores requerimientos energéticos, menores emisiones de CO₂, y mejores perspectivas económicas con menores costes de capital y operacionales en comparación con la captura con CaL. A pesar de los desafíos económicos actuales, el potencial para alcanzar la rentabilidad a medio plazo gracias al desarrollo de las energías renovables posiciona a la integración de biomasa como una solución prometedora y sostenible para una siderurgia con conciencia medioambiental.

6.2. Trabajo futuro

Para el futuro queda pendiente, a corto plazo, tener en cuenta el efecto del azufre contenido en el carbón. Si bien la mayor parte del mismo se va con la escoria, una parte se va con los gases en forma de COS y H₂S, teniendo el efecto de desactivar el catalizador usado en la metanación. Es necesario hacer una revisión bibliográfica, ya en marcha, de los compuestos sulfurados en el BFG y de los sistemas de limpieza más apropiados para la industria siderúrgica, para desarrollar en Aspen Plus un modelo de limpieza y tener en cuenta el efecto del azufre. También, queda pendiente realizar un análisis de ciclo de vida, huella hídrica, así como realizar un diagnóstico termoeconómico de los casos,. Finalmente, existe incertidumbre sobre la disponibilidad del recurso biomásico. Queda también por investigar posibles fuentes sostenibles de biomasa para poder alimentar a los altos hornos.

Anexo A. Adaptación de los ratios CaL

Como se ha mencionado en el trabajo, los ratios F_o/F_R y F_{CO_2}/F_R se han obtenido del trabajo de Abanades et al. [73]. No obstante, la configuración de Calcium Looping utilizada en este trabajo es distinta a la suya, por lo que es necesario adaptar esos ratios a esta configuración, basada en la planta de Darmstadt [14]. Mientras que en su caso la reposición se introduce en el calcinador, aquí se introduce en el carbonatador (Figura 15). Esto hace que el cálculo de la distribución de la edad de las partículas del sorbente sea diferente y, por tanto, el cálculo de la eficiencia de captura también lo sea.

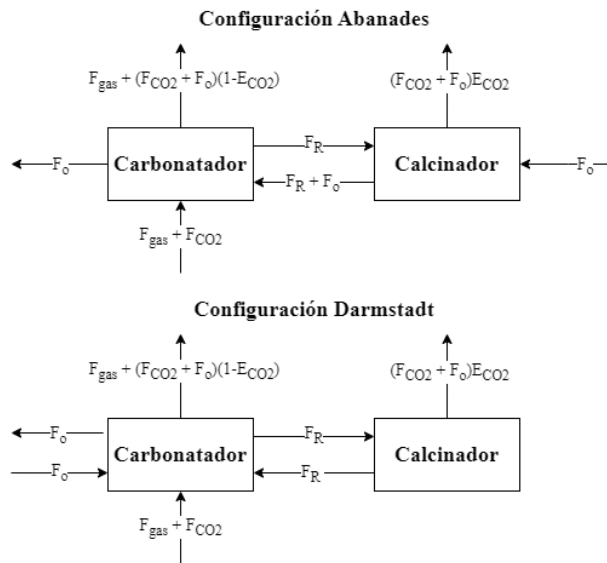


Figura 15 - Ambas configuraciones de CaL

La conversión máxima en la carbonatación es: (ec. (20)):

$$x_{c,n} = f^{n+1} + b \quad (20)$$

Donde N es el número de ciclos que ha sufrido la partícula. Esto es común a ambos modelos, ya que no depende de la configuración, es un comportamiento intrínseco del sorbente. Según el ajuste de Abanades, basado en otros experimentos, $f = 0,782$ y $b = 0,174$.

Seguidamente, se define la eficiencia de captura de CO_2 . Esta eficiencia es el ratio entre el CO_2 capturado y el CO_2 entrante, según la ecuación (21).

$$E_{CO_2} = \frac{CO_2 \text{ capturado}}{CO_2 \text{ entrante}} \quad (21)$$

El CO_2 entrante es común en ambos casos. Corresponde al CO_2 que entra con el gas (F_{CO_2}), así como a la caliza que entra como reposición (F_o), ya que al calcinarse va a liberar CO_2 , que también es necesario capturar. El CO_2 capturado se puede expresar como los moles de CaO que entran al carbonatador multiplicados por la conversión media. Aquí hay una diferencia entre ambos modelos. Mientras en Abanades el flujo de CaO que entra es $F_o + F_R$, en esta configuración sólo entra F_R , ya que F_o sigue estando en forma de caliza. Las ecuaciones resultantes son las ecuaciones (22) y (23).

