

ANEXO 1. CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂	37
1.1. CONCEPTO.	37
1.2. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO ₂	38
1.2.1. <i>Captura de CO₂ posterior a la combustión</i>	39
1.2.2. <i>Captura de CO₂ anterior a la combustión</i>	43
1.2.3. <i>Oxicombustión. Combustión sin N₂</i>	46
1.3. TRANSPORTE DE CO ₂	48
1.4. ALMACENAMIENTO DE CO ₂	49
1.4.1. <i>Yacimientos agotados de gas y petróleo</i>	50
1.4.2. <i>Extracción mejorada de petróleo (Enhanced Oil Recovery, EOR)</i>	50
1.4.3. <i>Minas de carbón no extraíble (ECBM)</i>	51
1.4.4. <i>Formaciones salinas profundas</i>	51
1.4.5. <i>Almacenamiento oceánico</i>	51
1.4.6. <i>Almacenamiento en forma mineral</i>	52
ANEXO 2. OXICOMBUSTIÓN.	54
2.1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA.	54
2.2. OXICOMBUSTIÓN EN TURBINAS DE GAS.	54
2.3. OXICOMBUSTIÓN EN CALDERAS DE CARBÓN.	54
2.4. UNIDAD DE SEPARACIÓN DE OXÍGENO.	55
2.5. ACONDICIONAMIENTO DEL CO ₂	55
2.6. ZONAS DE TRANSFERENCIA DE CALOR	56
2.7. FUGAS DE AIRE	56
2.8. NO _x Y SO _x	56
ANEXO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	57
3.1. POROSIMETRÍA DE MERCURIO	57
3.1.1. <i>Introducción teórica de la técnica</i>	57
3.1.2. <i>Características técnicas del equipo utilizado en el ICB</i>	60
3.2. SEM – EDX	61
3.2.1. <i>Introducción teórica de la técnica</i>	61
3.2.2. <i>Características técnicas del equipo utilizado en el ICB</i>	64
ANEXO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.	65
ANEXO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES EN LECHO FLUIDIZADO DISCONTINUO.	67
BIBLIOGRAFÍA ANEXOS	74

ANEXO 1: CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂

1.1. Concepto.

La captura y almacenamiento de CO₂ consiste en la separación del CO₂ emitido por la industria y plantas productoras de energía del resto de gases que lo acompañan, el transporte de CO₂ a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo (desde siglos a milenios).

La captura de CO₂ puede ser directa o indirecta. La forma directa, a la que siempre hace referencia este trabajo, consiste en la separación del CO₂ en los procesos donde se genera. La forma indirecta es la captura de CO₂ de la atmósfera incluyendo la reforestación, el empleo de cultivos energéticos y la potenciación de la absorción biológica de CO₂ en el mar entre otros.

En la Figura A1.1 se muestra un diagrama general de la captura, transporte y almacenamiento de CO₂. Las fuentes de energía con carbono (gas natural, petróleo, carbón, biomasa) son transportadas hasta los lugares de consumo (centrales eléctricas e industrias diversas) donde se consumen y se realiza la separación-captura del CO₂ producido. Este CO₂ se transporta por medio de gasoductos o buques cisterna hasta los emplazamientos en los que se almacena, bien en forma geológica, oceánica, mediante carbonatación mineral o cualquier otro método.

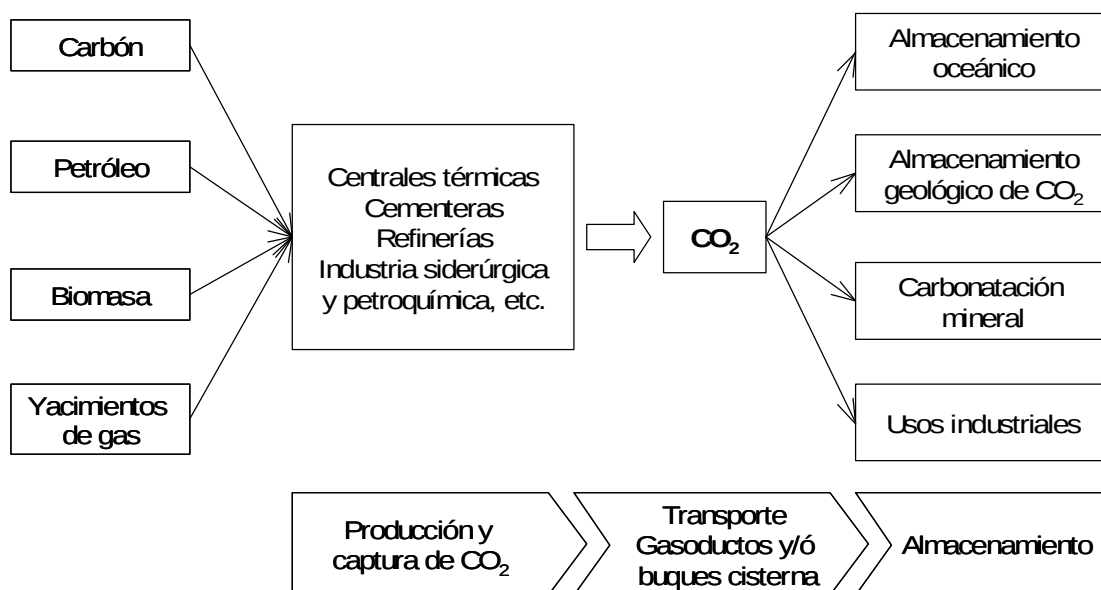


Figura A1.1: Esquema de la captura, transporte y almacenamiento de CO₂.

La aplicación más inmediata de esta vía de reducción de emisiones de CO₂ son las centrales térmicas ya que la producción de energía representa el ~80% de las emisiones de CO₂ desde fuentes estacionarias grandes (son la que tienen emisiones superiores a 0.1Mt CO₂/año, ver tabla A1.1) y un tercio aproximadamente de las emisiones totales de CO₂ antropogénicas.

Tabla A1.1. Emisiones de CO₂ de fuentes estacionarias con más de 0.1Mt CO₂/año por actividades en el año 2000 a nivel mundial.Fuente: IPCC

Proceso	Número de fuentes	Emisiones Mt CO ₂ /año
Combustibles fósiles		
Energía	4942	10539
Producción de cemento	1175	932
Refinerías	638	798
Industria siderúrgica	269	646
Industria petroquímica	470	379
Otras fuentes	90	33
Biomasa		
Bioetanol y bioenergía	303	91
Total	7887	13418

1.2. Tecnologías de captura de CO₂

Los gases de salida de la combustión de recursos fósiles en las plantas de generación de energía poseen entre un 4 y un 14%vol. de CO₂. Si bien, en principio, la totalidad del flujo de gas con bajas concentraciones de CO₂ podría ser transportada y almacenada, los costes y dificultades técnicas del transporte aumentarían notablemente y el tiempo de utilización de cada depósito disminuiría de forma drástica, dificultado la recuperación de las inversiones. En consecuencia, es preciso separar el CO₂ del resto de gases que lo acompañan. Se han propuesto tres métodos de captura de CO₂ en centrales de producción de energía:

- Captura de CO₂ posterior a la combustión
- Captura de CO₂ previa a la combustión
- Combustión sin N₂ u oxicomustión

En la Figura A1.2 se muestran estos métodos de forma esquemática.

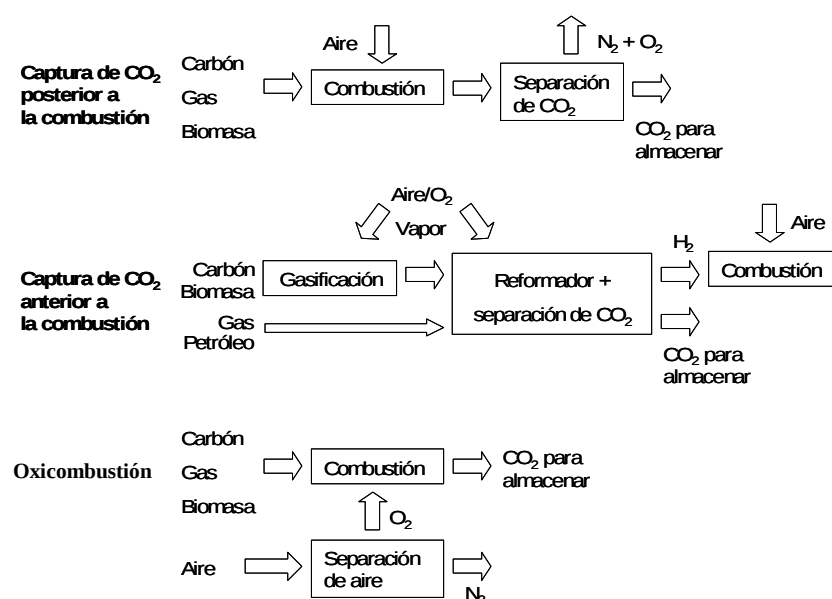


Figura A1.2: Sistemas de captura de CO₂ según su posición respecto a la combustión.

Los sistemas de captación *posterior a la combustión* separan el CO₂ de los gases de combustión producidos por la combustión del combustible primario con aire. Normalmente, estos sistemas utilizan un solvente líquido para captar la pequeña fracción de CO₂ (habitualmente, del 3 al 15 por ciento en volumen) presente en un flujo de gas de combustión cuyo componente principal es nitrógeno (del aire).

Los sistemas de captación *previa a la combustión* procesan el combustible primario en un reactor con vapor y aire u oxígeno para producir una mezcla que consiste, principalmente, en monóxido de carbono e hidrógeno (“gas de síntesis”). Mediante la reacción del monóxido de carbono con el vapor en un segundo reactor (un “reactor de conversión”) se produce hidrógeno adicional y CO₂. La mezcla resultante de hidrógeno y CO₂ puede separarse en un flujo de gas de CO₂ y en otro de hidrógeno.

Si el CO₂ es almacenado, el hidrógeno será un producto energético que podrá ser consumido para generar energía eléctrica y/o calor.

Los sistemas de *combustión sin nitrógeno u oxidación* utilizan oxígeno en lugar de aire para la combustión del combustible primario con objeto de producir un gas de combustión compuesto principalmente por vapor de agua y CO₂. Esto da origen a un gas con altas concentraciones de CO₂ fácilmente separable del vapor de agua mediante enfriamiento y compresión del gas.

La selección del sistema de captura de CO₂ para cada planta depende de factores como la concentración de CO₂ en el flujo de gas, la presión de los gases y del tipo de combustible (sólido o gaseoso). A continuación se van a mostrar brevemente las diferentes tecnologías propuestas para separar el CO₂ generado en la producción de energía a partir de la combustión de recursos fósiles.

1.2.1. Captura de CO₂ posterior a la combustión

Absorción

La absorción de CO₂ se ha utilizado durante mucho tiempo en la industria del petróleo, gas natural e industrias químicas en general. Este proceso, mostrado en la Figura A1.3, se basa en la solubilidad y/o el gradiente de presiones para absorber el CO₂ en disoluciones líquidas y básicamente consta de una torre de absorción a través de la cual se hace pasar en continuo la corriente de gas junto con una disolución que absorbe el CO₂ (generalmente en contracorriente). Posteriormente, la disolución portadora de CO₂ se lleva a otra unidad donde se regenera el disolvente obteniéndose una corriente concentrada de CO₂.

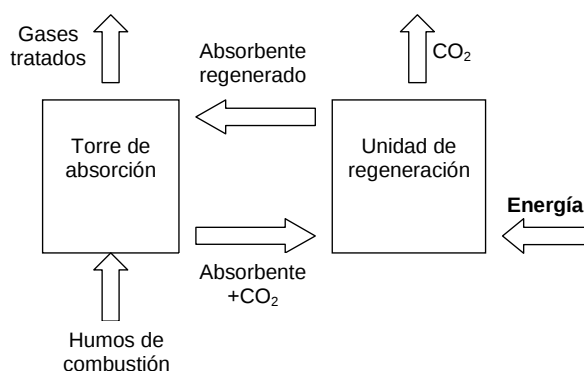


Figura A1.3: Esquema conceptual de la captura de CO₂ mediante absorción

Existen tres tipos de absorción: química, física e híbrida. En la absorción química el CO₂ reacciona con el disolvente en una columna de absorción formando un compuesto intermedio débil que se descompone fácilmente en una columna de regeneración, obteniéndose de nuevo el disolvente inicial y una corriente de CO₂ concentrada. Este método es apropiado para presiones parciales de CO₂ bajas, pero los gases deben ser sometidos previamente a procesos de eliminación de partículas y SO₂, con la consiguiente disminución en la eficacia energética. Algunos ejemplos de disoluciones absorbentes típicas son: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), amoníaco y carbonato potásico en caliente.

En la absorción física el CO₂ se absorbe en un disolvente y luego se regenera disminuyendo la presión. Este tipo de absorción se utiliza cuando la corriente que contiene el CO₂ se encuentra a una presión elevada, si no, es mejor utilizar la absorción con reacción química. Además debe evitarse que el gas contenga hidrocarburos con más de tres carbonos porque se disuelven en el disolvente.

Los disolventes mixtos o híbridos combinan las ventajas de la absorción física y química y se componen de una mezcla de disolventes en distintas proporciones.

La desventaja principal de este método de separación de CO₂ es la disminución de la eficacia entre ~10–12% por el proceso de regeneración del disolvente. Otros inconvenientes son la limitación de carga, los equipos de gran volumen, la degradación de los disolventes, la pérdida del disolvente en los gases de salida o por formación de sales y el poder de corrosión de las disoluciones.

Adsorción

Algunos materiales con superficies específicas elevadas, tales como zeolitas y carbón activo, pueden utilizarse para separar CO₂ de corrientes gaseosas por adsorción. El proceso se basa en un ciclo de adsorción y desorción. En el paso de adsorción, el gas se alimenta a baja temperatura a un lecho (empaquetado o de partículas esféricas) que adsorbe el CO₂ y deja pasar el resto de gases. Cuando el lecho se ha saturado, la alimentación se dirige a un nuevo lecho fresco y se procede a regenerar el lecho inicial. La regeneración del sólido y liberación del CO₂, puede hacerse de distintas formas:

- Por disminución de la presión (Pressure Swing Adsorption, PSA), ciclos relativamente cortos y tiempos de regeneración de segundos. Es el método más utilizado.
- Por un aumento de la temperatura (Temperatura Swing Adsorption, TSA), ciclos de regeneración largos (horas), requiere cantidades de CO₂ mayores que para PSA.
- Suministrando una pequeña corriente eléctrica a través del sólido (Electric Swing Adsorption, ESA, todavía no disponible comercialmente).

El parámetro clave para el estudio de posibles adsorbentes es la cantidad de CO₂ retenible por unidad de masa de adsorbente. Dado que las zeolitas (y otros compuestos conocidos como tamices moleculares) son capaces de retener hasta cinco veces más que los adsorbentes basados en alúmina, la investigación se ha centrado en estos compuestos. Por otra parte debe tenerse en cuenta que el proceso de adsorción es exotérmico por lo que la adsorción isotérmica no es viable y produce unas capacidades de retención de CO₂ inferiores a las predichas a temperatura constante, obligando a optimizar los ciclos adsorción/desorción.

