



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

USO DE LA TÉCNICA POWER TO GAS EN LA INDUSTRIA SIDERÚRGICA USING THE POWER TO GAS TECHNOLOGY IN THE IRON AND STEEL INDUSTRY

Autor/es

Ignacio Nieto Usón

Director/es

Luis Miguel Romeo
Manuel Bailera

Facultad / Escuela
Año

*Universidad de Zaragoza/ Escuela de Ingeniería y
Arquitectura/2020*



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe entregarse en la Secretaría de la EINA, dentro del plazo de depósito del TFG/TFM para su evaluación).

D./D^a. _____, en
aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de
septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el
Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,
Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
(Título del Trabajo)

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser
citada debidamente.

Zaragoza,

Fdo:

USO DE LA TÉCNICA POWER TO GAS EN LA INDUSTRIA SIDERÚRGICA

RESUMEN

En el presente Trabajo de Fin de Máster, se trata de investigar la posibilidad de aplicar el sistema Power to Gas con recuperación de CO_2 a una acería que sigue la ruta BF-BOF, con la finalidad de ser capaces de reducir la contaminación de CO_2 .

Para ello es necesario analizar cada una de las etapas que forman esta ruta, para poder saber la energía consumida y necesaria en cada una, así como las toneladas de CO_2 generadas en cada uno de estos procesos.

El Power to Gas es un sistema que nos permite aprovechar el CO_2 que se genera, y mezclándolo con H_2 proveniente de energías renovables, generar gas natural sintético (CH_4), que usaremos como combustible en aquellas etapas del proceso que sea factible. De esta forma, somos capaces de tener un ciclo cerrado de carbono, en el que, el CO_2 emitido se transforma en gas natural, para pasar a ser una entrada a nuestro proceso.

Se analizará la viabilidad de este sistema, teniendo en cuenta diferentes supuestos, y obteniendo valores de ahorro de CO_2 por tonelada de acero producido.

ÍNDICE

7. ANEXO 1. DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE LA INDUSTRIA DEL ACERO.....	3
7.1 COKING.....	3
7.2 SINTERING.....	4
7.3 IRON MAKING (BLAST FURNACE)	5
7.4 STEEL MAKING (BASIC OXIGEN FURNACE).	6
7.5 CASTING	9
7.6 HOT ROLLING	10
7.7 COLD ROLLING	10
7.8 FINISHING.....	10
8. ANEXO 2. DESCRIPCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DISPONIBLE EN EL PTG.	12
8.1 ELECTROLIZADORES.....	12
8.2 CAPTURA DE CO ₂	14
8.3 REACTORES DE METANIZACIÓN.	17
BIBLIOGRAFÍA	21

7. ANEXO 1. DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE LA INDUSTRIA DEL ACERO.

En este anexo, se va a hacer una descripción detallada de cada uno de los procesos de la creación del acero

7.1 COKING

El proceso de coke making es necesario para la obtención de coque, material imprescindible en el iron making o blast furnace. El coking es una carbonización del carbón a altas temperaturas (1100 °C) en una atmosfera sin oxígeno, para concentrar el carbón. Durante este proceso, se pueden adoptar dos medidas diferentes: aprovechar los subproductos o no aprovecharlos.

En un proceso coke making con aprovechamiento de subproductos [1], el carbón seleccionado de las minas es mezclado antes de la carbonización, pulverizado y lubricado para tener la densidad adecuada. El carbón mezclado es cargado en una serie de hornos, los cuales comparten un flujo caliente con los hornos adyacentes (Figura 1). El carbón es reducido en una atmosfera reductora y el gas de salida es recogido y enviado a la planta de reutilización donde varios subproductos son recuperados. La transformación de carbón a coque tiene lugar de la siguiente manera. El calor es transferido de las paredes de ladrillo calientes al carbón. Desde los 375 °C a 475 °C, el carbón se descompone para formar capas de plástico cerca de las paredes. Sobre los 475 °C a 600 °C, hay una marcada evolución de brea y de hidrocarburos aromáticos, seguido de una resolidificación de la masa plástica a semicoque. De 600 °C a 1100 °C, empieza la fase de estabilización del coque. Esto es caracterizado por una contracción de la masa de coque, un desarrollo estructural del coque y una evolución final del hidrógeno. Durante la fase plástica, las capas plásticas se mueven desde las paredes hacia el centro del horno, capturando el gas liberado y creando un gas en presión, el cual es transferido a las paredes calientes. Una vez las capas plásticas han llegado al centro del horno, la masa entera ha sido carbonizada. La masa de coque incandescente es sacada del horno y es apagada de forma húmeda o seca antes de ser llevada al blast furnace.



Figura 1. Hornos de coque en batería [1].

7.2 SINTERING

El proceso de sintering forma parte de la producción de hierro, siendo necesario para posteriormente poder cargar el sinter en el blast furnace. La mayor parte del hierro apto para el empleo siderúrgico disponible en el mercado mundial tiene una granulometría comprendida entre 1 y 10 mm. Este hierro tan fino no puede ser cargado directamente en el blast furnace ya que generaría dificultades importantes de permeabilidad a los gases en la cuba del horno. Por ello, el mineral junto con fundentes y combustibles, se procesa en las plantas de sinterización, obteniéndose un producto de alta concentración en hierro, y con las características químicas y mecánicas adecuadas para servir de entrada al blast furnace.