$$E_{CO_2} = \frac{(F_0 + F_R) x_C}{F_{CO_2} + F_0} \quad (22)$$

$$E_{CO_2} = \frac{(F_R) x_C}{F_{CO_2} + F_0} \quad (23)$$

Es necesario a continuación definir las partículas r_N que entran al carbonatador en la corriente de sólidos en un ciclo N. Para Abanades, esto es:

$$r_1 = \frac{F_0}{F_0 + F_R} \quad (24)$$

$$r_2 = \frac{r_1 F_0}{F_0 + F_R} \quad (25)$$

$$r_N = \frac{F_0 F_R^{N-1}}{(F_0 + F_R)^N} \quad (26)$$

Esto se puede ver más fácil numéricamente (Figura 16). Suponiendo $F_0 = 1$ y $F_R = 9$ (Tabla 13):

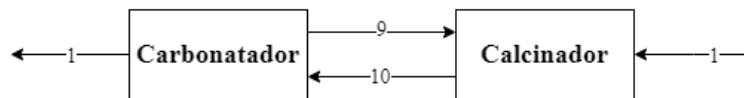


Figura 16 - Ejemplo. Configuración Abanades

Tabla 13 - Cómputo de repeticiones a lo largo de los ciclos (Abanades)

Ciclo	Nuevas	Veces repetido		
		1 vez	2 veces	3 veces
1	1	9		
2	1	0,9	8,1	
3	1	0,9	0,81	7,29

Es una serie convergente, con $r_1 = \frac{1}{10} = 0,1$, $r_2 = \frac{0,9}{10} = 0,09$ y $r_3 = \frac{0,81}{10} = 0,081$.

En el caso de Darmstadt, cambia (Figura 17). En el primer ciclo, la caliza no reacciona. Además, esta vez el denominador será F_R , no $F_R + F_0$. Repitiendo las cuentas (Tabla 14):

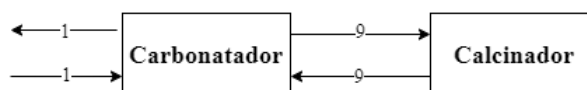


Figura 17 - Ejemplo. Configuración Darmstadt

Tabla 14 - Cómputo de repeticiones a lo largo de los ciclos (Darmstadt)

Ciclo	Nuevas	Veces repetido		
		1 vez	2 veces	3 veces
1	1	9		
2	1	0,9	8,1	
3	1	0,9	0,81	7,29
4	1	0,9	0,81	0,729

r_1 es 0, al no haber circulado esas partículas por el carbonatador, y ser caliza, no óxido de calcio. $r_2 = \frac{0,9}{9} = 0,1$; $r_3 = \frac{0,81}{9} = 0,09$ y $r_4 = \frac{0,729}{9} = 0,081$. Se puede ver que la sucesión es la misma que antes, pero retrasada un término de la misma (ec. (27)):

$$r_N = \frac{F_0 F_R^{N-2}}{(F_0 + F_R)^{N-1}} \quad (27)$$

Seguidamente, se va a obtener la expresión que se ha utilizado en el artículo de Abanades para explicar el proceso. Luego, se volverá a plantear para la segunda configuración.

La conversión media se define con Abanades como:

$$x_C = \sum_{k=1}^{inf} r_k x_{C,k} \quad (28)$$

Sustituyendo (20) y (27) en (28) se obtiene la ecuación (29):

$$x_C = \sum_{k=1}^{inf} \frac{F_0 F_R^{N-1}}{(F_0 + F_R)^k} (f^{k+1} + b) \quad (29)$$

Esta serie infinita se puede operar, convirtiéndola en dos series (ec. (30)):

$$x_C = \frac{F_0}{F_R} \left(\sum_{k=1}^{inf} \frac{F_R^k}{(F_0 + F_R)^k} * f^k * f + \sum_{k=1}^{inf} \frac{F_R^k}{(F_0 + F_R)^k} * b \right) \quad (30)$$

Para resolver esta expresión, se sabe que el límite de una serie geométrica convergente es (ec. (31)):

$$\sum_{k=0}^{inf} s^k = \frac{1}{1-s} \quad (31)$$

Es importante tener en cuenta que, mientras (28) empieza en $k = 1$, (31) empieza en $k = 0$. Es necesario descontar $k = 0$. En este caso, s_0 es 1. Operando, se obtiene la conversión media (ec. (32)):

$$x_c = \frac{f^2 F_0}{F_0 + F_R(1-f)} + b \quad (32)$$

Y finalmente, la eficiencia de captura (ec. (33)):

$$E_{CO2} = \frac{1 + \frac{F_0}{F_R}}{\frac{F_0}{F_R} + \frac{F_{CO2}}{F_R}} \left(\frac{f \frac{F_0}{F_R}}{\frac{F_0}{F_R} + 1 - f} + b \right) \quad (33)$$