Separación criogénica

El CO₂ puede separarse de otros gases también por enfriamiento y condensación. Teóricamente, cuanto más baja sea la temperatura y mayor la presión, mejor será la separación conseguida, sin embargo no es práctico reducir la temperatura más allá de su punto de congelación (-56.6°C) por la formación de clatratos en presencia de H₂O, que producen problemas de circulación. Algunos gases como SO_x y NO_x también producen problemas de corrosión y ensuciamiento en los intercambiadores de calor.

La separación criogénica está extendida comercialmente para la purificación de CO₂ de corrientes previamente concentradas (>90%). Como ventaja presenta la producción directa de CO₂ líquido y como inconvenientes la gran cantidad de energía necesaria para el enfriamiento y que algunos compuestos como el agua que tienen que ser eliminados previamente para evitar taponamientos. Esto hace que su aplicación a la captura de CO₂ de plantas energéticas se plantee únicamente en situaciones con presiones elevadas o en sistemas con concentraciones de CO₂ muy elevadas.

Membranas

En la Figura A1.4 se muestran dos tipos de membranas existentes: membranas de separación y membranas de absorción de gases.

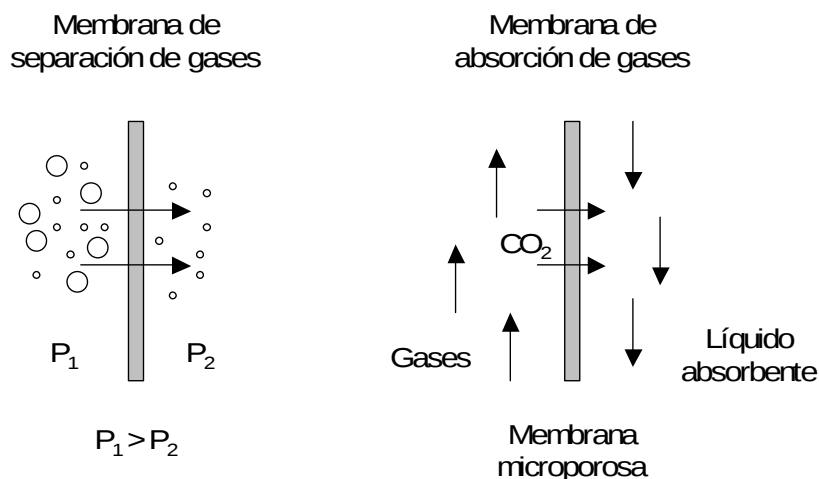


Figura A1.4: Tipos de membranas

Las membranas se basan en las diferentes interacciones físicas y químicas entre los componentes de la corriente de gas y la membrana, lo que provoca que unos pasen más rápido que otros a través de la membrana. En la actualidad se dispone de varios tipos de membranas: membranas poliméricas, membranas de paladio, membranas de transporte mejorado y tamices moleculares. No obstante, todavía es necesario un gran desarrollo antes de que las membranas puedan ser utilizadas a escalas importantes en la captura de CO_2 de plantas energéticas.

Separación de CO_2 con CaO

Desde hace algún tiempo se han planteado las reacciones de carbonatación del óxido de calcio y su inversa, R1.1, como una opción para separar el CO_2 de humos de combustión a alta temperatura.



El proceso todavía necesita desarrollarse técnicamente pero el diagrama básico del ciclo de carbonatación/descarbonatación (Lime Carbonation Calcination Cycles, LCCC) y sus características se muestran a continuación en la Figura A1.5.

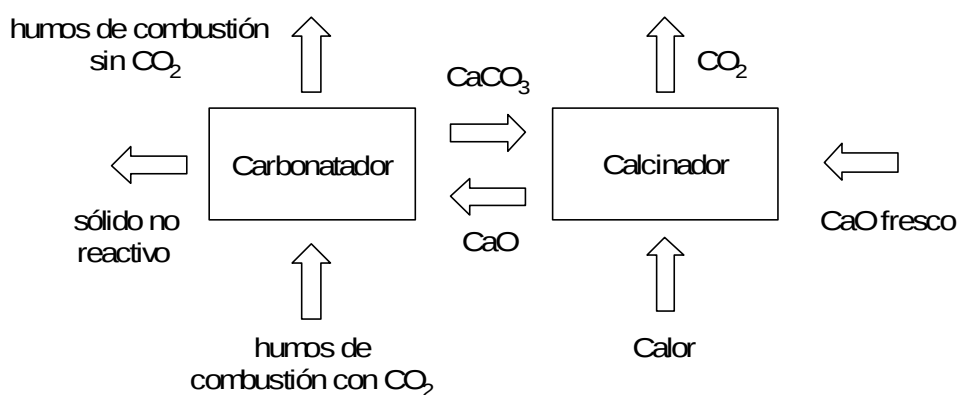


Figura A1.5: Esquema de la separación de CO_2 con caliza.

1.2.2. Captura de CO₂ anterior a la combustión

Los gases de salida de los procesos de combustión tienen bajas concentraciones de CO₂, lo que implica tratar grandes volúmenes de gas, equipos de gran tamaño y mayores costes para la captura de CO₂. Estos costes pueden reducirse realizando la captura del CO₂ antes de la combustión tras un proceso de gasificación con oxígeno.

En estos procesos se realiza una etapa inicial de producción de gas de síntesis (CO+H₂) por gasificación o reformado del combustible. Posteriormente se modifica la composición por medio de la reacción “water gas shift” con adición de vapor y finalmente se separa el CO₂ de la mezcla CO₂/H₂. Estos procesos permiten producir H₂ o generar energía a través de su combustión sin emisiones de CO₂.

Gasificación/reformado

La gasificación se puede realizar con oxígeno y vapor de agua sobre combustibles como carbón, residuos petrolíferos o biomasa. En la Figura A1.6 se muestra un ejemplo esquemático del proceso de gasificación con carbón, donde este combustible reacciona con oxígeno y vapor de agua para producir gas de síntesis (H₂ y CO principalmente).

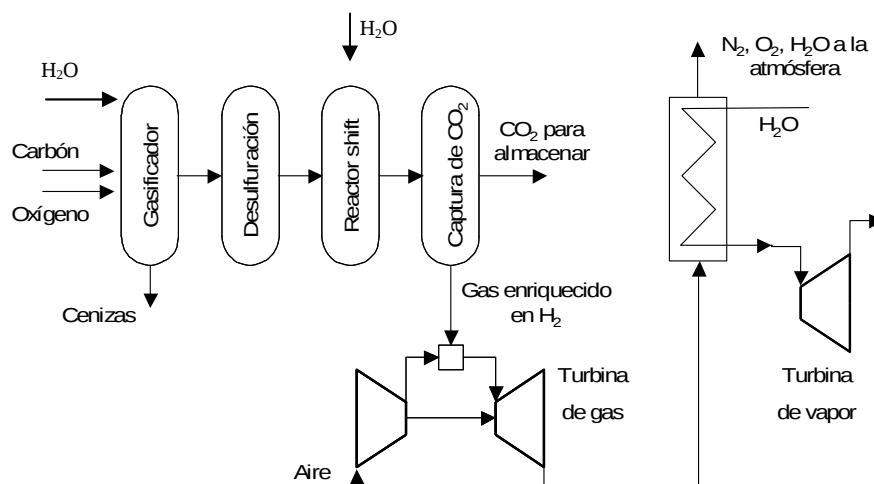


Figura A1.6: Esquema de generación de electricidad a partir de un ciclo combinado con gasificación de carbón integrada y captura de CO₂.

Este gas de síntesis se hace reaccionar en un reactor catalítico para producir CO₂ y más H₂ a partir de la reacción “shift”, reacción R1.2.

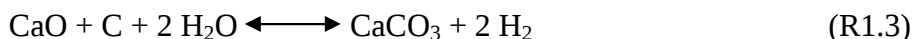


Posteriormente se separan el CO₂ y el H₂, aunque puede hacerse con cualquiera de los métodos explicados en el punto 2.2.1, el método más apropiado es la absorción física con disolventes tipo Selexol (Damen K. and col., 2006). Los costes de esta separación y el tamaño de los dispositivos son mucho menores que los necesarios para el caso de la separación post-combustión ya que la gasificación se realiza a presión y las concentraciones de CO₂ son mayores (~40%).

Una vez realizada la captura del CO₂, el H₂ queda disponible para ser utilizado.

Gasificación con captura de CO₂ con CaO

Este método fue planteado inicialmente como un proceso de producción de H₂ sin emisiones de tipo NO_x, SO_x ni materia particulada y se encuentra en fase de desarrollo. Sin embargo, como se obtiene una corriente de CO₂ muy concentrada puede utilizarse como un método de producción de H₂ con captura de CO₂. La reacción que se pretende conseguir es la siguiente:



Se han desarrollado diferentes procesos bajo este esquema general del proceso. El primero de estos procesos se está desarrollando en el Laboratorio Nacional de Los Alamos bajo el nombre de proceso ZECA. El proceso (Ziock H. J and col., 2006) consiste en la integración de la hidrogasificación (H₂O+H₂) y la separación de CO₂ con CaO. En la Figura A1.7 se describe este proceso que comprende la gasificación de carbón con H₂O+H₂ para obtener CH₄ (ó hidrocarburos, reacción 1.4).

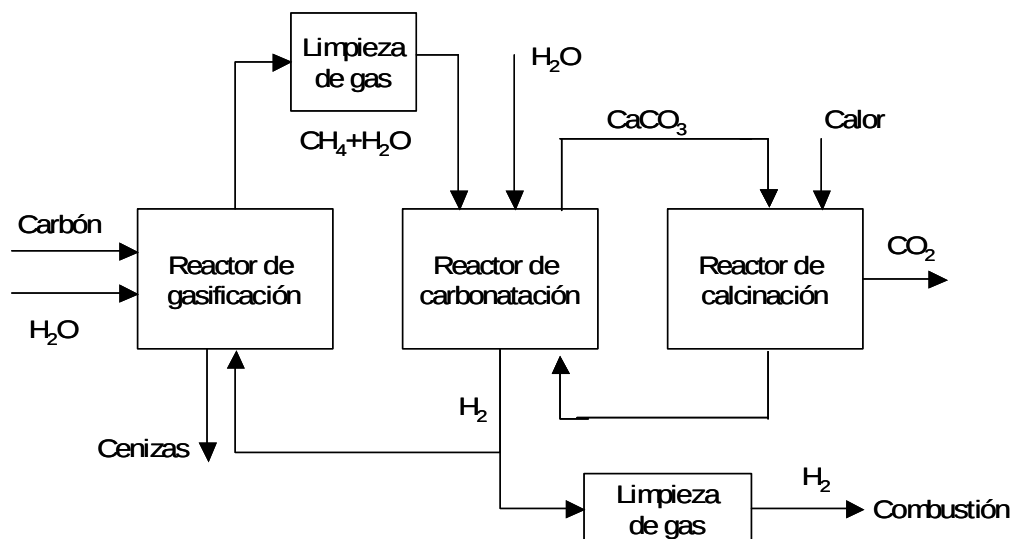


Figura A1.7: Producción de H₂ por gasificación de carbón y captura de CO₂ con CaO.

El metano producido se somete a un proceso de reformado con vapor en presencia de óxido de calcio en un reactor de carbonatación ((R1.6, 1.2 y 1.5). Posteriormente el carbonato cálcico se calcina a óxido de calcio (R1.1) produciendo una corriente de CO₂ concentrado. Por último, el H₂ producido puede utilizarse para producir energía con pilas de combustible ó turbinas de hidrógeno.

Reactor de gasificación	$\text{C} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$	(R1.4)
Reactor de carbonatación	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$	(R1.5)
	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	(R1.1)
	$\text{CO}_2 + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$	(R1.1)
Reformado + carbonatación	$\text{CaO} + \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 4 \text{H}_2$	(R1.6)
Reactor de calcinación	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	(R1.1)

El punto clave del proceso es el uso del óxido de calcio para capturar CO_2 . La formación de carbonato cálcico no sólo elimina el CO_2 , sino que también libera suficiente energía para la producción directa de hidrógeno a partir de metano y agua. Teóricamente, este proceso podría utilizar cualquier tipo de carbón, o incluso biomasa aunque todavía quedan por superar varios puntos importantes como son el diseño del hidrogasificador y la manera de llevar a cabo la calcinación de la caliza.

Reactores de membrana para la producción de H_2 con captura de CO_2

La utilización de membranas inorgánicas que pueden trabajar hasta 1000°C , permiten combinar la reacción de reformado y la separación de H_2 en una única etapa a alta temperatura y presión para evitar las limitaciones originadas por el equilibrio químico en un reactor convencional. Este proceso se puede utilizar tanto para el reformado como para la reacción “water gas shift”. El reformado es endotérmico y puede forzarse totalmente a temperaturas ($500\text{-}600^\circ\text{C}$) inferiores a las habituales. La reacción water gas-shift, que es exotérmica, puede completarse a mayores temperaturas ($500\text{-}600^\circ\text{C}$).

Un gran número de plantas energéticas utilizan gas natural como combustible, una posibilidad propuesta para la separación del CO_2 es combinar una membrana de separación de H_2 con el reformado de metano. El fundamento del proceso se muestra en la Figura A1.8. La alimentación al reactor está formada por una mezcla de CH_4 y H_2O y se persigue producir el máximo H_2 y CO_2 a través de las reacciones siguientes, ya vistas anteriormente:

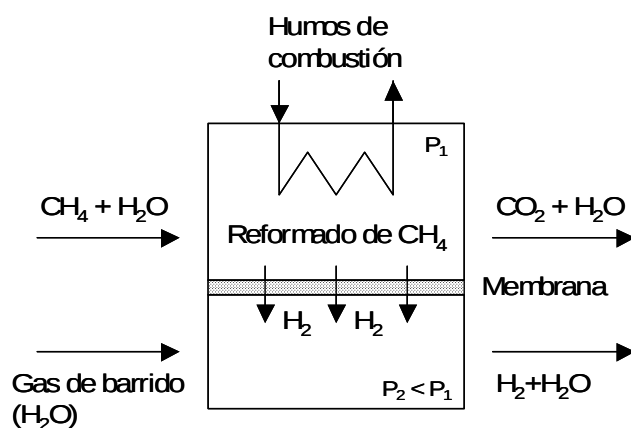
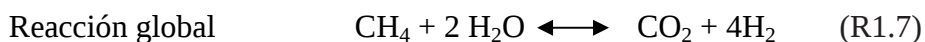
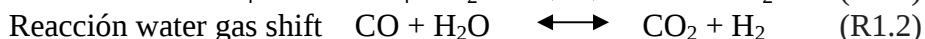
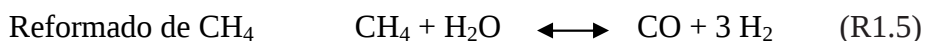


Figura A1.8: Fundamentos del reactor de membrana

En la cámara superior del esquema se produce el reformado del metano y el hidrógeno permea a través de la membrana, produciéndose así la separación del H_2 y el CO_2 , al tiempo que se favorece la producción de más hidrógeno por desplazamiento del equilibrio. Para aumentar la permeación se utiliza un gas de barrido (H_2O) y se reduce la presión al otro lado de la membrana. El calor necesario para llevar a cabo las reacciones anteriores se aporta con los humos de combustión del hidrógeno que puede quemarse en una turbina de gas.