Para la obtención del sinter se parte de partículas finas de mineral de hierro, coque (también en forma de finos y polvos de coque), así como fundentes (caliza, cal viva, olivina, o dolomita). Todas estas sustancias son mezcladas en una tolva, a la que se añade agua en la proporción correcta. A continuación, a través de una cinta móvil, se introduce este conjunto en una campana de encendido que, alimentada con gas de coquería y, en ocasiones, gas de horno alto o gas natural, prende la mezcla en bruto, calentando el material a la temperatura requerida (1100-1200 °C) [2]. Esto hace que el combustible en la mezcla se encienda, pasando a ser la combustión entonces auto sensible (1300-1480 °C), proporcionando el calor suficiente para provocar la fusión superficial y la aglomeración de la mezcla. Posteriormente, el sinter fundido se enfría al aire libre o con pulverizadores de agua, para ser finalmente triturado y tamizado, obteniendo un material con la granulometría deseada y adecuada para introducir en el blast furnace.

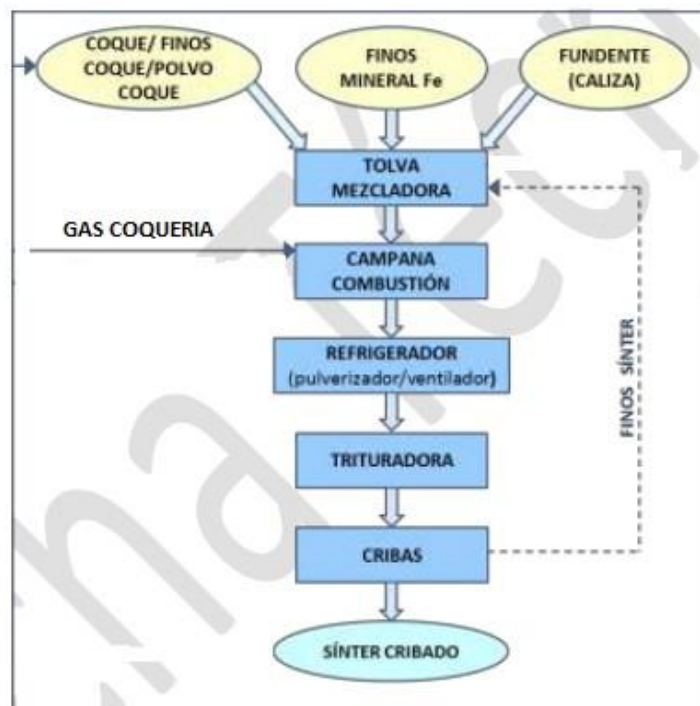


Figura 2. Esquema del proceso de fabricación del SINTER [2].

Por otro lado, la elaboración del sinter permite reciclar los productos de desecho de otros procesos de la planta siderúrgica y utilizarlos como materia prima. De esta forma se aprovechan finos de fundentes, finos de coque, finos de mineral, finos de sinter, laminillas o escorias procedentes de acerías. Su granulometría impide cargarlos directamente en el blast furnace. Gracias al sinterizado podemos reutilizarlos.

7.3 IRON MAKING (BLAST FURNACE)

El mineral de hierro crudo puede ser de diferentes tipos: magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), siderita (FeCO_3) y limonita ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [3]. Todas las impurezas en el mineral de hierro (silicio, aluminio, titanio, sulfuro y fósforo) son llamadas gangue. Todo el mineral de hierro que es sacado de las minas tiene que ser molido y si las partículas son del tamaño adecuado son directamente cargadas en el blast furnace, sino es necesario llevarlos a una planta de sintering.

Desde el siglo XVIII, el coque ha sido el fuel dominante usado en el blast furnace [3]. La función principal del coque es generar el calor requerido para el blast furnace. La combustión da lugar a CO_2 que junto al carbono forma CO que químicamente reduce el óxido de hierro a hierro normal. El coque también da soporte estructural a las capas del mineral de hierro.

El blast furnace está diseñado para trabajar a contra corriente, la carga de mineral sólido y el coque descienden, mientras los gases que son generados en la parte de abajo del horno suben. Mientras la carga desciende, es químicamente reducida, produciéndose un incremento de tamaño, como consecuencia, el tamaño del horno aumenta de arriba abajo, como se puede ver en la Figura 3. Una vez que la carga se ha fundido, el tamaño empieza a disminuir ya que se transforma en líquido, así que la parte del bosh empieza a disminuir de nuevo.

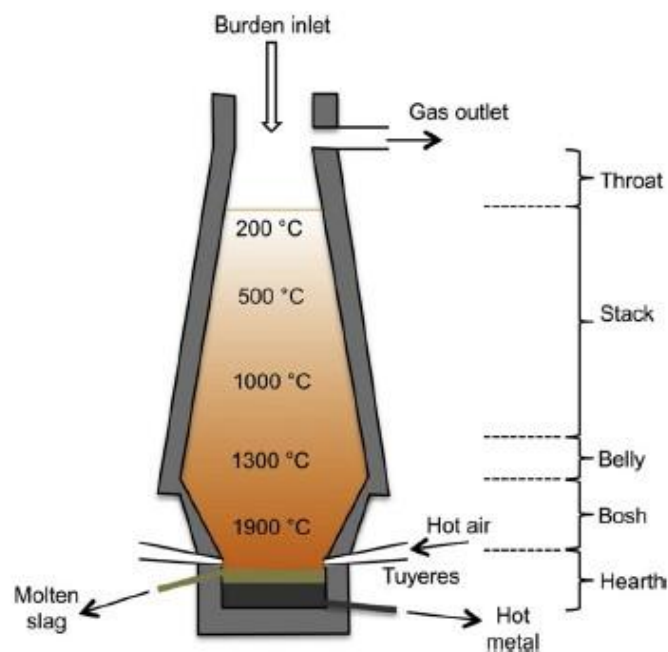


Figura 3. Diagrama esquemático del Blast Furnace [3].