Repetiendo el procedimiento en el caso de Darmstadt, la conversión media se define como (ec. (34)):

$$x_c = \frac{F_0(F_R + F_0)}{F_R^2} \left(\sum_{k=2}^{inf} \frac{F_R^k}{(F_R + F_0)^k} f^k f + \sum_{k=2}^{inf} \frac{F_R^k}{(F_R + F_0)^k} b \right) \quad (34)$$

Esta vez, las series infinitas empiezan desde $k = 2$, por lo que es necesario descontar también $k = 1$. Aparecerán dos sumandos más en la expresión final. Operando la serie (ec. (35)):

$$x_c = \frac{F_0(F_R + F_0)}{F_R^2} \left(\frac{f^2 F_R}{F_R(1-f) + F_0} + b \frac{F_R}{F_0} - \frac{F_R(b + f^2)}{F_R + F_0} \right) \quad (35)$$

Y finalmente, la eficiencia de captura (ec. 36)):

$$E_{CO2} = \frac{1 + \frac{F_0}{F_R}}{\frac{F_{CO2}}{F_R} + \frac{F_0}{F_R}} \left(\frac{f^2 \frac{F_0}{F_R}}{\frac{F_0}{F_R} + 1 - f} + b - \frac{\frac{F_0}{F_R}}{1 + \frac{F_0}{F_R}} (b + f^2) \right) \quad (36)$$

En la Figura 18 se muestran ambas capturas. En el caso de Darmstadt, la captura es menor, ya que la caliza que está entrando requiere de un ciclo para convertirse en óxido de calcio y ser reactiva. En ese caso, el ratio F_R/F_{CO2} no llega en ningún caso a una captura de 0,5. No obstante, cuenta con ventajas en lo que respecta a eficiencia térmica, como se comenta en el trabajo.

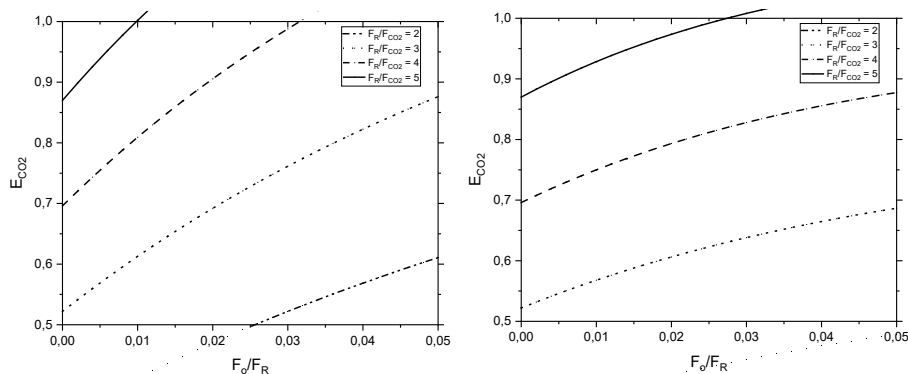


Figura 18 - Eficiencia de captura en función de ratios F_0/F_R y F_R/F_{CO2}

Anexo B. Nomenclatura

Abreviaturas

<i>Arr</i>	Arrabio
<i>ASU</i>	<i>Air separation unit</i> (Unidad separadora de aire)
<i>BF</i>	<i>Blast Furnace</i> (Alto horno)
<i>BOF</i>	<i>Basic Oxygen Furnace</i> (Horno de oxígeno básico)
<i>BOFG</i>	<i>Basic Oxygen Furnace Gas</i>
<i>BFB</i>	<i>Bubbling Fluidized Bed</i> (Lecho burbujeante)
<i>BFG</i>	<i>Blast Furnace Gas</i>
<i>CaL</i>	<i>Calcium Looping</i>
<i>CAPEX</i>	<i>Capital EXPenditure</i> (Costes de capital)
<i>CFB</i>	<i>Circulating Fluidized Bed</i> (Lecho circulante)
<i>CFD</i>	<i>Computer Fluid Dynamics</i>
<i>COG</i>	<i>Coke Oven Gas</i>
<i>DRI</i>	<i>Direct Reduced Iron</i> (Hierro directamente reducido)
<i>EAF</i>	<i>Electric Arc Furnace</i> (Horno de arco eléctrico)
<i>EMG</i>	Error Medio Geométrico
<i>GNS</i>	Gas Natural Sintético
<i>KPI</i>	<i>Key Parameter Indicator</i>
<i>OPEX</i>	<i>OPERational EXPenditure</i> (Costes operacionales)
<i>PCI</i>	Poder calorífico inferior
<i>PCS</i>	Poder calorífico superior
<i>PEM</i>	<i>Proton Exchange Membrane</i>
<i>PtG</i>	<i>Power to gas</i>
<i>TFB</i>	<i>Turbulent Fluidized Bed</i> (Lecho turbulento)
<i>TGR</i>	<i>Top Gas Recycling</i>