1.2.3. Oxidcombustión. Combustión sin N₂.

Dado que el principal coste de la captura de CO₂ en la combustión está en su separación del N₂ en los humos, una opción sencilla que se plantea para reducir costes consiste en realizar la combustión en una atmósfera que no contenga N₂. Esto puede realizarse por medio de distintos procesos que se van a mostrar a continuación.

Combustión CO₂/O₂

Una opción consiste en separar el nitrógeno del oxígeno del aire y alimentar a la caldera una mezcla O₂/CO₂. La recirculación de los humos de combustión es necesaria para controlar la temperatura de combustión. Para conseguir una temperatura adiabática de llama equivalente a la combustión con aire, se requiere una recirculación entre 61-65%. En la Figura A1.9 se muestra un esquema de una instalación de este tipo con recirculación de humos. De este modo, la concentración de CO₂ en la corriente de salida puede aumentarse teóricamente hasta un 95%vol en base seca.

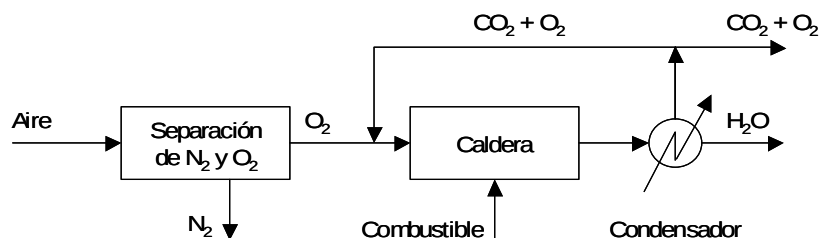


Figura A1.9: Esquema de combustión CO₂/O₂.

El principal coste y desventaja de este sistema es la separación del oxígeno del aire que reduce notablemente la eficacia, en el caso de generación de electricidad, de un 41% en una caldera nueva a un 28% aproximadamente (Joule II). Además, para una planta de 600 MW_e, se necesitarían 12 kt diarias de oxígeno y la planta de mayor producción diaria en el año 1999 sólo llegaba a 3 kt/día.

Membranas permeables al O₂

Este método de combustión sin N₂ consiste en separar el O₂ con una membrana permeable al oxígeno (Mixed Conducting Membranes, MCM) en el interior de la cámara de combustión. De este modo desaparecen los costes de las unidades de separación de aire.

Estas membranas están formadas por óxidos metálicos mixtos no porosos (membranas densas) cuya estructura cristalina incorpora vacantes iónicas de oxígeno (5-15%) que permiten el transporte de oxígeno por su interior. El transporte del oxígeno se produce en varias etapas, Figura A1.10. En primer lugar, el oxígeno se adsorbe sobre la superficie de la membrana y después se descompone en iones. Posteriormente estos iones se desplazan ocupando sucesivamente las vacantes iónicas de la membrana. Para ajustar la carga eléctrica se produce una corriente de electrones en sentido contrario. La fuerza impulsora de este transporte es la diferencia de concentraciones del oxígeno a un lado y otro de la membrana, por esta razón, para aumentar el flujo de oxígeno se utiliza un gas de arrastre en el lado de la membrana al que llega el oxígeno.

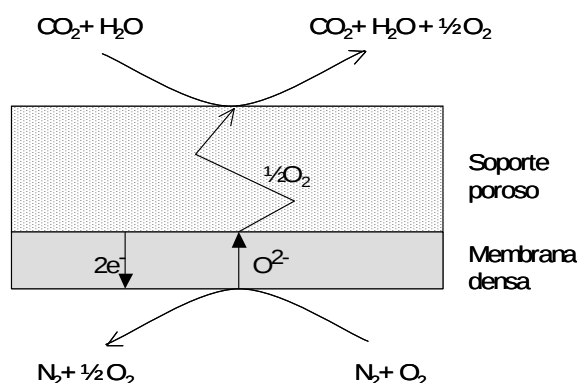


Figura A1.10: Esquema del funcionamiento de una membrana MCM.

Este mecanismo requiere temperaturas superiores a 700°C y debido a que el transporte se basa en la difusión iónica, la selectividad de las membranas es absoluta mientras no existan poros o grietas en ellas. Según Sundikvist y col.,2001, la opción con mejor rendimiento energético y menores costes para integrar esta tecnología en un proceso de producción de energía consiste en un ciclo combinado con turbina de gas, Figura A1.11.

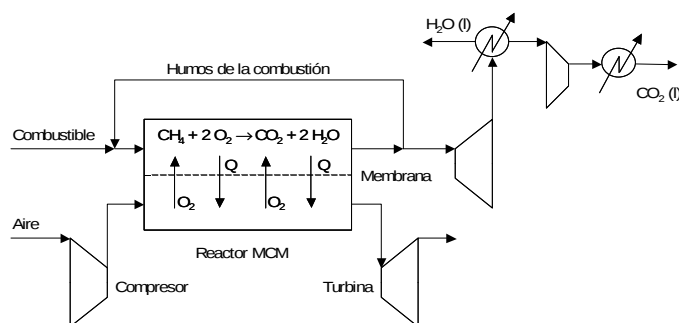


Figura 1.11: Esquema de producción de energía a con turbina de gas y un reactor MCM.

El reactor MCM combina la separación de oxígeno, combustión y transferencia de calor y sustituye a la caldera convencional. El resto de equipos de la planta de ciclo combinado son convencionales, lo que permite simplificar el proceso completo y reducir costes. No obstante, el diseño de este reactor MCM todavía tiene que desarrollarse para que pueda realizar todas las etapas necesarias.

Caso especial

Existe un caso especial englobado en esta tecnología denominado Chemical Looping Combustion (CLC), la cual consiste, en la transferencia del oxígeno del aire al combustible utilizando un transportador de oxígeno en forma de óxido metálico.

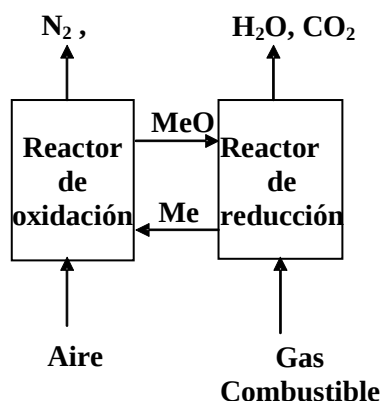
El sistema de CLC está formado de dos reactores interconectados, designados como reactor de oxidación y reactor de reducción. En el reactor de reducción, el gas combustible (C_nH_{2m}) es oxidado a CO_2 y H_2O por un óxido metálico (MeO) que es reducido a una forma reducida de MeO. El transportador reducido es transferido al reactor de oxidación en donde es oxidado con el aire, obteniéndose el material regenerado, y estando éste listo para comenzar un nuevo ciclo.

El gas de salida del reactor de oxidación contiene N_2 y O_2 no reaccionado mientras que el gas de salida del reactor de reducción contiene principalmente CO_2 y H_2O . Después

de la condensación del agua, se obtiene el CO₂ puro listo para su transporte y almacenamiento.

La cantidad de calor generado a partir de las reacciones en los dos reactores es la misma que la de si un proceso de combustión normal se tratase, por contacto directo entre el oxígeno del aire y el gas combustible.

En la figura 1.12 se presenta un esquema básico del proceso y de las reacciones que tienen lugar.



Reducción: $4 \text{ MeO} + \text{CH}_4 \rightarrow 4 \text{ Me} + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Oxidación: $\text{Me} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{MeO}$

Figura 1.12. Esquema de la tecnología Chemical Looping Combustion

1.3. Transporte de CO₂

Salvo en el caso de que la captura de CO₂ se realice directamente sobre un lugar de almacenamiento, el CO₂ debe ser transportado desde el punto de captura hasta el lugar de almacenamiento.

En la actualidad, los gasoductos son el método más común de transporte de CO₂ y funcionan como una tecnología de mercado maduro. Generalmente, el CO₂ gaseoso es comprimido a una presión superior a 8 MPa con el fin de evitar regímenes de flujo de dos fases y aumentar la densidad del CO₂, facilitando y abaratando de este modo su transporte.

En ciertas situaciones, especialmente si el CO₂ tiene que ser transportado a largas distancias o ultramar, el transporte de CO₂ por buque puede resultar más atractivo desde el punto de vista económico. Los gases licuados de petróleo (GPL, principalmente el propano y el butano) son transportados en buques cisterna a escala comercial. El CO₂ puede transportarse en barco prácticamente del mismo modo (por lo general, a una presión de 0,7 MPa), aunque en la actualidad se lleva a cabo a pequeña escala debido a la escasa demanda. Las propiedades del CO₂ licuado son similares a las de los GPL y la tecnología podría ampliarse para ajustarse a los grandes medios de transporte de CO₂ si se materializara la demanda de esos sistemas.

En la Figura A1.13 se muestran los costes estimados del transporte de CO₂ en función de la distancia y del medio de transporte utilizado según la Agencia Internacional de la Energía (Base de cálculo: 6 Mt CO₂/año. Los costes correspondientes a los buques

incluyen las instalaciones de almacenamiento intermedias, derechos portuarios, costes de combustible y actividades de carga y descarga).

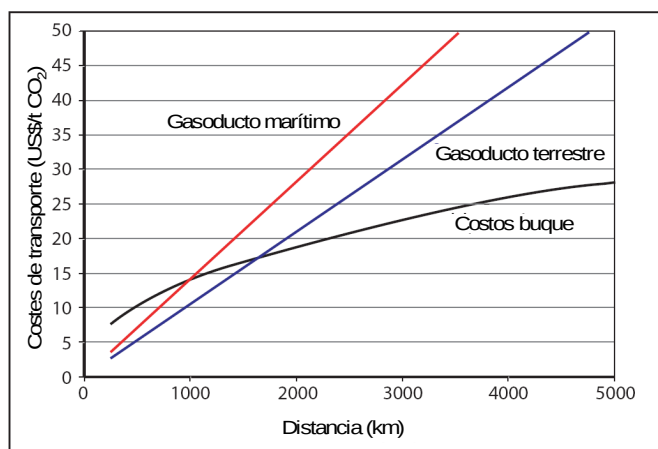


Figura A1.13. Costes del transporte de CO₂ frente a la distancia y según el medio.

Fuente: IEA

Las dificultades para la construcción del gasoducto marítimo hacen de este medio de transporte el método más caro. Para distancias inferiores a 1500 km el gasoducto terrestre resulta más barato que utilizar transporte marítimo. A partir de esta distancia, el buque es la opción más barata. Los camiones y los vagones cisterna también son opciones técnicamente viables para el transporte de CO₂. En estos casos se haría a una temperatura de -20°C y a una presión de 2 MPa. Sin embargo, estas opciones son costosas en comparación con los gasoductos y los buques, salvo a una escala muy reducida.

1.4. Almacenamiento de CO₂

El último paso en esta línea de actuación para la reducción de emisiones de CO₂ es su almacenamiento. Existen diversas formas de almacenamiento pero en todas se intenta conseguir los siguientes objetivos:

- seguridad del almacenamiento durante largos períodos de tiempo, entre siglos y milenios
- minimizar los costes, incluyendo los de transporte
- minimizar el riesgo de accidentes
- minimizar el impacto ambiental
- cumplir las leyes nacionales e internacionales vigentes.

Las opciones para depositar el CO₂ capturado son las siguientes:

- almacenamiento geológico
- yacimientos de gas y petróleo agotados
- extracción de petróleo mejorada por inyección de CO₂ (EOR)
- minas de carbón no extraíble (ECBM)
- formaciones salinas profundas
- almacenamiento oceánico
- almacenamiento en forma mineral

- potenciación de los métodos naturales de eliminación de CO₂ (reforestación, cultivos especiales y biota oceánica. Son métodos de captura indirecta de CO₂).
- materia prima para procesos químicos industriales.

La capacidad potencial total de almacenamiento de CO₂ es muy elevada. El almacenamiento oceánico es el emplazamiento con mayor capacidad con diferencia (ver Tabla A1.2) aunque también existe una gran incertidumbre sobre sus efectos ambientales. Los yacimientos agotados de petróleo y gas, así como las formaciones salinas profundas también poseen capacidades de almacenamiento muy elevadas. Como referencia, en el año 2000 se liberaron ~23 Gt CO₂.

Tabla A1.2: Capacidades de almacenamiento de CO₂ de los diferentes emplazamientos. Fuente: IPCC

Tipo de almacenamiento	Capacidad (Gt CO₂)
Oceánico	18000 – 7x10 ⁷
Yacimientos de petróleo y gas	675 – 900
Filones de hulla inexplorables (ECBM)	3 – 200
Formaciones salinas profundas	3700 – 37000
Sistemas biológicos	>370
Materia prima industrial	<0.1 Gt/año (año 1990)

A continuación se describen brevemente las principales opciones de almacenamiento de CO₂.

1.4.1. Yacimientos agotados de gas y petróleo

Aunque la idea de un cambio climático es relativamente nueva hace tiempo que se inyecta CO₂ en yacimientos agotados de gas y petróleo para eliminar el “gas ácido”, una mezcla de CO₂ (>90%vol), H₂S y otros subproductos derivados de la explotación de estos yacimientos. Esta alternativa ha sido ampliamente utilizada frente a otras opciones como la recuperación del azufre y la combustión de estos gases, de forma especial en el oeste de Canadá. En el año 2001, cerca de 2000 millones de metros cúbicos de gas ácido se inyectaron en las formaciones de Alberta y British Columbia en más de treinta puntos distintos. En la actualidad, el proyecto más importante de almacenamiento de CO₂ en yacimientos de gas, es el proyecto “In Salah”, en Argelia, en el que se inyectan ~5 kt CO₂ diarias y se prevé almacenar 17 Mt CO₂ en total (Iain W.,2007).

Esta opción de almacenamiento de CO₂ es de gran interés debido al conocimiento geológico del entorno, la operabilidad probada y la posibilidad de reutilizar parte de las plantas de producción para transportar e inyectar el CO₂.

1.4.2. Extracción mejorada de petróleo (Enhanced Oil Recovery, EOR)

En algunos casos, la extracción de petróleo de un yacimiento se puede aumentar bombeando CO₂ que reduce la viscosidad. Primero se inyecta CO₂ líquido y después vapor, esto produce que el CO₂ se expanda al pasar a fase gas y se disuelva en el petróleo, el vapor condensa y la mezcla resultante con CO₂ y agua es menos densa y viscosa que el petróleo original, por lo que asciende más fácilmente. Posteriormente y ya en la superficie, el CO₂ y el agua se separan del petróleo.

1.4.3. Minas de carbón no extraíble (ECBM)

Las minas de carbón abandonadas o no viables económicamente por su profundidad o espesor de capa son otros puntos potenciales para almacenar CO₂. El CO₂ inyectado puede difundir a través de la estructura porosa del carbón y adsorberse físicamente quedando atrapado de forma segura e indefinida. Además, la superficie expuesta del carbón tiene una afinidad preferencial por el CO₂ frente al CH₄ en una relación 2:1. En consecuencia, el dióxido de carbono puede utilizarse para facilitar la extracción de metano de lechos de carbón que lo contengan (Enhanced Coal Bed Methane, ECBM).