La reacción química que se produce en el blast furnace es que el mineral se reduce a hierro fundido por el coque, sin embargo, es algo más complejo. El carbono en el coque prende en el área de los tuyeros (5). Como el dióxido de carbono producido está en contacto con coque incandescente, se reduce a monóxido de carbono (6). El CO producido viaja hacia arriba y reacciona con el mineral de hierro, convirtiendo la hematita, magnetita y óxido ferroso a hierro metálico (7-8-9).



La reacción directa de magnetita a hierro (10) solo ocurre una vez que el sistema está en equilibrio y a bajas temperaturas, mientras que la reducción del óxido ferroso a hierro por carbono (11) ocurre cuando la carga entra al área de bosh del blast furnace. Las reacciones de reducción del carbono directo son endotérmicas, y es necesario aportar calor [3].



Las gangue son también reducidas en el blast furnace. Durante el proceso, caliza ($CaCO_3$) es añadida para juntar los productos desechables: sílice (SiO_2), pentóxido de fósforo (P_2O_5), sulfuro de calcio (CaS), óxido de magnesio (MgO) y alúmina (Al_2O_3). Todo esto forma escorias, las cuales flotan encima del metal fundido. El fósforo producido se disuelve en el metal y tiene que ser eliminado en el siguiente paso.

7.4 STEEL MAKING (BASIC OXIGEN FURNACE).

Una vez que es producido el pig iron en el blast furnace, el hierro fundido es enviado al basic oxygen furnace (BOF), donde se combina con scrap de acero y cal ($CaO/Ca(OH)_2$) o dolomita ($CaMg(CO_3)_2$). El método BOF puede manufacturar trescientas toneladas de acero en menos de una hora. El diseño más comúnmente usado es un recipiente cilíndrico con la parte de arriba con forma de cono abierto (Figura 4). Hay un agujero en un lado del recipiente para muestrear y analizar la escoria. En el otro lado hay un mecanismo que permite girar el recipiente, que tiene diferentes funciones.

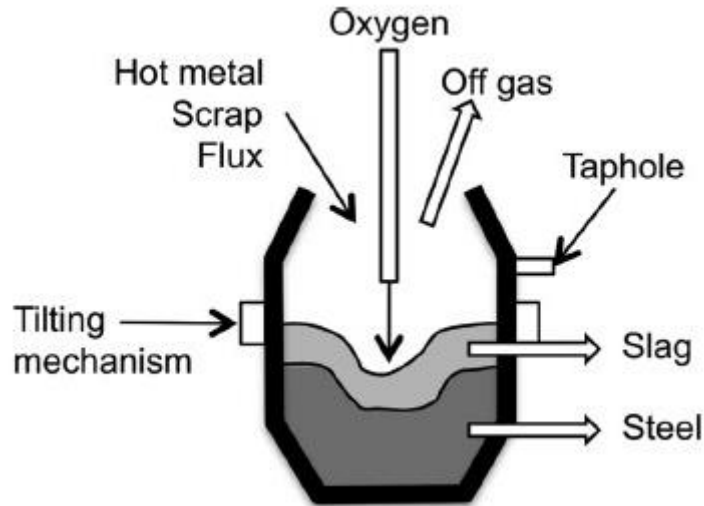


Figura 4. Esquema del Basic Oxygen Furnace [3].

El scrap es cargado al horno mientras el hierro fundido está en la parte de arriba. El scrap ayuda a mantener la temperatura del horno (1600- 1650 °C) permitiendo que las reacciones químicas necesarias tengan lugar. Una lanza de oxígeno enfriada por agua es cargada en el horno soplando 99% de oxígeno puro y se introduce sobre 2 metros sobre la superficie del metal fundido. Inmediatamente después de que la lanza de oxígeno ha sido cargada, la cal es cargada, la cual se combina con los elementos indeseados para formar escorias [3]. Inicialmente, mientras el oxígeno está siendo soplado, tres reacciones separadas de oxidación tienen lugar (12-13-14).



La distribución de oxígeno entre el metal y las escorias es controlada por la altura de la lanza y el flujo de oxígeno. La reacción más importante que tiene lugar es quitar el carbono (15-16).



La Figura 5 muestra cómo cambian las concentraciones de diferentes elementos en el horno durante el proceso de soplado de oxígeno. La oxidación del carbono es una reacción crítica ya que la reacción produce grandes cantidades de gases de CO y CO₂ que ayudan a agitar el baño y ayudan a quitar el hidrógeno, nitrógeno y algunas de las inclusiones no metálicas.