Alfabeto latino

A_{m0}	Área de reacción específica	m^2/kg
a	Parámetro	-
C_{bio}	CAPEX (planta de tratamiento de biomasa)	M€
C_{CaL}	CAPEX (planta de <i>Calcium Looping</i>)	M€
$C_{directo}$	CAPEX (otros costes directos)	M€
C_{met}	CAPEX (metanador)	M€
$C_{indirecto}$	CAPEX (costes indirectos)	M€
C_{Elec}	CAPEX (electrolizador)	M€
E_{ASU}	Electricidad consumida en la ASU	MWh/t _{arr}
E_{CO2}	Eficiencia de captura de CO ₂	-
$E_{equipos}$	Electricidad consumida por equipos auxiliares	MWh/t _{arr}
$E_{penalty}$	Penalización energética	MJ/kgCO ₂
E_{PEM}	Electricidad consumida por electrolizador	MWh/t _{arr}
$\Delta E_{carbón}$	Carbón vitado	MJ/t _{arr}
ΔE_{cons}	Consumo eléctrico en exceso	MJ/t _{arr}
ΔE_{gases}	Consumo de gases de proceso en exceso	MJ/t _{arr}
$\Delta E_{thermal}$	Energía primaria consumida en exceso	MJ/t _{arr}
H_r	Entalpía de reacción	kJ/mol
$I_{carbón}$	Ingresos (carbon evitado)	M€/año
I_{CO2}	Ingresos (CO ₂ evitado)	M€/año
I_{O2}	Ingresos (O ₂ vendido)	M€/año

I_{vend}	Ingresos (gases de proceso vendidos)	M€/año
k	Constante de reacción	l/s
M	Peso molecular	kg/mol
\dot{m}_{arr}	Producción de arrabio	t _{arr} /año
$\dot{m}_{coque,BF}$	Coque consumido por BF	kg _{coque} /t _{arr}
$\dot{m}_{coque,sinter}$	Coque consumido por sinterizado	kg _{coque} /t _{arr}
\dot{m}_{CO_2}	CO ₂ evitado	kg _{CO2} /t _{arr}
$\dot{m}_{GNS,BF}$	GNS consumido por BF	kg _{GNS} /t _{arr}
$\dot{m}_{GNS,CaL}$	GNS consumido por <i>Calcium Looping</i>	kg _{GNS} /t _{arr}
\dot{m}_{H_2}	H ₂ producido por electrolizador	kg _{H2} /t _{arr}
$\dot{m}_{O_2,BF}$	O ₂ consumido por BF	kg _{O2} /t _{arr}
$\dot{m}_{O_2,BFG}$	O ₂ consumido por combustión de BFG	kg _{O2} /t _{arr}
$\dot{m}_{O_2,PEM}$	O ₂ producido por electrolizador	kg _{O2} /t _{arr}
\dot{m}_{vend}	Gases vendidos	kg/t _{arr}
n	Periodo de amortización	año
n_i	Flujo molar	kmol/t _{arr}
O_{bio}	OPEX (biomasa)	M€/año
O_{CaCO_3}	OPEX (caliza)	M€/año
O_{cat}	OPEX (catalizador)	M€/año
O_{Elec}	OPEX (electricidad)	M€/año
$O_{O\&M}$	OPEX (operación y mantenimiento)	M€/año
O_{water}	OPEX (agua)	M€/año
P	Presión	atm
r'''	Velocidad de reacción	mol/m ³ *s
T	Temperatura	K

Alfabeto griego

α	Parámetro	-
β	Parámetro	-
γ	Parámetro	-
ε	Fracción volumétrica	-
η_{elec}	Factor de conversión energética de calor a electricidad	-
ρ	Densidad	kg/m ³