Hay que tener en cuenta que existen muchos pozos de los que se extrae metano. La producción de metano extraído de este modo ha llegado a convertirse en un importante componente del suministro de gas natural en los Estados Unidos durante la última década. En el año 2000, se produjo aproximadamente un 7% de la producción total de gas natural de esta forma.

En algunos casos, el almacenamiento de CO₂ puede resultar muy barato o incluso libre de costes netos, ya que la extracción adicional de metano puede compensar el coste de las operaciones de almacenamiento. En el año 2004 se inició el proyecto “K12B” en los Países Bajos (Informe especial 2005 del IPCC) en el que se inyectan 100 – 1000 t CO₂/día y se esperan almacenar un total de ~8Mt CO₂ basándose en este sistema.

1.4.4. Formaciones salinas profundas

Las formaciones salinas profundas son también un emplazamiento muy interesante para el almacenamiento de CO₂, tanto por la elevada capacidad de almacenamiento como por su disponibilidad en gran parte del mundo. El CO₂ se inyecta en estos acuíferos salinos y no aprovechables para otros fines, a profundidades superiores a 800 m en fase densa (líquido o fluido supercrítico). Debido a que en esas condiciones flota, es necesario que exista alguna roca impermeable encima del acuífero que selle éste físicamente, y con la que pueda reaccionar el CO₂ no disuelto para formar carbonatos.

1.4.5. Almacenamiento oceánico

El océano es con diferencia el lugar con mayor potencial de almacenamiento de CO₂. Se estima que ya contiene unas 40000 Gt de carbono, mientras que la atmósfera sólo contiene 750 Gt, y la biosfera terrestre unas 2200 Gt. Se espera que en una escala de mil años, alrededor del 80% de las emisiones antropogénicas actuales se hayan absorbido de forma natural en los océanos, pero es un tiempo demasiado largo y para aprovechar esta capacidad de almacenamiento es necesario introducir directamente el CO₂ en el océano. En función de la profundidad a la que se inyectara el CO₂ se prevén distintos comportamientos (Figura A1.14):

- a) a profundidades inferiores a 500 m y a la presión hidrostática correspondiente (~50 atm) el CO₂ sufriría de inmediato una evaporación, y las burbujas ascenderían hasta la superficie.
- b) Entre 500 y 3000m, el CO₂ líquido es menos denso que el agua marina, por lo que flotaría. No obstante, modelos hidrodinámicos predicen que si las gotas iniciales tuvieran un diámetro inferior a 1 cm, las gotas se disolverían completamente antes de recorrer 100 metros.

c) A profundidades superiores a 3000 m, el CO₂ líquido es más denso que el agua marina, por lo que se hundiría y formaría una fase inmiscible con el agua en el fondo (los efectos en el fondo marino a largo plazo así como la estabilidad de la fase de CO₂ todavía no se conocen bien).

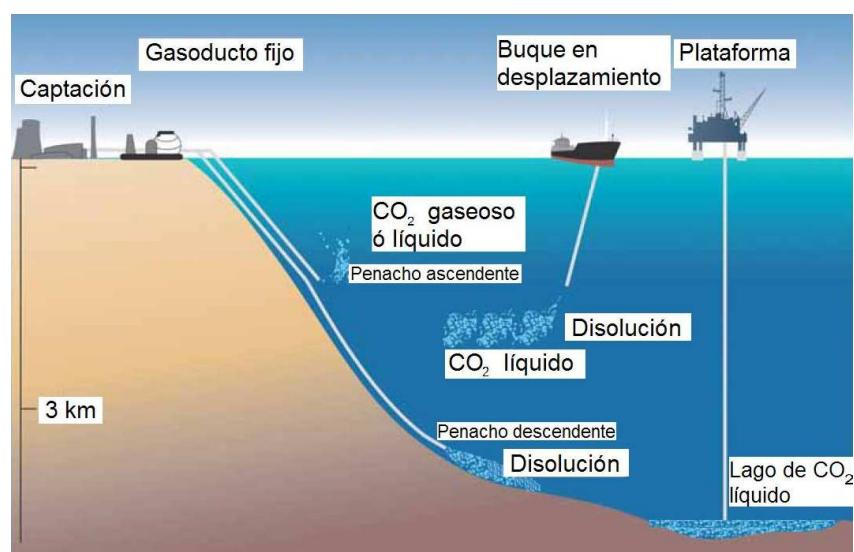


Figura A1.14: Almacenamiento oceánico de CO₂. Fuente: IEA

En cualquiera de los casos el pH del agua en torno a los puntos de inyección se altera de forma importante con la consiguiente alteración de la vida marina y requiere un mayor estudio para disminuir el impacto medioambiental. La inyección física del CO₂ en el mar podría hacerse de varias formas (figura 1.14) a través de gasoductos fijos desde tierra, desde buques en movimiento dispersando el CO₂ en diferentes puntos o a partir de una plataforma fija que alcanzara una zona muy profunda donde la presión obligara al CO₂ a permanecer en fase líquida, inmiscible con el agua marina, formando de este modo una especie de lago.

1.4.6. Almacenamiento en forma mineral

A pesar de considerarse el CO₂ como el estado del carbono más bajo energéticamente, puede reaccionar exotérmicamente con distintas especies minerales para formar carbonatos (Zevenhoven R. and col., 2001). De hecho, estas reacciones se dan espontáneamente en la naturaleza, por ejemplo:



De este modo, se obtienen unos productos totalmente estables, no tóxicos y en fase no gaseosa, sin ningún peligro de fuga o escape de CO₂ y que se pueden devolver a la mina de donde se extrajo el mineral original, sin ningún tipo de problema medioambiental.

Los silicatos conteniendo óxidos de calcio y/o magnesio son los candidatos principales para este tipo de reacción ya que se encuentran en grandes cantidades. Se estima que una planta de carbón de una potencia de 1 GW necesitaría entre 45-55 kt/día de óxido mineral (dunitas, serpentinas, fosteritas...) cifra no excesiva si se compara con las 30 kt diarias que se extraen de una mina convencional de cobre en los Estados Unidos (Lackner K. S., and col., 1997).

El principal inconveniente de este proceso es que la reacción es muy lenta y no es posible en esas condiciones llevarlo a escala industrial. Se está investigando para acelerar el proceso y para poderlo hacer viable. Así, en Albany Research Center (O'Connor W. K and col.) se investiga sobre esta cuestión y hasta ahora los mejores resultados ha sido la reacción de una disolución de bicarbonato (NaHCO_3), cloruro sódico (NaCl) y mineral reactivo pretratado térmicamente (olivina, MgSiO_4 , o serpentina, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) para producir una conversión del silicato a carbonato de un 78%, a 155°C y 185 atm de presión parcial de CO_2 después de 30 minutos de reacción. No obstante, estas condiciones son todavía muy severas.

ANEXO 2. OXICOMBUSTIÓN.

Debido a que todo el trabajo realizado en este proyecto se basa en la tecnología de la oxícombustión, este anexo pretende dar una visión con mayor profundidad de la citada tecnología.

2.1. Introducción teórica.

La opción de oxícombustión consiste esencialmente en quemar el combustible con un gas carente de nitrógeno. Para ello, es preciso la instalación de una unidad de separación de aire (ASU) que proporcione el oxígeno necesario. Este oxígeno mezclado con CO_2 recirculado para moderar la temperatura, será el gas de reacción y proporcionará a la salida de la caldera una corriente casi pura de CO_2 lista para ser secada, comprimida y confinada. Las ventajas que en principio tiene la oxícombustión es que permite aprovechar una parte de las instalaciones existentes, aunque por el momento, las opciones tecnológicas disponibles para la ASU consumen mucha energía y penalizan la eficacia. La tecnología de la oxícombustión se explica con éxito en la fabricación de vidrio, sin embargo la utilización en centrales eléctricas requiere un gran cambio de escala que plantea retos importantes.

2.2. Oxícombustión en turbinas de gas.

En principio la oxícombustión no es sólo aplicable a las centrales térmicas de carbón sino también a las de gas natural. Sin embargo, en este caso, y como consecuencia de las diferentes propiedades del gas que se pasa a través de la turbina, un ciclo combinado con turbina de gas requiere modificaciones en el compresor, turbina, el combustor, el sistema de enfriado de la turbina y el de recuperación de calor. En general se distinguen dos tipos de turbina de gas: con unidad externa de separación de oxígeno y con separación interna de oxígeno (Anheden M. and col.,2005. Sundkvist and col.,2001). En cualquiera de los dos casos la implantación de esta tecnología requiere la construcción de una planta nueva.

2.3. Oxícombustión en calderas de carbón.

La mayoría de las calderas de combustión de carbón que existen en la actualidad son de carbón pulverizado y la posibilidad de re-convertir estas calderas a oxícombustión es lo que ha hecho que esta opción incrementara su interés. Es además una tecnología relativamente simple y puede aplicarse también en combinación con otras tecnologías de combustión de carbón como el lecho fluidizado circulante o combustión de carbón pulverizado a presión que alcanzan mayores eficacias. En una caldera convencional de carbón pulverizado, el carbón se inyecta en quemadores arrastrado por aire y se quema en la caldera. El gas de salida está compuesto fundamentalmente por N_2 , CO_2 ($\approx 15\%$) y O_2 ($\approx 3\%$) y arrastra partículas sólidas que se recogen en precipitadores electrostáticos, y gases sujetos a regulación como NO_x y SO_x que se eliminan en sistemas específicos de limpieza. En la oxícombustión con recirculación de gas, el carbón se inyecta con CO_2 seco recirculado de la caldera y el aire secundario se encuentra compuesto por una mezcla de O_2 procedente de la unidad de separación (ASU) diluido con CO_2 recirculado en donde se quema el carbón. El gas de salida ocupa menos volumen, apenas contiene N_2 , la cantidad de NO_x se reduce considerablemente haciendo posible la innecesaria presencia de des- NO_x y la existencia de una unidad de desulfuración depende de las exigencias para el transporte y almacenamiento del CO_2 .

Sin embargo, a pesar de estas ventajas, la opción de aprovechamiento de la caldera ya existente conlleva dos puntos en donde se lleva la mayor parte de pérdida de eficacia: la ASU y la compresión del CO₂ para su confinamiento.

2.4. Unidad de separación de oxígeno.

De las opciones tecnológicas para la separación de oxígeno, la única que está en condiciones de implementarse a gran escala en la actualidad es la criogenización (cryo-ASU). En este proceso el aire se comprime y enfría a la vez que se elimina el agua condensada, después se hace pasar por una unidad de purificación para eliminar el CO₂ y agua residuales. El gas se somete a una destilación criogénica con columnas sucesivas de alta y baja presión (ver Figura A2.1). Si se desea oxígeno de elevada pureza basta con aumentar el número de columnas y los costes. En general se considera que un 97-98% O₂ es adecuado para la oxicomcombustión. Esta tecnología se encuentra muy estudiada y no se esperan grandes avances que permitan ahorros significativos en su implantación. Las unidades existentes en la actualidad son capaces de producir 4000 t O₂/día. La opción de abaratar los costes de obtención de oxígeno debería pasar por la implantación de una nueva tecnología. De las opciones que se barajan la más prometedora es la de las membranas de transporte iónico (ITM), capaces de trabajar a gran escala y a elevadas temperaturas. Si las estimaciones se confirman, la sustitución de una unidad cryo-ASU por las membranas ITM supondrá un ahorro en la inversión del 48% y un 68% de energía en una planta de oxicomcombustión.

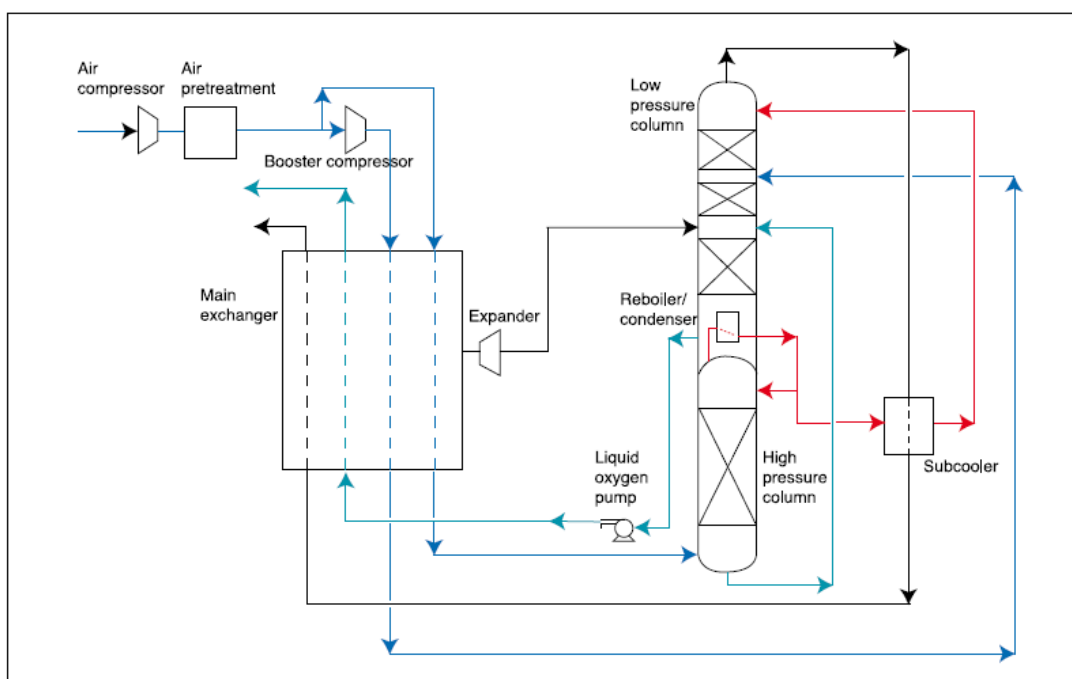


Figura A2.1. Esquema de la obtención de oxígeno por destilación del aire líquido. Fuente IPCC

2.5. Acondicionamiento del CO₂

Los requerimientos del CO₂ para su transporte y/o almacenamiento dependen del destino final del mismo tales como almacenamiento directo para la mejora del rendimiento de pozos de gas o petróleo o confinamiento en capas de carbón, transporte en gasoducto o en tanques (7-20 bar de presión), etc.

La compresión requiere una energía de 80-120 kWh dependiendo de la eficacia del compresor, las impurezas del CO₂, las oportunidades de integración y la presión de salida. La compresión produce calor que puede aprovecharse para mejorar los rendimientos.

2.6. Zonas de transferencia de calor

La combustión del carbón en O₂/CO₂ produce gases con diferentes propiedades físicas y térmicas que afectan a los procesos de transferencia de calor y al generador de vapor. La capacidad calorífica y la densidad aumenta en oxidcombustión y disminuye la velocidad del gas y el flujo. La mayoría de los estudios existentes se han basado en planteamientos para conservar la caldera. Por este motivo, los objetivos eran obtener unas condiciones de combustión lo más parecidas posibles a la combustión convencional con aire. Esto requiere la recirculación de aproximadamente 2/3 del gas de salida. Sin embargo, las futuras calderas generadas permitirán optimizar las temperaturas, tamaño de la caldera y recirculación de gases para alcanzar mayores eficacias.