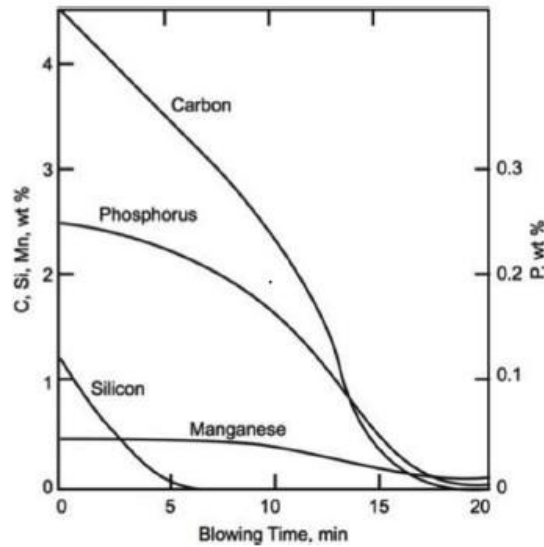
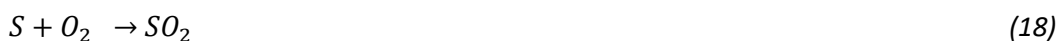


Figura 5. Cambios en la composición del metal durante el soplado de oxígeno [3].

El silicio que se quita (17-18) ocurre en el proceso de soplado (Figura 4). Lo mismo ocurre con el magnesio (19-20). Sin embargo, el perfil del tiempo para la reacción del magnesio puede ser atribuida al aumento de temperatura y a la composición de las escorias (Figura 5).



La reacción del fósforo (21) es muy sensible a las condiciones del baño del metal. Durante el periodo de soplado del oxígeno, el 12-25 % del sulfuro disuelto es directamente oxidado (22), pero la desulfuración es lenta porque es controlada por la difusión. Parte del sulfuro es quitado cerca del comienzo del proceso cuando la temperatura es todavía baja debido a la reacción con magnesio (23).



La composición química del metal producido es determinada por testeo del metal fundido cerca del final del ciclo de soplado. Una vez que la composición deseada es alcanzada, la lanza se saca y el acero fundido es vertido en un cazo. El acero es vertido a moldes o a plantas de casting, y las escorias son vertidas a cazos separados y enfriados por aire o agua.

Como una gran cantidad de oxígeno ha sido soplado a los baños de acero, hay frecuentemente un exceso de oxígeno en el acero. Para desoxidar el acero, son añadidos materiales que tienen una alta afinidad al oxígeno, como magnesio, silicio, aluminio,

vanadio, boro y titanio. Si hay demasiada concentración de desoxidante añadida, hay un riesgo de obtener acero desoxidado.

7.5 CASTING

En este proceso, el acero fundido se va vertiendo de forma continua sobre moldes, los cuáles les dan la forma que nos interesa. En la Figura 6, podemos ver un esquema del proceso de casting.

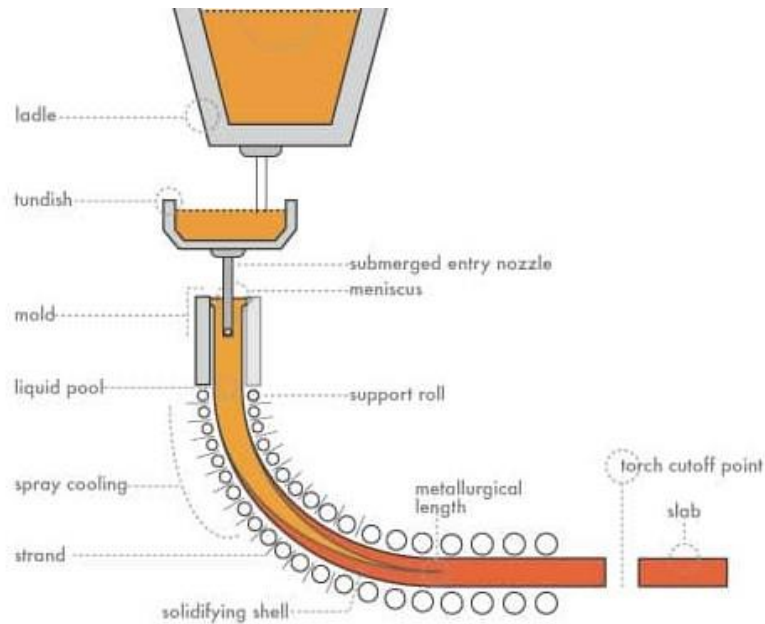


Figura 6. Esquema Continuos Casting [4].

El continuo casting ayuda a reducir el coste del acero fundido. Este proceso controlado también reduce errores importantes para mejorar la calidad del acero, al igual que incrementa la productividad. Se eliminan algunos de los problemas de la fundición tradicional. Por ejemplo, se eliminan las variaciones estructurales y químicas que son problemas comunes de métodos de obtención de lingotes. Todos los productos obtenidos por fundición continua poseen propiedades uniformes. La ratio de solidificación del metal fundido es también diez veces más rápida que la solidificación por métodos de fundición tradicionales.

Este método tiene numerosas ventajas, pero es un proceso que también necesita de distintos recursos. Esta es la razón por la que es empleado solo en industrias que requieren de una alta calidad de acero. El metal es primero licuado y vertido a un recipiente (tundish), que es un contenedor que va hasta el molde. El recipiente tiene sobre 25 metros de altura, y todo el proceso necesita gravedad para operar [4]. El tundish es continuamente llenado con acero fundido para que el proceso pueda avanzar. Todo el proceso es controlado para asegurar que haya un flujo de acero fundido en el tundish. Además, las impurezas y las escorias son filtradas en el tundish antes de que lleguen al molde [4]. La entrada al molde es llenada con gases inertes para prevenir las reacciones del acero fundido con los gases del ambiente como el oxígeno. El metal

fundido se mueve a través del molde y no se solidifica completamente en él. El molde entero es enfriado con agua que fluye por la superficie de fuera.