Referencias

- [1] European Commission 2022. <https://energy.ec.europa.eu/indexes>. (Accessed Jan 2024).
- [2] IEA, Iron and Steel Technology Roadmap, 2020.
- [3] Midrex technologies. The Midrex (R) Process. 2024. <https://www.midrex.com/technology/midrex-process/> (Accessed Jan 2024).
- [4] Scheele. Decarbonization of ironmaking, in MM Steel Club, (2021). Director of global commercialization, Linde..
- [5] J. Perpiñán, B. Peña, M. Bailera, V. Eveloy, P. Kannan, A. Raj, P. Lisbona, L.M. Romeo, Integration of carbon capture technologies in blast furnace based steel making: A comprehensive and systematic review, *Fuel* 336 (2023) 127074. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127074>.
- [6] J. Perpiñán, M. Bailera, B. Peña, L.M. Romeo, V. Eveloy, High oxygen and SNG injection in blast furnace ironmaking with Power to Gas integration and CO₂ recycling, *J Clean Prod* 405 (2023) 137001. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137001>.
- [7] D.S.H.W.G. K.A. Babich, *Ironmaking*, 2008.
- [8] M. Bailera, P. Lisbona, B. Peña, L.M. Romeo, A review on CO₂ mitigation in the Iron and Steel industry through Power to X processes, *Journal of CO₂ Utilization* 46 (2021) 101456. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101456>.
- [9] J. Perpiñán, M. Bailera, L.M. Romeo, B. Peña, V. Eveloy, CO₂ recycling in the iron and steel industry via power-to-gas and oxy-fuel combustion, *Energies (Basel)* 14 (2021) 7090. <https://doi.org/10.3390/en14217090>.
- [10] M. Bailera, T. Nakagaki, R. Kataoka, Revisiting the Rist diagram for predicting operating conditions in blast furnaces with multiple injections, *Open Research Europe* (2021). <https://doi.org/10.12688/openreseurope.14275.1>.
- [11] Heidelberg Materials. <https://www.brevikccs.com/en> (Accessed Jun 2024).
- [12] M.R. Rahimpour, M. Farsi, M.A. Makarem, *Advances in carbon capture*.
- [13] A. Sánchez-Biezma, J. Paniagua, L. Diaz, M. Lorenzo, J. Alvarez, D. Martínez, B. Arias, M.E. Diego, J.C. Abanades, Testing postcombustion CO₂ capture with CaO in a 1.7 MW_t pilot facility, in: *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2013: pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.078>.
- [14] J. Ströhle, M. Junk, J. Kremer, A. Galloy, B. Epple, Carbonate looping experiments in a 1 MW_{th} pilot plant and model validation, *Fuel* 127 (2014) 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.043>.
- [15] M.H. Chang, C.M. Huang, W.H. Liu, W.C. Chen, J.Y. Cheng, W. Chen, T.W. Wen, S. Ouyang, C.H. Shen, H.W. Hsu, Design and experimental investigation of calcium Looping process for 3-kW_{th} and 1.9-MW_{th} facilities, *Chem Eng Technol* 36 (2013) 1525–1532. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300081>.
- [16] H. Dieter, A.R. Bidwe, G. Varela-Duelli, A. Charitos, C. Hawthorne, G. Scheffknecht, Development of the calcium looping CO₂ capture technology from lab to pilot scale at IFK, University of Stuttgart, *Fuel* 127 (2014) 23–37. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.063>.
- [17] A. Carlos Ortiz Domínguez, *The calcium-looping process for advancing in the development of both CO₂ capture and thermochemical energy storage systems*, 2018.