2.7. Fugas de aire

Es importante mantener en los menores niveles las fugas de aire ya que dificultan la separación de CO₂. Este es uno de los mayores problemas para el aprovechamiento de las calderas existentes ya que se estima que las fugas pueden alcanzar un 8-16%.

2.8. NO_x y SO_x

En general se menciona una reducción de NO_x en oxidcombustión referida a la combustión con aire debido a la carencia o baja concentración de N₂ en el gas de reacción. Otros factores que tienen influencia son la reducción de NO_x en los volátiles y el reciclado de NO_x.

Dependiendo del tipo de combustible y las condiciones de operación, las reducciones de NO_x referido al carbón alimentado pueden alcanzar un 50% (Buhre and col.,2005. Hu and col., 2001).

En cuanto a las emisiones de SO_x se ha apreciado una reducción de la conversión del azufre en el carbón a SO₂ de un 27% al realizarse el cambio de aire a oxidcombustión (Tan and col.,2006). Una posible explicación puede ser la mayor concentración de SO₃ en oxidcombustión, que puede conllevar a la retención del azufre en las cenizas o en depósitos del horno. Sin embargo, la concentración de SO₂ en los gases de oxidcombustión es mayor debido a la recirculación de gases. En este contexto, el control de la temperatura de los gases de salida es más crítico ya que la formación de ácido sulfúrico puede provocar la corrosión de los materiales, lo que llevaría a necesitar la eliminación del azufre del gas a recircular.

ANEXO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1. Porosimetría de mercurio

3.1.1 Introducción teórica de la técnica

La porosimetría de mercurio es una técnica ampliamente utilizada para el análisis de poros. La técnica determina el volumen de mercurio forzado a entrar en los poros como una función de la presión, la cual está relacionada con el tamaño de poro mediante la ecuación de Washburn (E 3.1). En esta técnica, la muestra se coloca en un recipiente impermeable. El recipiente con la muestra en su interior es sometido a vacío (a fin de desgasificar la muestra) y rellenado con un volumen conocido de mercurio. A continuación se aplica presión al mercurio de forma progresiva, produciéndose una intrusión gradual del mercurio en el medio poroso evacuado, seguida por la extrusión (es decir la expulsión del mercurio desde la estructura porosa) a medida que la presión va disminuyendo. A baja presión el mercurio solo está forzado a penetrar en canales porosos de gran diámetro de la muestra. Por tanto, el cambio de volumen de mercurio es pequeño. Cuando se aumenta la presión, el mercurio penetra en los poros más pequeños y se produce una gran reducción del volumen de mercurio. La porosimetría de mercurio es ampliamente empleada para determinar la distribución de tamaños de poro en el rango de 2 nm a 1 mm de sólidos porosos mediante el análisis de la curva de intrusión, desde presiones de 4×10^{-3} hasta 414 MPa (0.6 – 60000 psia).

El volumen de mercurio intrusionado en la muestra es registrado junto con el valor de la presión aplicada. Estos pares de valores describen la curva volumen de mercurio intrusionado frente a presión aplicada. Estos datos experimentales se analizan mediante la ecuación de Washburn:

$$P = \frac{-2 \cdot \sigma \cdot \cos(\theta)}{r} \quad (\text{E3.1})$$

donde P es la presión aplicada, σ es la tensión superficial del mercurio medida a la temperatura del ensayo, θ el ángulo de contacto entre el mercurio y las paredes del capilar o poro, y r el radio equivalente del poro que se llena con mercurio, suponiendo que su sección transversal es circular (poros esféricos o cilíndricos).

La curva volumen-presión puede ser convertida, aplicando un modelo de poros adecuado, en volumen o área de poro frente a radio de poro. El modelo más simple consiste en poros de forma cilíndrica, los cuales se vacían completamente cuando la presión es reducida a cero. Sin embargo, este modelo no guarda relación con la naturaleza real de la mayor parte de los medios porosos, los cuales consisten de una red de poros no cilíndricos interconectados. Puesto que algunos de los poros en el interior de las partículas no son directamente accesibles al mercurio durante el ciclo de llenado, ellos no se vaciarán durante el ciclo de extrusión, lo cual conduce a histéresis y retención o atrapamiento de mercurio. La distribución medida del tamaño de poro es, entonces, directamente afectada por la forma del poro, la relación entre los espacios vacíos y las gargantas, y los efectos de percolación cooperativos de la estructura porosa. Por tanto, cuando la presión es liberada después de la intrusión, la extrusión revela dos fenómenos generales: histéresis entre la intrusión y la extrusión, y el atrapamiento de mercurio cuando la presión es reducida a una atmósfera (0.1 MPa). Además, ocurre

reintrusión desde el estado de retención de mercurio cuando se incrementa nuevamente la presión. Se considera, actualmente, que la histéresis de intrusión-extrusión, la retención de mercurio, y la reintrusión dependen de la geometría de la red de poros tridimensional del material, y no simplemente de la distribución del tamaño de poro. Day y col. han propuesto un modelo de intrusión/extrusión de mercurio considerando una matriz de redes cúbicas tridimensionales de nodos conectados entre sí por un poro dividido en tres segmentos, de distintos tamaños, con distribuciones unimodales y bimodales y de diferente ancho de distribución. Las distintas clases de tamaños de poros (asignados al azar) están ubicadas ya sea entremezcladas dentro de la matriz o bien separadas espacialmente. Los resultados de la aplicación de este modelo mediante simulaciones llevadas a cabo con un buen número de datos experimentales de intrusión-extrusión sobre sistemas bien caracterizados, han permitido proponer ciertas clases de comportamiento de la curva de intrusión-extrusión, figura 3.1.

1. La clase 1 está caracterizada por una curva de intrusión abrupta con un claro límite a la intrusión. La extrusión presenta un ciclo de histéresis angosto y paralelo con un grado de retención de mercurio pequeño. La reintrusión rápidamente se une a la trayectoria de la primera intrusión. Este comportamiento representa un sistema unimodal angosto.
2. La clase 2 posee un rango más amplio de intrusión con un claro límite a la intrusión. La extrusión conduce a un ciclo de histéresis ancho con un gran nivel de retención de mercurio, siendo indicativo de un amplio rango de tamaños de poro. La trayectoria de reintrusión se une con la de la primera intrusión en forma más gradual que en la clase 1.
3. La clase 3 exhibe una intrusión abrupta pero con un proceso de extrusión casi horizontal, representando un sistema complejo que contiene ya sea una distribución ancha de poros o cuellos muy angostos en cavidades más grandes. Los efectos de percolación umbral probablemente juegan un papel más importante que lo usual en este tipo de estructura.
4. La clase 4 representa estructuras bimodales con cierto grado de separación espacial. Hay evidencia de bimodalidad en la intrusión y extrusión, con ciclos de histéresis angostos y extrusión paralela a la intrusión. La reintrusión indica una bimodalidad característica. Los volúmenes relativos de poro observados en la intrusión pueden estar relacionados directamente con los dos sistemas de poros.
5. La clase 5 representa un sistema más complejo que la clase 4. Hay evidencia de bimodalidad a partir de la curva de intrusión, pero la curva de extrusión se extiende sobre ambos procesos de intrusión. La reintrusión puede indicar evidencia de bimodalidad. Esta curva es indicativa de grupos de poros intermezclados, que conducen a una incertidumbre en la asignación de valores a los volúmenes relativos de poros de los grupos de poros.

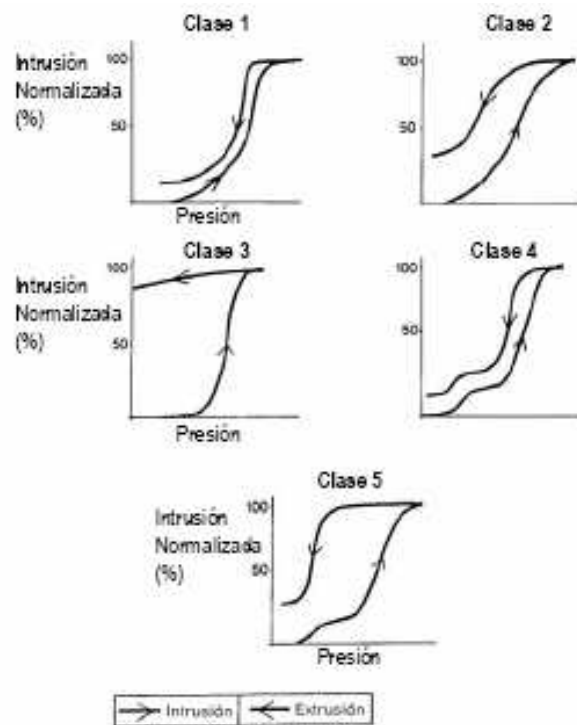


Figura 3.1: Clases tentativas del comportamiento de intrusión-extrusión.

Algunos aspectos importantes de este modelo son:

- Una meseta (plateau) terminal bien definida en la curva de intrusión es indicativa de la penetración del mercurio dentro de un volumen total de poros identificable. Por otro lado, una meseta de extrusión extensa generalmente se asocia con una estructura de poros compleja.
- Una curva de intrusión muy abrupta no siempre significa una distribución unimodal estrecha de tamaño de poro. Este tipo de estructura de poros uniforme genera un comportamiento de intrusión-extrusión único en el cual ambas curvas son abruptas y paralelas formando un ciclo de histéresis estrecho con retención de mercurio baja.
- Una curva de intrusión con dos puntos de inflexión es consistente con alguna forma de distribución bimodal, pero la cuantificación no es posible si la histéresis es ancha y la retención de mercurio es grande. Sin embargo, en el caso especial de histéresis estrechas y curvas paralelas, es probable que los dos grupos de poros estén separados espacialmente y que la mayoría de poros estrechos estén comunicados con los poros anchos.

En general, las limitaciones de esta técnica están relacionadas con:

- Los poros no son usualmente de forma esférica.
- La presencia de poros con cuellos de botella o de otras formas con cuellos estrechos que interconectan volúmenes grandes. El mismo diámetro del cuello será asignado a todo el volumen, de tal forma que las capilaridades se clasifican como poros de radio mucho más pequeño.
- La suposición de una tensión superficial constante para el mercurio.
- La fuente más grande de error en calcular el diámetro de poro es la suposición de un valor constante para el ángulo de contacto del mercurio. El ángulo de contacto entre el mercurio y la pared a medida que avanza en los poros bajo una presión en

incremento puede diferir del ángulo de contacto a medida que se retira bajo una presión que disminuye gradualmente. El ángulo de contacto puede también verse afectado por la rugosidad superficial.

- El efecto de la compresibilidad del mercurio, el contenedor de la muestra, la muestra y el aire residual al incrementarse la presión.
- La ruptura de la estructura porosa por la elevada presión del mercurio durante la intrusión.
- Los efectos del tiempo. Los porosímetros dinámicos, en los cuales la presión cambia continuamente, generan distribuciones de tamaño de poro diferentes a las correspondientes a los porosímetros estáticos, donde la presión se incrementa en pasos, con tiempo suficiente para que el sistema llegue al equilibrio entre dichos pasos.
- La dificultad en la desgasificación de los sólidos con estructuras de poros finas, donde la existencia de una capa adsorbida reduce tanto el radio de poro como el diámetro de poro efectivo.
- El error relacionado con el tamaño de la muestra para los ensayos, puesto que al tener que fraccionarla para acomodarla al tamaño del portamuestras del equipo, se origina un aumento porcentual de la porosidad medida debido a la generación de fisuras y a la apertura de poros que estaban cerrados en la muestra original.

A pesar de estas limitaciones la porosimetría de mercurio ha probado ser una herramienta útil para investigar la estructura interna de los sólidos. Sin embargo, no debe considerarse como un método absoluto y debe tenerse cuidado en la interpretación de los datos.

3.1.2. Características técnicas del equipo utilizado en el ICB.

El equipo utilizado en el Instituto de Carboquímica para realizar la porosimetría de mercurio, figura 3.2, es un Quantachrome – Poremaster 33 diseñado para medir volúmenes de poro en el rango de 0,003 a 360 μm de diámetro. El intervalo de trabajo de alta presión es 140 kPa a 231 MPa.



Figura 2.2: Porosímetro de Hg del ICB

3.2. SEM – EDX

3.2.1. Introducción teórica de la técnica

La finalidad general de esta técnica es la visualización microscópica de las muestras y el análisis, tanto cualitativo como cuantitativo, de sus elementos químicos. Las principales posibilidades que ofrece esta técnica son las siguientes:

- Observar y fotografiar zonas de la muestra, desde 10 aumentos a 200.000, con una resolución espacial de 5nm.
- Medida de longitudes, siendo la menor longitud medible 14nm.
- Distinción, mediante diferentes tonos de grises, de zonas con distinto número atómico medio.
- Análisis cualitativo y cuantitativo de volúmenes de muestra en un rango de una a varios millones de micras cúbicas.
- Mapas de distribución de elementos químicos, en los que se puede observar simultáneamente la distribución de hasta ocho elementos, asignando un color diferente a cada uno
- Perfiles de concentración, es decir, la curva de variación de la concentración de un elemento químico entre dos puntos de la muestra.

Las muestras analizadas mediante esta técnica han de ser sólidas, entendiéndose también como tales los residuos sólidos de cualquier tipo de muestra obtenidos por desecación, calcinación o filtración.

Un microscopio electrónico de barrido acoplado a un analizador de rayos X por dispersión de energías es un sistema analítico diseñado para la visualización y análisis de muestras microscópicas o de características microscópicas de las muestras. No obstante, los aumentos mínimos del microscopio, en torno a 10x, permiten una visualización y análisis que podríamos denominar macroscópicos ya que en este caso se trataría de una zona de la superficie de la muestra de varios mm².

La preparación de muestras es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se la recubre de una capa de algún material conductor tal como el grafito o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

Vemos en la figura 3.5 algunas de las señales que se utilizan en diferentes técnicas. No suele ser habitual que un mismo microscopio esté equipado con los detectores necesarios para utilizar todas estas señales. El equipo del ICB dispone de los tres detectores más comunes, que son el de electrones secundarios, el de retrodispersados y el de rayos X.

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra.

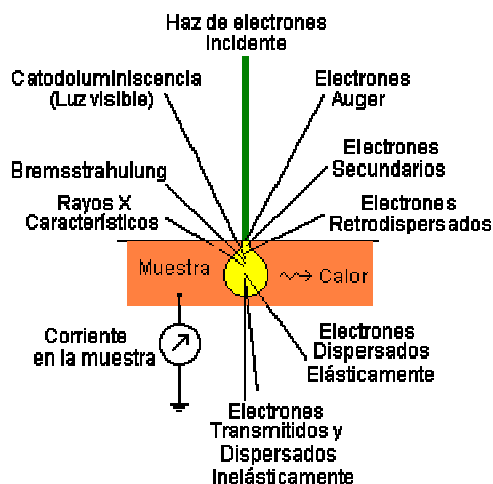


Figura 3.5: Posibles señales obtenidas en el bombardeo con electrones.