7.6 HOT ROLLING

El rolling es un proceso de fabricación en el cual el metal pasa a través de uno o más pares de rodillos para reducir el espesor y hacerlo uniforme.

El hot rolling (laminado en caliente) es un proceso de formación del metal que ocurre por encima de la temperatura de recristalización del material. Después de que los granos se deformen durante el proceso, se recristalizan, los cuáles los mantiene en una estructura equiaxial y previene que el metal se endurezca.

El material de entrada suelen ser largas piezas de metal, como productos de fundición, losas, etc. Si estos productos vienen de una fundición continua los productos son normalmente alimentados directamente a los laminadores a la temperatura apropiada. Mientras el material es tratado, la temperatura debe ser monitorizada para estar seguros de que la temperatura está por encima de la temperatura de cristalización. Para mantener un factor de seguridad, la temperatura de trabajo es 50 o 100 °C por encima de la temperatura de recristalización. Si la temperatura está por debajo el material debe ser recalentado antes de seguir con el proceso [5].

Metales laminados en caliente tienen generalmente pocos cambios en sus propiedades mecánicas y esfuerzos inducidos. Sin embargo, en ciertos casos inclusiones de partículas no metálicas tendrán cierto impacto en las propiedades mecánicas.

También, un enfriamiento no uniforme puede dar lugar a esfuerzos residuales.

El laminado en caliente es usado principalmente para fabricados en chapa o simples secciones.

7.7 COLD ROLLING

El cold rolling ocurre cuando el metal se somete a una temperatura inferior a su temperatura de recristalización, lo cual aumenta la fuerza por endurecimiento por deformación hasta un 20% [5]. También mejora la superficie de acabado y permite tolerancias más ajustadas. Normalmente, productos laminados en frío incluyen chapas, listones, barras y varillas. Estos productos son normalmente más pequeños que los mismos productos laminados en caliente. El laminado en frío no puede reducir el espesor tanto como el laminado en caliente en un solo paso.

7.8 FINISHING

Muchas veces es necesario someter al acero a un último proceso para poder obtener un metal con la suficiente calidad o requisitos para poder ser usado. Sin procesos de acabado, los productos hechos de metal durarían solo una pequeña parte del tiempo de vida del material debido a la corrosión u otros elementos. El acabado de los metales se suele utilizar para dar a estos [6]:

- Resistencia a la corrosión.
- Resistencia al uso.

- Conductividad eléctrica.
- Resistencia eléctrica.
- Reflectividad y apariencia.
- Tolerancia de par.
- Soldabilidad.
- Resistencia a las manchas.
- Resistencia química.
- Dureza.

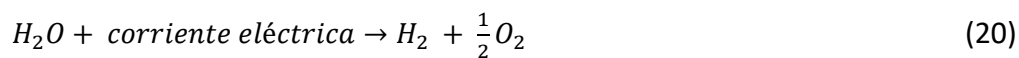
Estos acabados usan una gran variedad de materiales y procesos para llevarlos a cabo. El recubrimiento electrolítico, y los procesos de conversión química y electroquímica se utilizan típicamente en la industria. Algunos de los materiales usados en el acabado de metales son solventes y detergentes para limpiar, ácidos y bases para grabados, y soluciones de metal para enchapar el acabado sobre el sustrato.

8. ANEXO 2. DESCRIPCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DISPONIBLE EN EL PTG.

En este anexo, vamos a hacer una descripción más detallada de la tecnología que forma parte del PTG. Hablaremos sobre los tipos de electrolizadores, y sus ventajas y desventajas. También hablaremos de los sistemas de captura de CO₂ disponibles, y por último los tipos de reactores de metanización.

8.1 ELECTROLIZADORES.

La electrólisis consiste en la obtención de hidrógeno y oxígeno a partir de agua, cuando se utiliza una corriente eléctrica para su obtención. La reacción química que tiene lugar es:



Por tanto, a partir de un mol de agua, podemos obtener un mol de hidrógeno, y medio mol de oxígeno. Si convertimos estas relaciones molares, a relaciones por kg, obtenemos que 9 kg de agua nos permiten obtener un kg de hidrógeno y 8 kg de oxígeno.

Los tipos de electrolizadores que existen hoy en día son los alcalinos, PEM, y SOEs.

8.1.1 ELECTROLIZADOR ALCALINO.

Esta electrólisis consiste de dos electrodos separados por un diafragma que no deja pasar los gases. Como se puede ver en la Figura 7, si una corriente es conectada a los electrodos, se produce hidrógeno en el cátodo, y oxígeno en el ánodo. El ánodo se suele hacer de níquel o acero recubierto de níquel, mientras que el cátodo se hace con acero recubierto de diferentes catalizadores. Estos dos electrodos están separados por un diafragma que es permeable a los iones del agua, pero impermeable a los gases. Estos electrodos están inmersos en un líquido electrolítico que es normalmente una solución acuosa muy concentrada de KOH (25-30 %) para mejorar la conductividad iónica. La principal desventaja del electrolizador alcalino es su carácter corrosivo. El hidrógeno gas se obtiene en el cátodo, donde el agua es reducida, liberando aniones de hidróxido que circulan a través del diafragma al ánodo gracias al campo eléctrico que hay debido a la corriente eléctrica externa. Los aniones de hidróxido se recombinan en la superficie del ánodo para producir oxígeno. Las siguientes reacciones tienen lugar en la celda electrolítica (25-26-27).