- [18] S. Pascual, L.M. Romeo, P. Lisbona, Optimized Ca-looping thermochemical energy storage under dynamic operation for concentrated solar power, *J Energy Storage* 68 (2023) 107587. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107587>.
- [19] C. Barón, J. Perpiñán, M. Bailera, B. Peña, Techno-economic assessment of glassmaking decarbonization through integration of calcium looping carbon capture and power-to-gas technologies, *Sustain Prod Consum* 41 (2023) 121–133. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2023.07.029>.
- [20] J. Kremer, A. Galloy, J. Ströhle, B. Epple, Continuous CO₂ capture in a 1-MW_{th} carbonate looping pilot plant, *Chem Eng Technol* 36 (2013) 1518–1524. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300084>.
- [21] N. Rodríguez, M. Alonso, J.C. Abanades, Experimental investigation of a circulating fluidized-bed reactor to capture CO₂ with CaO, *AIChE Journal* 57 (2011) 1356–1366. <https://doi.org/10.1002/aic.12337>.
- [22] A. Sánchez-Biezma, J.C. Ballesteros, L. Diaz, E. De Zárraga, F.J. Álvarez, J. López, B. Arias, G. Grasa, J.C. Abanades, Postcombustion CO₂ capture with CaO. Status of the technology and next steps towards large scale demonstration, in: *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2011: pp. 852–859. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.129>.
- [23] M. Junk, J. Kremer, J. Ströhle, N. Eimer, U. Priesmeier, C. Weingärtner, O. Stallmann, B. Epple, Design of a 20 MW_{th} carbonate looping pilot plant for CO₂-capture of coal fired power plants by means of limestone, in: *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2014: pp. 2178–2189. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.237>.
- [24] M. Reitza, M. Junka, J. Ströhle, B. Epple, Design and erection of a 300 kW_{th} indirectly heated carbonate looping test facility, in: *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2014: pp. 2170–2177. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.236>.
- [25] M. Junk, M. Reitz, J. Ströhle, B. Epple, Thermodynamic evaluation and cold flow model testing of an indirectly heated carbonate looping process, *Chem Eng Technol* 36 (2013) 1479–1487. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300019>.
- [26] W. Wang, S. Ramkumar, S. Li, D. Wong, M. Iyer, B.B. Sakadjian, R.M. Statnick, L.S. Fan, Subpilot demonstration of the carbonation-calcination reaction (CCR) process: High-temperature CO₂ and sulfur capture from coal-fired power plants, *Ind Eng Chem Res* 49 (2010) 5094–5101. <https://doi.org/10.1021/ie901509k>.
- [27] R.T. Symonds, D.Y. Lu, R.W. Hughes, E.J. Anthony, A. Macchi, CO₂ capture from simulated syngas via cyclic carbonation/calcination for a naturally occurring limestone: Pilot-plant testing, *Ind Eng Chem Res* 48 (2009) 8431–8440. <https://doi.org/10.1021/ie900645x>.
- [28] D.Y. Lu, R.W. Hughes, E.J. Anthony, Ca-based sorbent looping combustion for CO₂ capture in pilot-scale dual fluidized beds, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 1386–1395. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.06.011>.
- [29] M. Ramezani, P. Tremain, K. Shah, E. Doroodchi, B. Moghtaderi, Derivation of kinetics and design parameters for a carbonator reactor in a greenhouse calcium looping process, *Energy Technology* 5 (2017) 644–655. <https://doi.org/10.1002/ente.201600427>.
- [30] S. Haran, A.B. Rao, R. Banerjee, Techno-economic analysis of a 660 MW_e supercritical coal power plant in India retrofitted with calcium looping (CaL) based CO₂ capture system, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 112 (2021) 103522. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103522>.

- [31] C.K. Jayarathna, A. Mathisen, L.E. Øi, L.A. Tokheim, Aspen Plus® process simulation of calcium looping with different indirect calciner heat transfer concepts, in: *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2017: pp. 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1162>.
- [32] D. Hoeffberger, J. Karl, Self-fluidization in an indirectly heated calciner, *Chem Eng Technol* 36 (2013) 1533–1538. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300111>.
- [33] C. Zhang, Y. Li, Z. Chu, Y. Fang, Thermodynamic analysis of integrated sorption-enhanced staged-gasification of biomass and in-situ CO₂ utilization by methane reforming process based on calcium looping, *Energy Convers Manag* 278 (2023) 116710. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.116710>.
- [34] R. Zhai, C. Li, J. Qi, Y. Yang, Thermodynamic analysis of CO₂ capture by calcium looping process driven by coal and concentrated solar power, *Energy Convers Manag* 117 (2016) 251–263. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.022>.
- [35] J.C. Abanades, Calcium looping for CO₂ capture in combustion systems, in: *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification*, Elsevier Ltd., 2013: pp. 931–970. <https://doi.org/10.1533/9780857098801.4.931>.
- [36] M. Ramezani, K. Shah, E. Doroodchi, B. Moghtaderi, Application of a novel calcium looping process for production of heat and carbon dioxide enrichment of greenhouses, *Energy Convers Manag* 103 (2015) 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.06.044>.
- [37] C. Carbone, D. Ferrario, A. Lanzini, V. Verda, A. Agostini, S. Stendardo, Calcium looping in the steel industry: GHG emissions and energy demand, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 125 (2023) 103893. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2023.103893>.
- [38] Y. Liu, Y. Shen, Modelling and optimisation of biomass injection in ironmaking blast furnaces, *Prog Energy Combust Sci* 87 (2021) 100952. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100952>.
- [39] M.F. Henriques, F. Dantas, R. Schaeffer, Potential for reduction of CO₂ emissions and a low-carbon scenario for the Brazilian industrial sector, *Energy Policy* 38 (2010) 1946–1961. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2009.11.076>.
- [40] K. Takahashi, T. Nouchi, M. Sato, T. Ariyama, Perspective on progressive development of oxygen blast furnace for energy saving, *ISIJ International* 55 (2015) 1866–1875. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-196>.
- [41] M.A. Quader, S. Ahmed, R.A. Raja Ghazilla, S. Ahmed, M. Dahari, Evaluation of criteria for CO₂ capture and storage in the iron and steel industry using the 2-tuple DEMATEL technique, *J Clean Prod* 120 (2016) 207–220. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.056>.
- [42] M. Sato, K. Takahashi, T. Nouchi, T. Ariyama, Prediction of next-generation ironmaking process based on oxygen blast furnace suitable for CO₂ mitigation and energy flexibility, *ISIJ International* 55 (2015) 2105–2114. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-264>.
- [43] J. Perpiñán, M. Bailera, B. Peña, L.M. Romeo, V. Evely, Technical and economic assessment of iron and steelmaking decarbonisation via power to gas and amine scrubbing, *Energy* 276 (2023) 127616. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127616>.
- [44] J. Wu, R. Wang, G. Pu, H. Qi, Integrated assessment of exergy, energy and carbon dioxide emissions in an iron and steel industrial network, *Appl Energy* 183 (2016) 430–444. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.08.192>.