Cuando sobre una muestra inciden electrones de energía apropiada se producen rayos X (RX), cuya energía y abundancia relativa dependen de su composición. Este fenómeno se usa para analizar el contenido elemental de microvolúmenes (en un rango general de una a cientos de micras cúbicas) y es lo que se conoce normalmente como microanálisis. Esta técnica es prácticamente no destructiva, en la mayoría de los casos, y la preparación de muestras es mínima. Existen dos tipos de microanálisis de RX:

- Por dispersión de longitudes de onda, en el que la emisión de RX se discrimina por la difracción de una serie de cristales analizadores. Tiene la ventaja de conseguirse unos límites de detección más bajos, pero la desventaja de tener que buscar elemento por elemento.
- Por dispersión de energías (EDX), en el que la emisión de RX se discrimina electrónicamente. Tiene la ventaja de obtenerse de manera simultánea todo el espectro de elementos, pero la desventaja de unos límites de detección más altos. El equipo del ICB realiza los análisis por EDX.

Análisis

La adquisición de un espectro de RX consiste en recoger durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de RX que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía.

Como puede verse en la figura 3.6, un espectro de dispersión de energías se presenta usualmente como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en Kiloelectronvoltios (KeV), en este caso de 0.00 a 10.240, y el eje vertical número de cuentas o intensidad, en este caso 65536 cuentas la altura total de la escala, que se va autoajustando a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto.

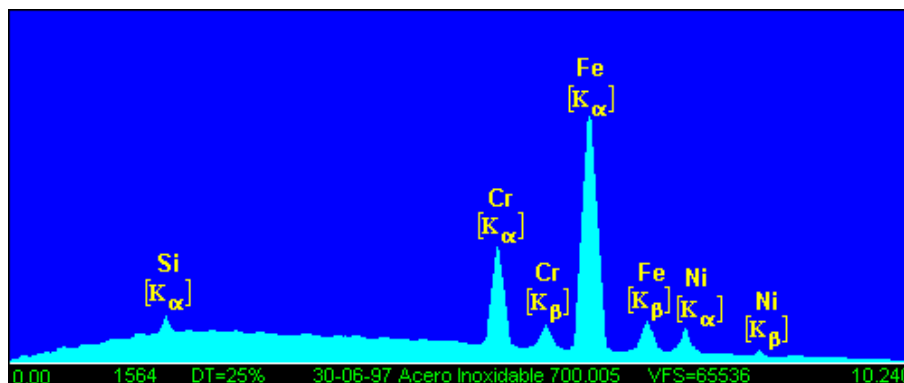


Figura 3.6: Espectro de dispersión de energía de un acero inoxidable (0,4% Si, 18% Cr, 8% Ni, 73,6% Fe).

La energía de las diferentes líneas tiene un valor determinado, por ejemplo, la línea alfa del Fe corresponde a 6.403 KeV. Las cuentas que forman el resto del pico a uno y otro lado de la energía teórica de la línea corresponden a variaciones aleatorias en la cantidad de carga que los RX generan en el detector y al ruido que el circuito electrónico introduce en la señal. La anchura de los picos a mitad de su altura dan una indicación de la resolución del detector que será tanto mejor cuanto menor sea esta anchura. La multitud de pequeños picos por encima de todo el espectro representan fluctuaciones estadísticas. Finalmente, todas estas características están superpuestas a un ruido de fondo que decae lentamente de izquierda a derecha.

Por último, una vez adquirido el espectro, con la ayuda de patrones o sin ellos y mediante el software adecuado se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos.

Perfiles de Concentración y Mapas de RX

Además de la obtención de un espectro en un punto concreto de la muestra o en una zona determinada, existen dos formas gráficas de obtener información de la señal de RX: los perfiles de concentración o perfiles de línea y los mapas de RX.

Perfiles de concentración

La técnica consiste en obtener una gráfica de la intensidad de la señal de RX de uno o varios elementos a lo largo de una línea de barrido entre dos puntos de la muestra. Sirve para ver gráficamente como varia la concentración de uno o varios elementos entre dos puntos.

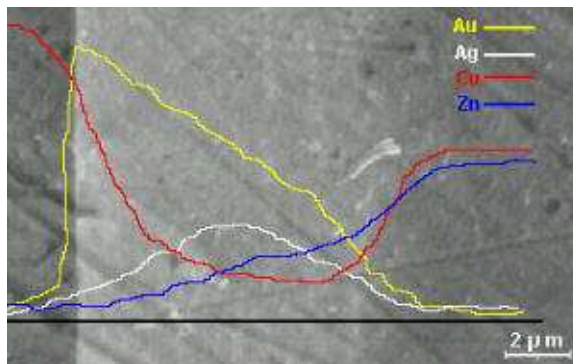


Figura 3.7: Perfil de concentración de una muestra de latón.

La imagen de la figura 3.7 corresponde a la sección transversal de un objeto de latón recubierto de un tipo de recubrimiento denominado comercialmente Gold-Filled. En el centro se observa el recubrimiento; a la izquierda, la zona más oscura es cobre que se aplica en el laboratorio para proteger la preparación de la muestra; a la derecha está el metal base (latón). Este tipo de recubrimiento tiene una característica muy particular que consiste en que presenta un gradiente de concentración de oro desde 58,5% en el exterior del objeto hasta 0% en su unión con el metal base. El resto de los metales que componen la aleación del recubrimiento también varían su concentración desde el exterior hasta el metal base. Por ejemplo la plata alcanza su máxima concentración, aproximadamente en el centro del recubrimiento.

Mapas de RX

La técnica consiste en obtener un mapa de intensidad de la señal de RX de uno o varios elementos de la zona de la muestra que estemos visualizando. Sirve para ver gráficamente como están distribuidos los elementos en la zona seleccionada asignando un color diferente a cada uno. Los mapas de RX también ofrecen una imagen que podríamos denominar semicuantitativa de la concentración de los elementos mediante la densidad de puntos de un determinado color en la zona. En el caso de las imágenes de la figura 3.8 se han asignado tonos de grises en cada elemento, de forma que las zonas más oscuras corresponden a menor concentración y las zonas más claras a mayor concentración, es decir, el negro corresponde a la ausencia del correspondiente elemento.

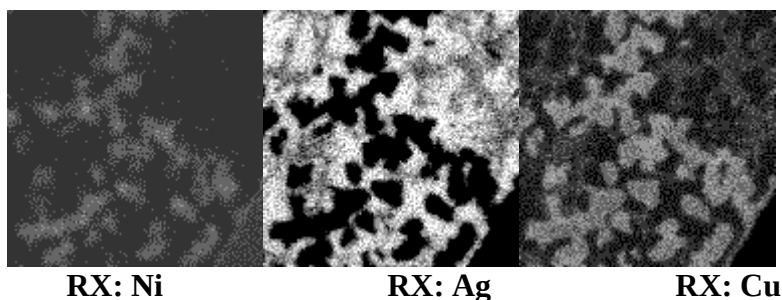


Figura 3.8: Mapas de RX de diferentes elementos.

3.2.2. Características técnicas del equipo utilizado en el ICB

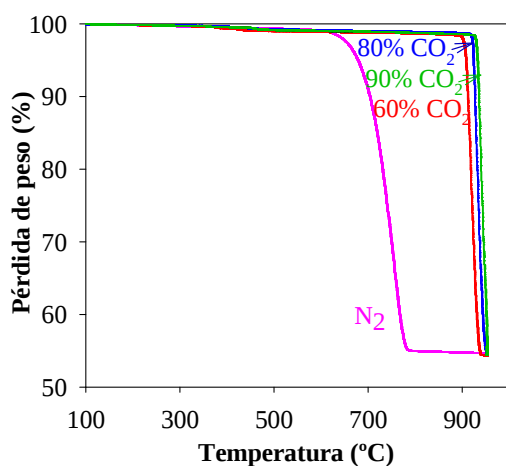
El Servicio de Análisis del ICB dispone de un microscopio SEM-EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa con analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li) y tres tipos de detectores, de electrones secundarios, de retrodispersados y de rayos X. Asimismo, dispone de un equipo de preparación de muestras que incluye el corte, pulido y recubrimiento con oro (sputtering) con espesor controlado. Ver figura 3.9.



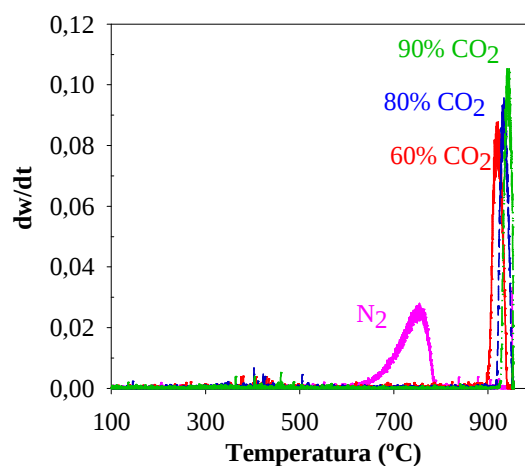
Figura 3.9: Equipo SEM-EDX del ICB.

ANEXO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES EN EL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

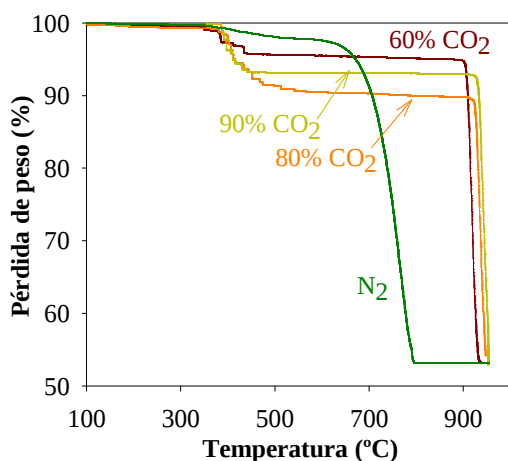
Los resultados obtenidos de la termobalanza son los registros de temperatura y peso, tomados con un determinado intervalo de tiempo. Estos datos dan la variación del peso de la muestra con el tiempo y la temperatura a lo largo de la reacción de calcinación. De la Figura A4.1 hasta la A4.6 se muestran los experimentos realizados en termobalanza para estudiar la reacción de calcinación de cada sorbente cálcico (las calizas “Granicarb” y “Brecal” y la dolomita “Sierra de Arcos”) en rampa de temperatura con diferentes concentraciones de CO_2 .



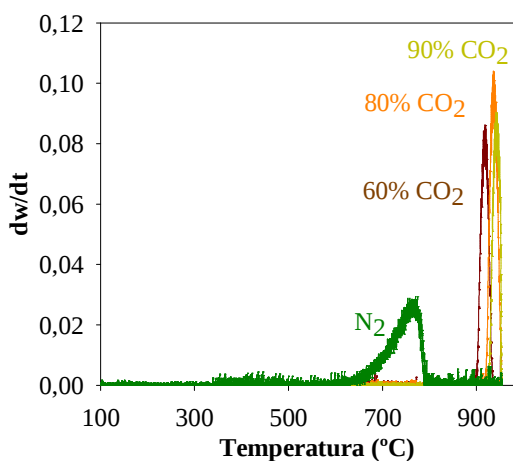
A4.1. Rampas de temperatura realizadas a la caliza “Granicarb” con diferentes concentraciones de CO_2



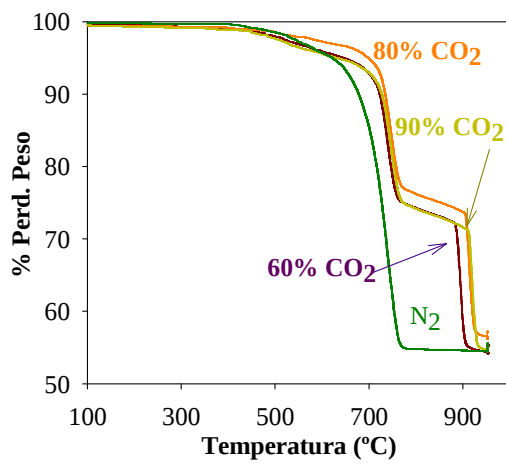
A4.2. dw/dt frente a la temperatura a partir de los datos registrados en el análisis termogravimétrico de la caliza “Granicarb”.



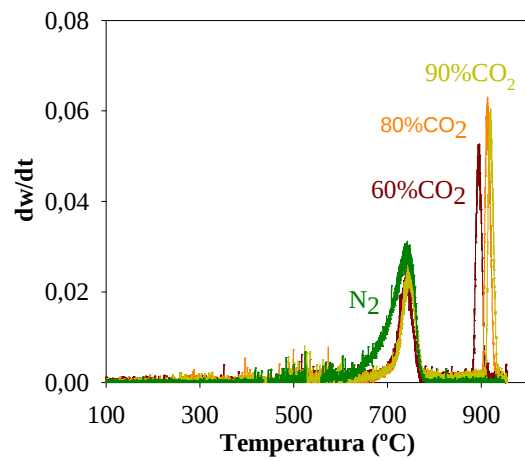
A4.3. Rampas de temperatura realizadas a la caliza “Brecal” con diferentes concentraciones de CO_2



A4.4. dw/dt frente a la temperatura a partir de los datos registrados en el análisis termogravimétrico de la caliza “Brecal”.



A4.5. Rampas de temperatura realizadas a la dolomita Sierra de Arcos con diferentes concentraciones de CO₂



A4.6. dw/dt frente a la temperatura a partir de los datos registrados en el análisis termogravimétrico de la dolomita Sierra de Arcos.

ANEXO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES EN LECHO FLUIDIZADO DISCONTINUO.

A continuación se muestran las curvas conversión-tiempo obtenidas de la experimentación realizada en el lecho fluidizado discontinuo para cada sorbente cálcico.

Caliza “Granicarb”.

Desde la Figura A5.1 a la A5.5 se muestran las curvas conversión-tiempo realizadas para estudiar el efecto de la concentración de CO_2 a diferentes temperaturas utilizando un tamaño de partícula de 0.3-0.5 mm y una concentración de SO_2 de 3000 ppm.