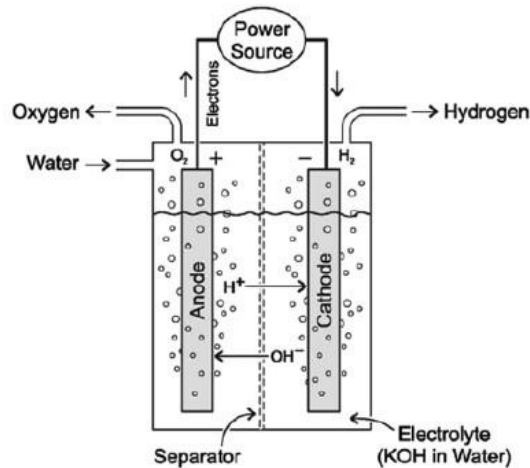


Figura 7. Celda electrolítica alcalina [7].

Debido a las propiedades del diafragma, la temperatura de operación es generalmente unos 80 °C. El hidrógeno y oxígeno puede generarse a presión atmosférica (hasta 6 bar) o a elevadas presiones (de 6 a 30 bar). La demanda energética de estos electrolizadores depende de las características de los electrodos y de las condiciones de operación. Esta energía puede variar desde 4.1 a 5 $kWh/(Nm^3H_2)$ [7]. Pueden llegar a tener una eficiencia de hasta el 85 % [8], y su ciclo de vida general es superior a los treinta años, aunque cada siete o quince años es necesario reemplazar los electrodos y reemplazar el diafragma. El nivel de pureza que se puede obtener es del 99.9 % para el hidrógeno, y del 99.7 % para el oxígeno sin necesidad de equipo auxiliar de purificación.

Este tipo de electrolisis es una tecnología madura, y la mayoría de los electrolizadores comerciales son de este tipo.

8.1.2 ELECTROLIZADOR DE MEMBRANA ELECTROLÍTICA DE POLIMERO (PEM).

Este tipo de electrolizadores se llaman también membrana de intercambio de protones o electrolito de polímero sólido (SPE). Los electrolizadores PEM, no necesitan ningún líquido electrolítico. El electrolito aquí es una membrana de polímero delgada a prueba de gas, la más usada es Nafion con un espesor menor de 0.2 milímetros. Éste es el componente más crítico en este tipo de electrolizadores, y su ciclo de vida es menor que el de los alcalinos.

El ánodo, cátodo y membrana hacen un conjunto de membrana electrodo (MEA). Los electrodos normalmente son metales nobles como platino o iridio. Las siguientes reacciones tienen lugar en una celda PEM (28-29).



En el ánodo, el agua es oxidada para producir oxígeno, electrones y protones. Los protones circulan a través de la membrana al cátodo donde se reducen cerrando el circuito y produciendo hidrógeno. Los electrolizadores de tipo PEM están disponibles comercialmente a producciones de baja escala. La pureza del hidrógeno es

normalmente superior al 99.99% sin necesidad de un equipo de purificación auxiliar. Además, la baja permeabilidad de los gases de las membranas poliméricas disminuye el riesgo de la formación de mezclas inflamables. Estos electrolizadores trabajan con temperaturas en torno a los 80 °C, y presiones hasta los 15 bar.

Los PEM, habitualmente tienen una capacidad de producción de 0.06-30 (Nm^3H_2)/h [7]. La demanda de energía específica está en el rango de 6-8 $kWh/(Nm^3H_2)$, pero podría estar por debajo de 6 en sistemas con una ratio de producción mayor que 10 (Nm^3H_2)/h. Su eficiencia está en el rango de 67 a 82 % [8]. Electrolizadores de tipo PEM tienen la ventaja de ser capaces de trabajar bajo un aporte de potencia variable, como en el caso de las energías renovables. Esto es debido a que el transporte de protones a través de la membrana polimérica responde rápidamente a la fluctuación de potencia. Sin embargo, en los electrolizadores alcalinos donde el transporte de los iones en el líquido electrolítico tiene gran inercia, esto no ocurre. La principal desventaja de los PEM es su precio, debido principalmente al coste de las membranas y metales nobles.

8.1.3 ELECTROLIZADORES DE ÓXIDO SÓLIDO (SOEs).

Este tipo de electrolizadores constituyen un concepto avanzado de la electrólisis del agua a altas temperaturas (hasta 1000 °C), lo cual resulta en mayores eficiencias comparado con electrolizadores PEM o alcalinos. El vapor de agua es alimentado al cátodo, donde se reduce para producir hidrógeno. Los aniones de óxido generados en el cátodo pasan a través del electrolito sólido al ánodo, donde se recombinan formando oxígeno y cerrando el circuito de electrones.