- [45] M. Bailera, T. Nakagaki, R. Kataoka, Extending the Operating Line Methodology to Consider Shaft and Preheating Injections in Blast Furnaces, *ISIJ International* 62 (2022) 2454–2465. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-111>.
- [46] LEECO Steel. <https://www.leecosteel.com/news/post/carbon-steel-categories/> (Accessed Apr 2024).
- [47] <https://nelhydrogen.com/> (accessed Mar. 02, 2022).
- [48] Izumiya K, Shimada I, Methane producing technology from CO₂ for carbon recycling 2021:34–5., in: *The First Symposium on Carbon Ultimate Utilization Technologies for the Global Environment, CUUTE-1, 2021*: pp. 34–35.
- [49] M.R.M. Abu-Zahra, J.P.M. Niederer, P.H.M. Feron, G.F. Versteeg, CO₂ capture from power plants: Part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1 (2007) 135–142. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00032-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00032-1).
- [50] M. Bailera, B. Rebolledo, Integration of power to gas and biomass charcoal in oxygen blast furnace ironmaking, *Energy Convers Manag* 300 (2024) 117916. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117916>.
- [51] J. Solar, B.M. Caballero, A. López-Uriónabarrenechea, E. Acha, P.L. Arias, Pyrolysis of Forestry Waste in a Screw Reactor with Four Sequential Heating Zones: Influence of Isothermal and Nonisothermal Profiles, *Ind Eng Chem Res* 60 (2021) 18627–18639. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01932>.
- [52] Q. Yang, F. Han, Y. Chen, H. Yang, H. Chen, Greenhouse gas emissions of a biomass-based pyrolysis plant in China, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53 (2016) 1580–1590. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.049>.
- [53] K. Crombie, O. Mašek, Investigating the potential for a self-sustaining slow pyrolysis system under varying operating conditions, *Bioresour Technol* 162 (2014) 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.134>.
- [54] E. De Lena, M. Spinelli, M. Gatti, R. Scaccabarozzi, S. Campanari, S. Consonni, G. Cinti, M.C. Romano, Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO₂ emission cement plants, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 82 (2019) 244–260. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.01.005>.
- [55] A. Salimbeni, G. Lombardi, A.M. Rizzo, D. Chiaramonti, Techno-Economic feasibility of integrating biomass slow pyrolysis in an EAF steelmaking site: A case study, *Appl Energy* 339 (2023) 120991. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.120991>.
- [56] Aspen Energy Analyser. AspenTech.
- [57] J. Proost, State-of-the art CAPEX data for water electrolyzers, and their impact on renewable hydrogen price settings, *Int J Hydrogen Energy* 44 (2019) 4406–4413. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.07.164>.
- [58] M. De Saint Jean, P. Baurens, C. Bouallou, K. Couturier, Economic assessment of a power-to-substitute-natural-gas process including high-temperature steam electrolysis, *Int J Hydrogen Energy* 40 (2015) 6487–6500. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2015.03.066>.
- [59] M. Lehner, R. Tichler, H. Steinmüller, M. Koppe, Power-to-gas: Technology and Business Models., *Springler Briefs in Energy*, 2014. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-03995-4>.
- [60] M. Peters, K. Timmerhaus, R. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5th Edition, 2003.
- [61] C. Ortiz, J.M. Valverde, R. Chacartegui, L.A. Perez-Maqueda, P. Giménez, The calcium-looping (CaCO₃/CaO) process for thermochemical energy storage in