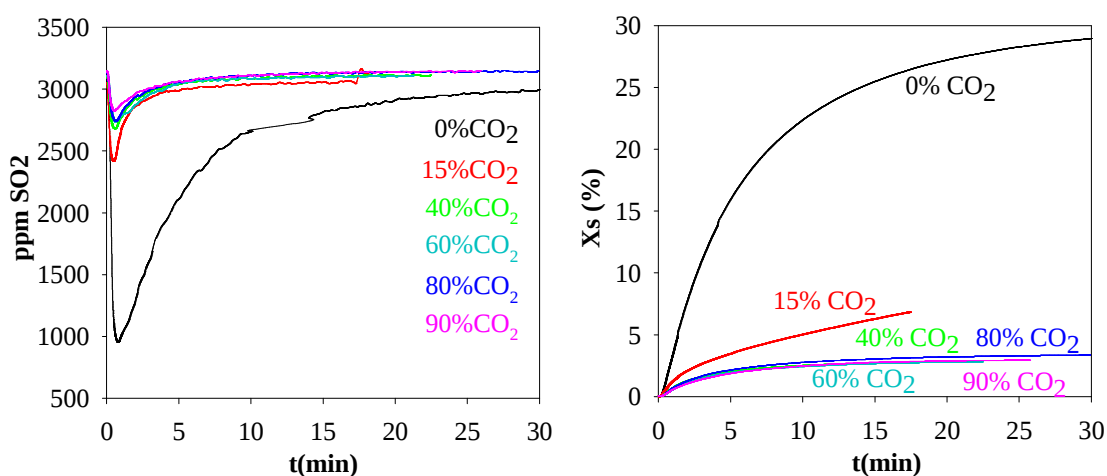


Figura A5.1. Efecto de la concentración de CO_2 a 800°C, 3000 ppm SO_2 y $dp = 0.3-0.5$ mm

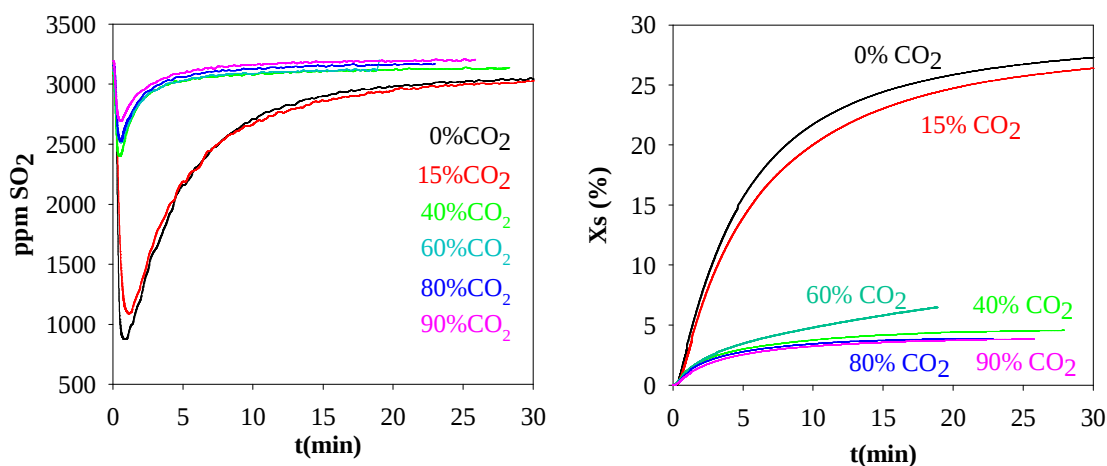


Figura A5.2. Efecto de la concentración de CO_2 a 850°C, 3000 ppm SO_2 y $dp = 0.3-0.5$ mm

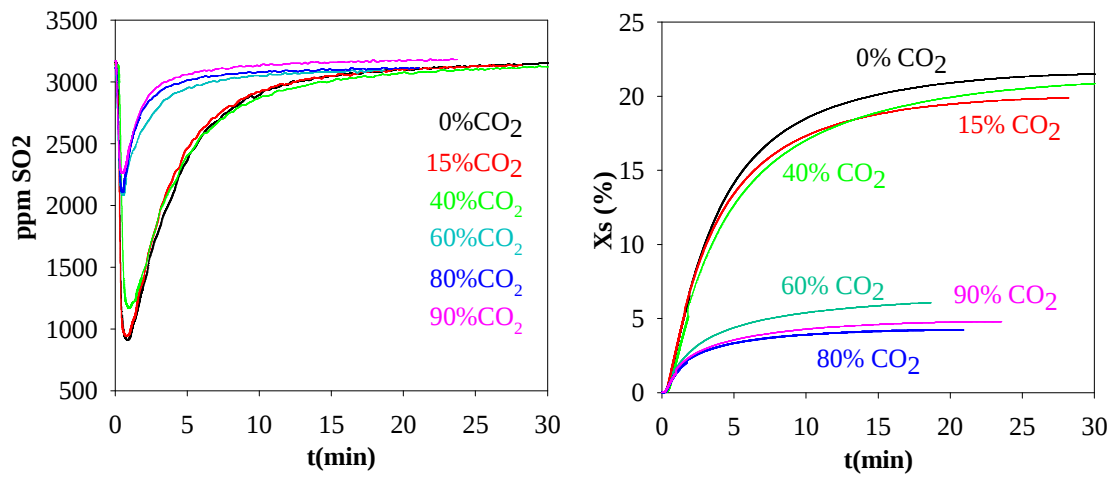


Figura A5.3. Efecto de la concentración de CO_2 a 900°C , 3000 ppm SO_2 y $\text{dp} = 0.3\text{-}0.5$ mm

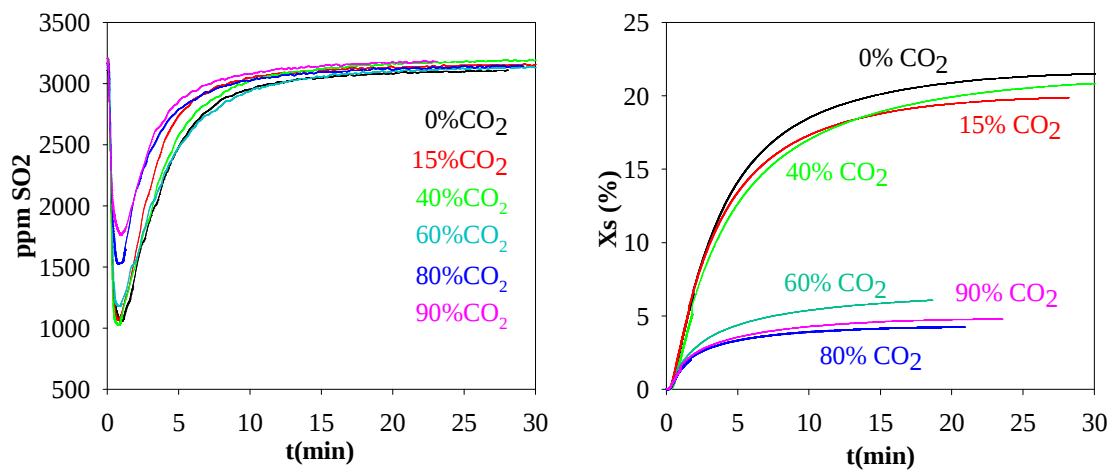


Figura A5.4. Efecto de la concentración de CO_2 a 925°C , 3000 ppm SO_2 y $\text{dp} = 0.3\text{-}0.5$ mm

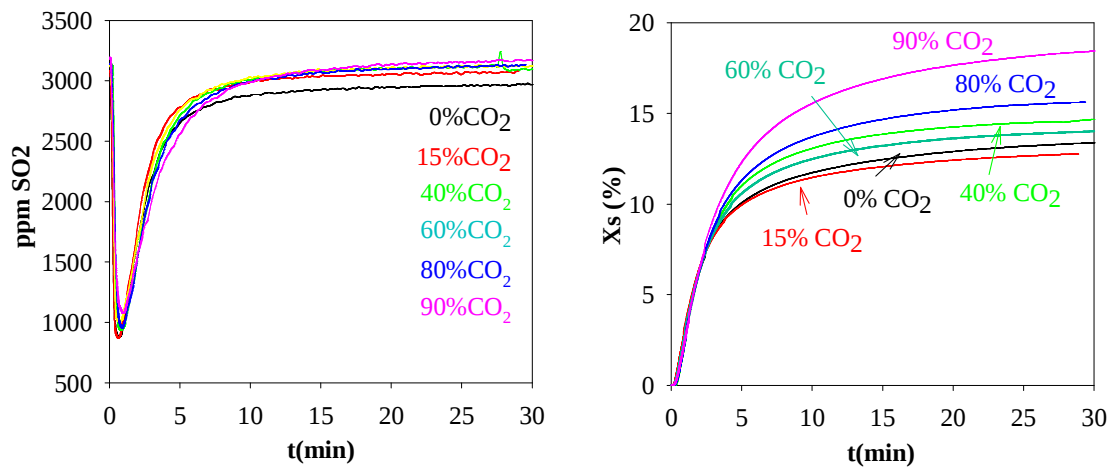


Figura A5.5. Efecto de la concentración de CO₂ a 950°C, 3000 ppm SO₂ y dp = 0.3-0.5 mm

Desde la Figura A5.6 a la A5.11 se muestran las curvas conversión- tiempo llevadas a cabo para analizar el efecto de la temperatura con diferentes concentraciones de CO₂ utilizando un tamaño de partícula de 0.3-0.5 mm y 3000 ppm de SO₂.

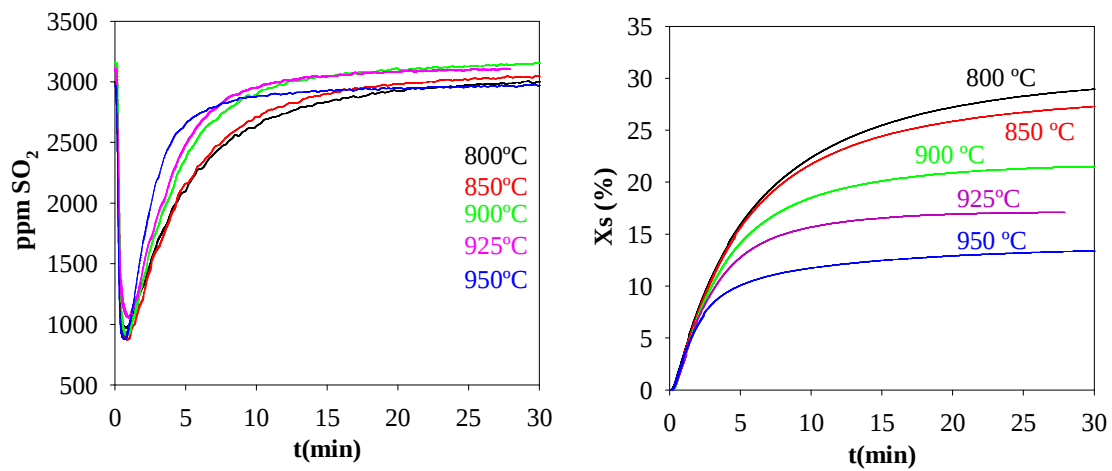


Figura A5.6. Efecto de la temperatura con un 0% de CO₂, 3000 ppm SO₂ y dp = 0.3-0.5 mm

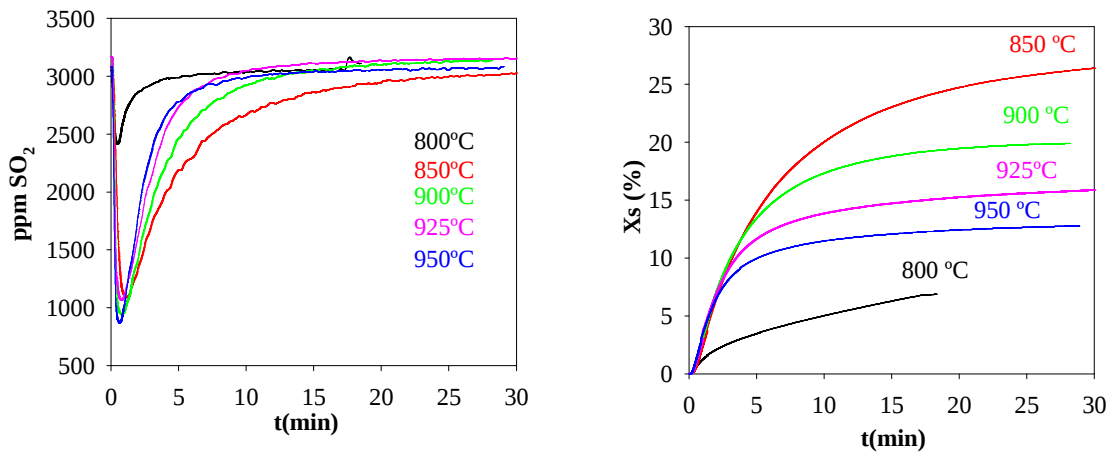


Figura A5.7. Efecto de la temperatura con un 15% de CO_2 , 3000 ppm SO_2 y $dp = 0.3\text{--}0.5$ mm

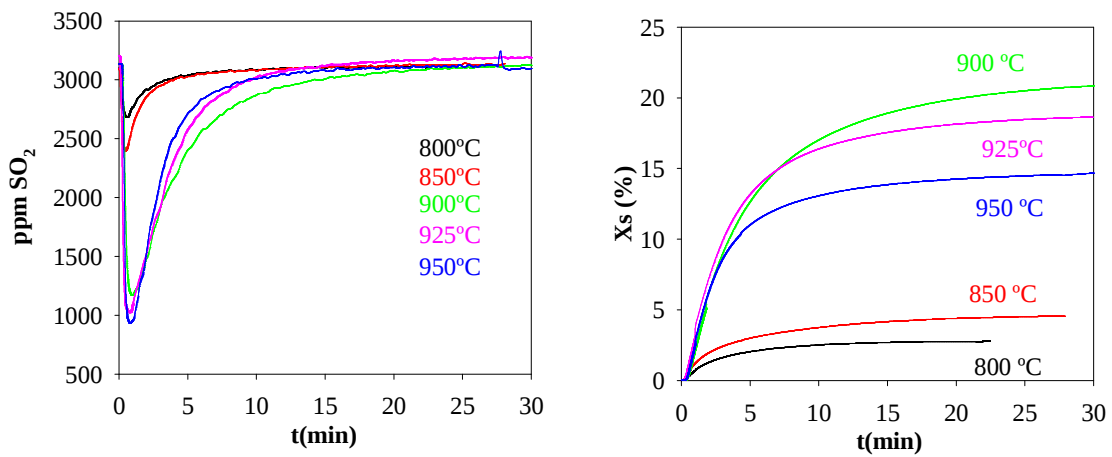


Figura A5.8. Efecto de la temperatura con un 40% de CO_2 , 3000 ppm SO_2 y $dp = 0.3\text{--}0.5$ mm

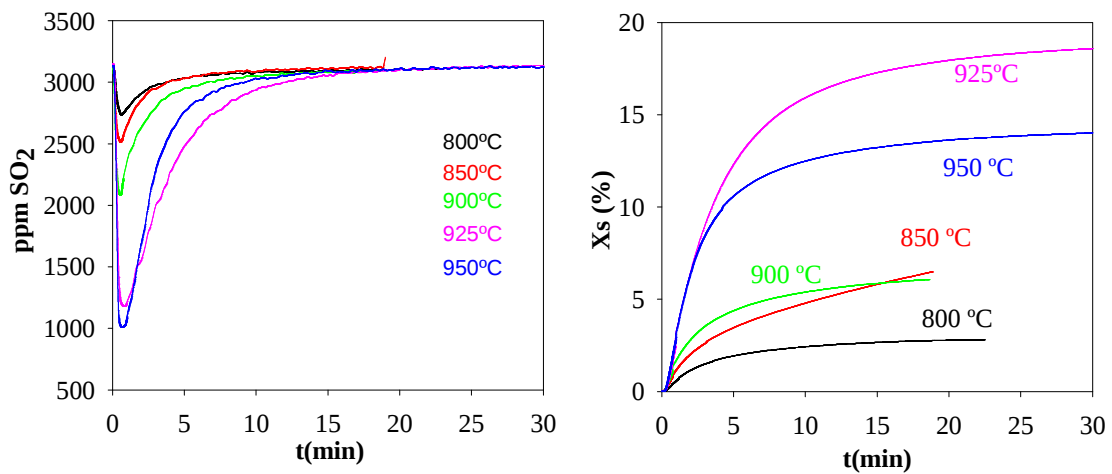


Figura A5.9. Efecto de la temperatura con un 60% de CO_2 , 3000 ppm SO_2 y $dp = 0.3\text{--}0.5$ mm