Este tipo de electrolizadores aparecen con la intención de reducir la demanda de energía y, por tanto, los costes de operación. Teóricamente, hasta un 40% de la energía requerida para producir hidrógeno por electrólisis del vapor puede ser intercambiada por calor a 1000 °C, y la demanda eléctrica puede ser reducida hasta un 25 %. Por consiguiente, se espera obtener mejores eficiencias con SOEs que con los anteriores. Su producción de hidrógeno llega hasta los 5.7 (Nm^3H_2)/h y su potencia hasta 18 kW [7]. Sin embargo, este tipo de electrolizadores están bajo investigación y desarrollo y, por tanto, no son una posibilidad real actualmente. Además, la principal desventaja que tienen este tipo de electrolizadores es con los materiales a altas temperaturas. Continuos cambios de potencia dan lugar a pérdidas de calor y cambios en la temperatura de la celda, que como consecuencia producen roturas en la membrana. Estas roturas reducen significativamente su tiempo de vida. Por tanto, electrolizadores a altas temperaturas no son una posibilidad real con una generación de electricidad intermitente como la generada por energías renovables.

8.2 CAPTURA DE CO₂.

En este apartado, vamos a desarrollar la tecnología disponible para almacenar el CO₂ en procesos de postcombustión.

8.2.1 CAPTURA DE CO₂ CON ABSORCIÓN QUÍMICA.

La captura de CO₂ con absorción química es uno de los pocos métodos comerciales. El núcleo de este tipo de procesos es la reacción de una base alcalina, normalmente aminas como MEA, en medio acuoso con el gas ácido (el CO₂ contenido en los gases de combustión).

En la Figura 8, podemos observar el esquema de un proceso general de absorción química con regeneración del absorbente. El flujo de gases entra al absorbedor por abajo y se mueve hacia arriba, mientras el solvente va hacia abajo, formando un flujo a contracorriente. Gracias al contacto de estos dos flujos, parte del CO₂ en el flujo de gases es absorbido en la solución de amina. A continuación, la solución con el CO₂ absorbido, la cual es llamada solución con carga rica (rich-loading solution) es bombeada a la parte de arriba de la otra columna, el regenerador (stripper). En el regenerador, hay también un flujo a contra corriente, la solución rica va hacia abajo de la columna, y el vapor generado en el reboiler va hacia arriba. Con el calor del vapor del stripper, las uniones químicas entre el CO₂ y el solvente se rompen, de forma que el CO₂ es llevado hacia arriba gracias al vapor hasta el condensador. Mientras el vapor condensado es devuelto al stripper como un reflujo, un flujo de CO₂ con alta pureza (en torno al 99%) es obtenido. En la parte de abajo del stripper, la solución de amina la cual es llamada lean-loading solución es recirculada a la parte de arriba del absorbedor. Antes de entrar al absorbedor, la solución lean-loading con relativa alta temperatura (120 °C) es usada para aumentar la temperatura de la solución rica para recuperar algo de calor. El indicador más significativo de este proceso de captura es la ratio de CO₂ que se captura respecto al flujo de entrada. En la mayoría de procesos este valor está fijado en un 90% [9].

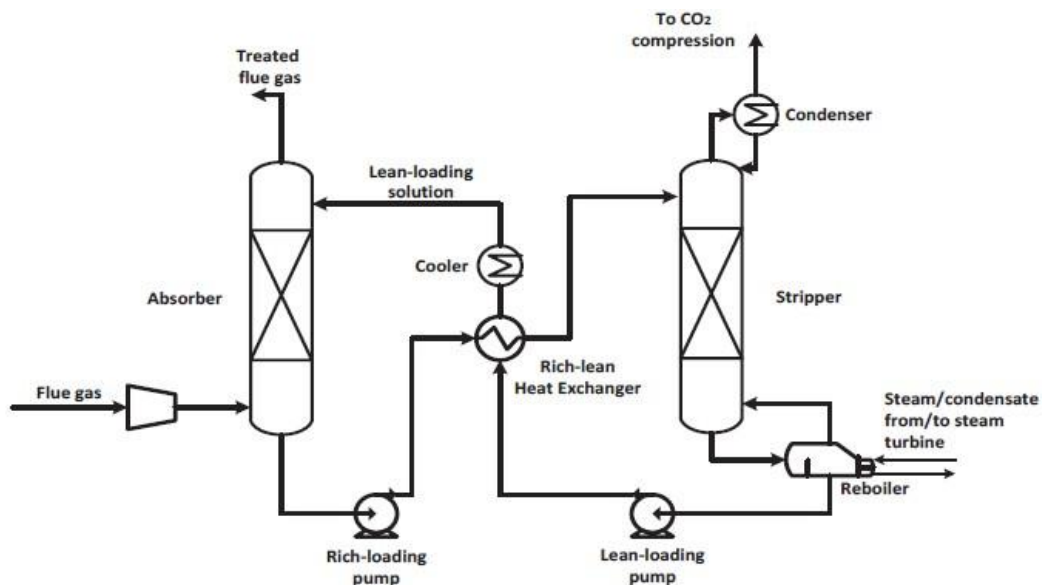


Figura 8. Proceso general de absorción química [9].

Podemos observar cuáles son los principales consumos energéticos y de agua de un proceso de absorción química con aminas en la Tabla 1 [10].