- concentrating solar power plants: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 113 (2019) 109252. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109252>.
- [62] T. Norgate, D. Langberg, *Environmental and Economic Aspects of Charcoal Use in Steelmaking*, *ISIJ International* 49 (2009) 587–595.
- [63] M. Bailera, S. Espatolero, P. Lisbona, L.M. Romeo, Power to gas-electrochemical industry hybrid systems: A case study, *Appl Energy* 202 (2017) 435–446. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2017.05.177>.
- [64] <https://tradingeconomics.com/spain/electricity-price> (Accessed Dec 2023).
- [65] G. Benjaminsson, J. Benjaminsson, R.B. Rudberg, Power-to-Gas-A technical review (El-till-Gas-System, ekonomi och teknik) SGC Rapport 2013:284 “Catalyzing energygas development for sustainable solutions,” www.sgc.se.
- [66] M. Hurskainen, Industrial oxygen demand in Finland. Research report VTT-R-06563-17. VTT Technical Research Center of Finland Ltd.. <https://publications.vtt.fi/julkaisut/muut/2017/VTT-R-06563-17.pdf>.
- [67] U.S. Department of Energy, Quarterly Coal Report July–September 2023. <https://www.eia.gov/coal/production/quarterly/pdf/qcr-all.pdf>, 2023. www.eia.gov.
- [68] <https://www.theice.com/products/197/EUA-Futures/data?marketId=7100229> (Accessed Dec 2023).
- [69] M. Geerdes, R. Chaigneau, O. Lingardi, R. van O. Molenaar, W.J. R.S SY, *Modern Blast Furnace Ironmaking An Introduction*, IOS Press, 2020.
- [70] K. Myöhänen, *Modelling of combustion and sorbent reactions in three-dimensional flow environment of a circulating fluidized bed furnace*, Lappeenranta, 2011.
- [71] C. Ortiz, J.M. Valverde, R. Chacartegui, M. Benítez-Guerrero, A. Perejón, L.M. Romeo, The oxy-CaL process: A novel CO₂ capture system by integrating partial oxy-combustion with the calcium-looping process, *Appl Energy* 196 (2017) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.120>.
- [72] J.D. Arroyave, F. Chejne, J.M. Mejía, J.C. Maya, Evaluation of CO₂ production for enhanced oil recovery from four power plants, *Energy* 206 (2020) 118161. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118161>.
- [73] J.C. Abanades, The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃, *Chemical Engineering Journal* 90 (2002) 303–306.
- [74] D. Žalec, D.P. Hanak, M. Može, I. Golobič, Process development and performance assessment of flexible calcium looping biomass gasification for production of renewable gas with adjustable composition, *Int J Energy Res* 46 (2022) 6197–6215. <https://doi.org/10.1002/er.7558>.
- [75] D.P. Hanak, S. Michalski, V. Manovic, Supercritical CO₂ cycle for coal-fired power plant based on calcium looping combustion, *Thermal Science and Engineering Progress* 20 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100723>.
- [76] J. Ylätaalo, J. Parkkinen, J. Ritvanen, T. Tynjälä, T. Hyppänen, Modeling of the oxy-combustion calciner in the post-combustion calcium looping process, *Fuel* 113 (2013) 770–779. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.041>.
- [77] K. Atsonios, M. Zeneli, A. Nikolopoulos, N. Nikolopoulos, P. Grammelis, E. Kakaras, Calcium looping process simulation based on an advanced thermodynamic model combined with CFD analysis, *Fuel* 153 (2015) 370–381. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.014>.

- [78] L. Yan, Y. Cao, B. He, X. Li, Calcium looping enhanced biomass steam gasification in a two-stage fluidized bed gasifier, *Energy and Fuels* 32 (2018) 8462–8473. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01414>.
- [79] K. Smolders, J. Baeyens, Overall solids movement and solids residence time distribution in a CFB-riser, *Chem Eng Sci* 55 (2000) 4101–4116.
- [80] J. Strefler, E. Kriegler, N. Bauer, G. Luderer, R.C. Pietzcker, A. Giannousakis, O. Edenhofer, Alternative carbon price trajectories can avoid excessive carbon removal, *Nat Commun* 12 (2021) 2264. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22211-2>.
- [81] IRENA, Renewable Power Generation Costs in 2021., 2022. www.irena.org.
- [82] Auctions by the Common Auction Platform, EEX, October, November, December 2023 https://climate.ec.europa.eu/document/download/f3199005-4ca8-461b-9499-e5f3846ea4a5_en?filename=cap_report_202312_en.pdf, n.d.
- [83] Danieli Corus Ironworks. https://www.danieli.com/en/news-media/news-events/severstal-awards-contract-blast-furnace-no-5-reline-danieli-corus_37_205.htm (Accessed Apr 2024).
- [84] Shagang Group Ironworks. <https://www.glimpse-technology.com/the-world-s-largest-blast-furnace.html> (Accessed Apr 2024).