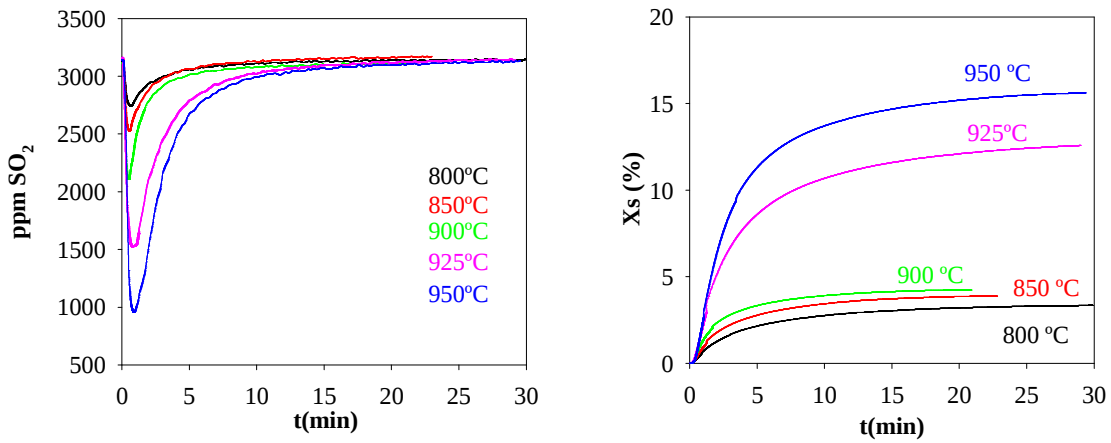


Figura A5.10. Efecto de la temperatura con un 80% de CO₂, 3000 ppm SO₂ y dp = 0.3-0.5 mm

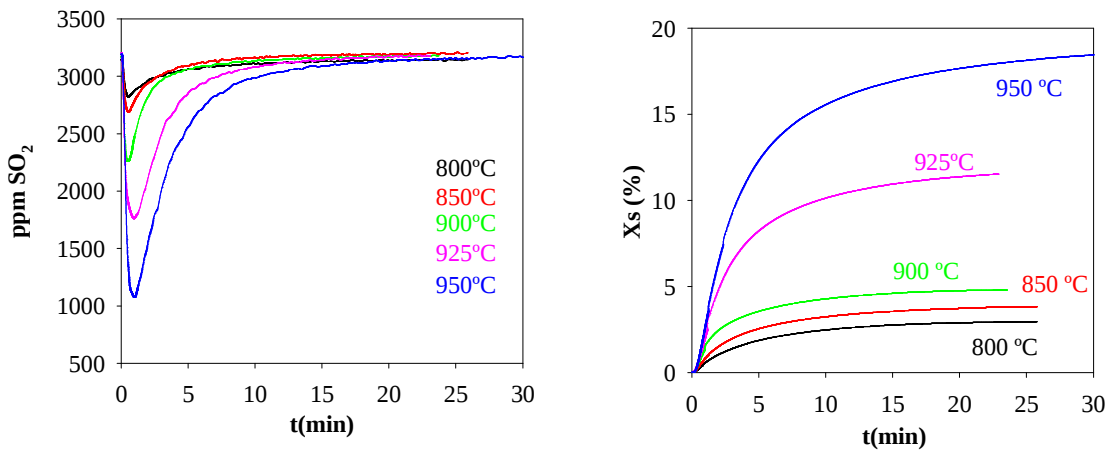


Figura A5.11. Efecto de la temperatura con un 90% de CO₂, 3000 ppm SO₂ y dp = 0.3-0.5 mm

En la Figura A5.12 se muestra la curva conversión-tiempo obtenidas para el estudio de la influencia del tamaño de partícula tanto para condiciones calcinantes (900°C, 40% CO₂) como para condiciones no calcinantes (900°C, 80% CO₂).

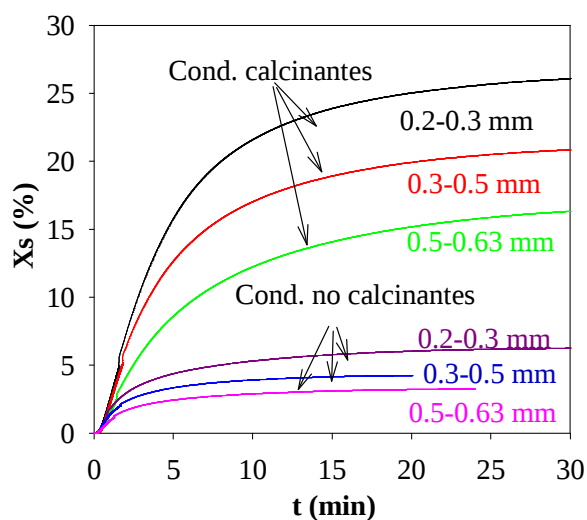


Figura A5.12. Efecto del tamaño de partícula con un 40% y un 80% de CO_2 (condiciones calcinantes y no calcinantes) a 900°C y 3000 ppm SO_2 .

En la Figura A5.13. se muestran las curvas conversión-tiempo obtenidas para el estudio del efecto de la concentración de SO_2 tanto para condiciones calcinantes como para no calcinantes.

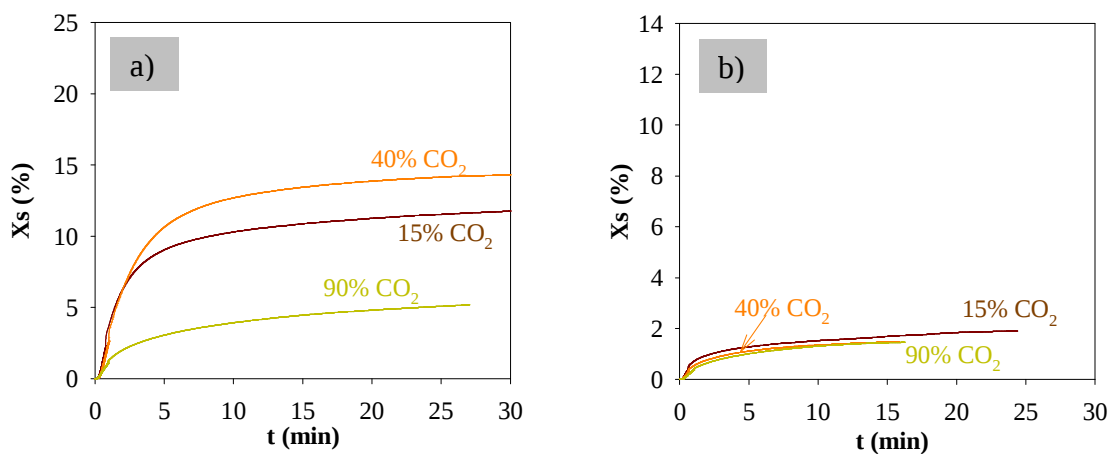


Figura A5.13. Efecto de la concentración de SO_2 . a) Condiciones calcinantes, 900°C 40% CO_2 , $d_p = 0.3-0.5$ mm. b) Condiciones no calcinantes 900°C , 80% CO_2 , $d_p = 0.3-0.5$ mm.

Caliza Breca

En la Figura A5.14 se muestra las curvas conversión-tiempo realizadas para llevar a cabo el estudio del efecto de la concentración de CO_2 para condiciones calcinantes y no calcinantes.

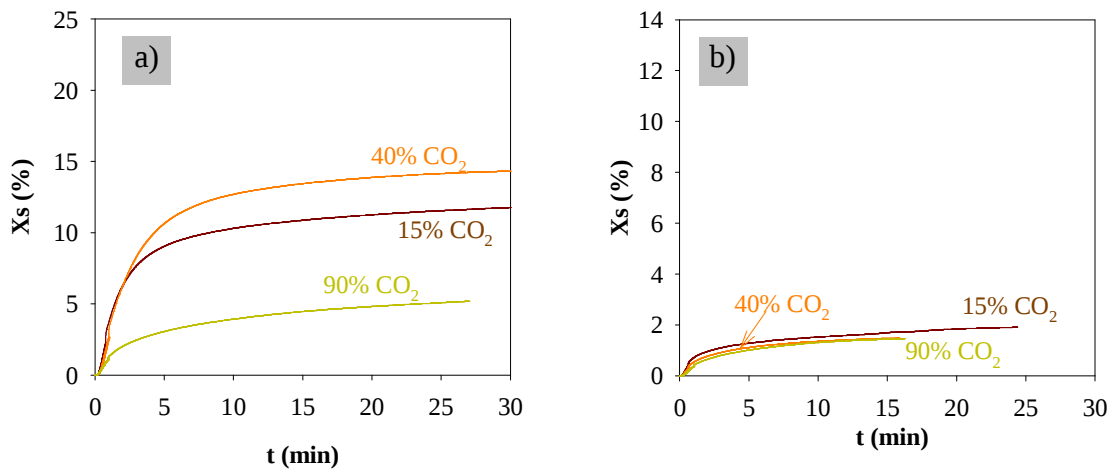


Figura A5.14. Efecto de la concentración de CO_2 . a) Condiciones calcinantes, 900°C, 3000 ppm SO_2 , $dp = 0.3-0.5$ mm. b) Condiciones no calcinantes, 800°C, 3000 ppm SO_2 , $dp = 0.3-0.5$ mm.

Dolomita Sierra de Arcos.

En la Figura A5.15. se muestra las curvas conversión-tiempo realizadas para el análisis del efecto de la concentración de CO_2 tanto para condiciones calcinantes como para condiciones no calcinantes.

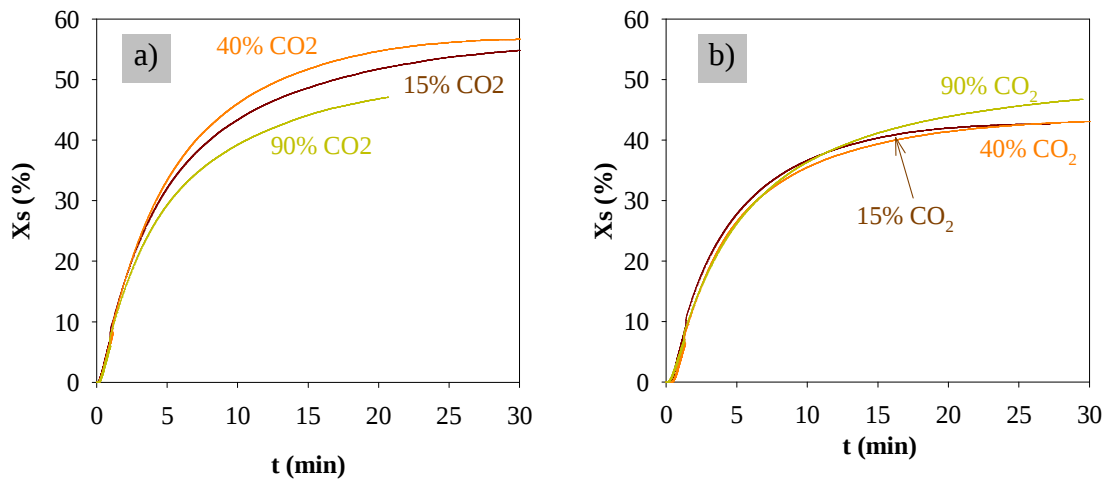


Figura A5.15. Efecto de la concentración de CO_2 . a) Condiciones calcinantes, 900°C, 3000 ppm SO_2 , $dp = 0.3-0.5$ mm. b) Condiciones no calcinantes, 800°C, 3000 ppm SO_2 , $dp = 0.3-0.5$ mm.

BIBLIOGRAFÍA ANEXOS

- Anheden M., Jinying Y., Smedt G., 2005. Desnitrogenation (or Oxyfuel Concepts). Oil&Gas Science and Technology. Rev. IFP, 60, 485-495.
- Buhre, B.J.P.; Elliott, L.K.; Sheng, C.D.; Gupta, R.P.; Wall, T.F. "Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation". Progress in Energy and Combustion Science, 2005, 31, 283–307.
- Croiset, E.; Thambimutu, K.V. "NO_x and SO₂ emissions from O₂/CO₂ recycle coal combustion". Fuel, 2001, 80, 2117-2121.
- Damen K., van Troost M., Faaij A., Turkenburg W. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies. Progress in Energy and Combustion Science 32 (2006) 215–246.
- Iain Wright ,CO₂ Storage at In Salah., CO₂ Project Manager, BP Alternative Energy. 2nd International CCS Symposium. Paris, October 4th 2007. Disponible en: http://www.colloqueco2.com/presentations2007/ColloqueCO2-2007_Session2_3-Wright.pdf y www.co2symposium.com
- IPCC, 2005. IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.
- IPCC, 2007. Barker T., I. Bashmakov, L. Bernstein, J. E. Bogner, P. R. Bosch, R. Dave, O. R. Davidson, B. S. Fisher, S. Gupta, K. Halsnæs, G.J. Heij, S. Kahn Ribeiro, S. Kobayashi, M. D. Levine, D. L. Martino, O. Masera, B. Metz, L. A. Meyer, G.-J. Nabuurs, A. Najam, N. Nakicenovic, H. -H. Rogner, J. Roy, J. Sathaye, R. Schock, P. Shukla, R. E. H. Sims, P. Smith, D. A. Tirpak, D. Urge-Vorsatz, D. Zhou, 2007: Technical Summary. In: Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [B. Metz, O. R. Davidson, P. R. Bosch, R. Dave, L. A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA
- Joule II .Powder coal combustion project. Combined cycle project clean coal technology programme 1992-95. EUR 17524 EN. Luxembourg, European Commission,1997.
- Lackner K. S., Butt D. P., Wendt C. H. Magnesite disposal of carbon dioxide. In: 22nd International Technical Conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, FL, USA, 16-19 Mar 1997. Los Alamos National Laboratory, NM, USA, pp 419-430.
- Liu H., Zailani R., Gibbs B.M. Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O₂/CO₂. Fuel 2005, 84, 833-840.

- O'Connor W. K., Dahlin D. C., Nilsen D. N. Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: results from recent studies and current status. Albany Research Center.
- Sundkvist S. G., Griffin T., Thorshaug N. P. AZEP - Development of an Integrated Air Separation Membrane -Gas Turbine. Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, October 26, 2001. Disponible en: www.entek.chalmers.se/~anly/symp/symp2001.html
- Tan Y., Croiset E., Douglas M.A. y Thambimuthu K.V., 2006. Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas. Fuel, 85, 507-512.
- Webb P.A., Orr C. Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corporation, 1997. Chapter 3.
- Zevenhoven R. and Kohlmann J. CO₂ sequestration by magnesium silicate. Mineral Carbonation in Finland. Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, October 26, 2001. Disponible en: <http://www.entek.chalmers.se/~anly/symp/symp2001.html>
- Ziock H. J., Lackner K. S. Anaerobic Hydrogen Production, Precursor to Zero Emission Coal". Harrison. Los Alamos National Laboratory, Louisiana State University, Marzo 2006. Disponible en <http://www.zeca.org>