	20 wt % MEA	30 wt % MEA	40 wt %MEA
CO_2 removal (%)	90	90	90
MEA (wt.%)	20	30	40
Stripper operating pressure (kPa)	150	210	210
Absorption solution temperature ($^{\circ}C$)	40	25	25
Amine lean solvent loading (mol CO_2 /mol MEA)	0.242	0.32	0.3
Amine rich solvent loading (mol CO_2 /mol MEA)	0.484	0.493	0.466
Reboiler heat required (GJ /ton CO_2)	3.89	3.29	3.01
Solvent flow rate required (m^3 /ton CO_2)	20	27.8	22
Lean solvent temperatura ($^{\circ}C$)	35	30	25
Feed cooling water (m^3 /ton CO_2)	9	9	9
Condenser (m^3 /ton CO_2)	41.5	24	19.7
Lean cooler (m^3 /ton CO_2)	43	57	54
CO_2 product compressor intercooling (m^3 /t CO_2)	13	13	13
Total cooling water required (m^3 /ton CO_2)	106	103	96

Tabla 1. Características absorción química con MEA [10].

En la Tabla 1, podemos observar los principales valores a tener en cuenta en un sistema de absorción química con aminas. Podemos observar como en el caso base el consumo energético por tonelada de CO_2 almacenada es de 3.89 GJ, y como los m^3 necesarios para llevar a cabo el proceso son 106, al igual que son necesarios 20 m^3 de aminas por tonelada de CO_2 . Comparando estos valores con los obtenidos con el 30, y 40 % de MEA en la disolución, se obtienen mejores resultados, como se puede apreciar en la disminución de la energía necesaria para obtener una tonelada de CO_2 , así como los m^3 de agua necesarios, aunque conlleve un mayor consumo de aminas.

8.2.2 CAPTURA DE CO_2 CON CARBONATACIÓN-CALCINACIÓN.

Esta es una familia de procesos de separación de CO_2 basados en una primera etapa de reacción del CO_2 con CaO para formar $CaCO_3$ (carbonatación). El gas resultante (con un contenido muy bajo de CO_2 y a temperaturas en torno a 600-700 $^{\circ}C$) se separa del sólido carbonatado y se emite a la atmosfera una vez limpiado y enfriado. El CaO se obtiene de forma continua por calcinación de $CaCO_3$ formado en la etapa de carbonatación. Esta calcinación se lleva a cabo en un reactor separado, a unos 900 $^{\circ}C$, para dar una corriente de CO_2 concentrado susceptible de purificación, transporte y almacenamiento permanente (Figura 9). El proceso es similar a los procesos de absorción química descrito en la sección anterior, pero con reacciones gas-sólido en vez de las reacciones gas-líquido de los procesos de absorción. El CaO actúa aquí como un sorbente reversible o transportador de CO_2 y la etapa de regeneración del sorbente también requiere de un gran aporte de energía.



Figura 9. Esquema del sistema de carbonatación-calcinación para gases de combustión de una central térmica existente o de nueva construcción [11].

La necesidad continua de CaO hace que este tipo de sistemas de absorción de CO₂, sean muy adecuados para aquellos procesos industriales donde disponemos fácilmente de este sorbente. Siendo el coste económico de esta tecnología, el mayor punto en contra.

8.2.3 CAPTURA DE CO₂ CON MEMBRANAS.

Las técnicas de separación de CO₂ a partir de gases de combustión haciendo uso de membranas se encuentran en un nivel de desarrollo preliminar. Las membranas pensadas para sistemas de postcombustión se fabrican a partir de materiales poliméricos de forma que permiten la permeación selectiva del CO₂ a través de ellas, consiguiendo así su separación de la mezcla de gases de combustión. La selectividad de una membrana está directamente relacionada con la naturaleza del material, por lo que este es un campo de notable investigación a escala de laboratorio. El flujo de gas que puede llegar a separar una membrana por unidad de superficie depende de la diferencia de presiones que se aplica entre ambas caras de la membrana. Por tanto, se hace necesario, en general, comprimir el gas a altas presiones para conseguir la separación más eficaz.

8.2.4 CAPTURA DE CO₂ POR ADSORCIÓN.

Los procesos de adsorción con cambio de presión y/o temperatura son de mucho interés para separar gases (incluyendo el CO₂) en sistemas de pre-combustión o purificación de gases a alta presión. Un gas minoritario (CO₂) es retenido por el lecho sólido, que, tras saturarse del gas principal, pasa a una etapa de regeneración por cambio de presión, temperatura o ambos. Además de las distintas variables del proceso, hay una intensa actividad de investigación en materiales especiales, capaces en principio de ser aplicados a sistemas de captura de CO₂ en postcombustión utilizando carbones activos.

8.3 REACTORES DE METANIZACIÓN.

En este apartado, vamos a introducir los principales reactores que se pueden usar para llevar a cabo la metanización de forma química. La máxima eficiencia que se puede obtener en la metanización es del 80 % [12], y está limitada por la reacción de Sabatier (30).



La reacción de metanización, consiste en hacer reaccionar 4 moles de hidrógeno, con un mol de CO_2 , para obtener un mol de metano, y dos moles de agua. Esto se traduce, en que, a partir 8 kg de hidrógeno, y 44 kg de CO_2 , podemos obtener 16 kg de metano, y 36 kg de agua. Además, esta reacción es exotérmica, y, por tanto, se puede usar el calor liberado para otros procesos.

Cuanto mayor es la presión y menor es la temperatura, más favorable termodinámicamente es el proceso. Sin embargo, altas presiones no son económicas, y bajas temperaturas requieren un catalizador suficientemente activo.

Se suele trabajar en temperaturas entre 200 y 550 °C [12], y con presiones entre 1 y 30 bares. En la Figura 10 podemos observar cómo mejora la conversión de CO_2 conforme mayor es la presión, y como empeora al aumentar la temperatura.

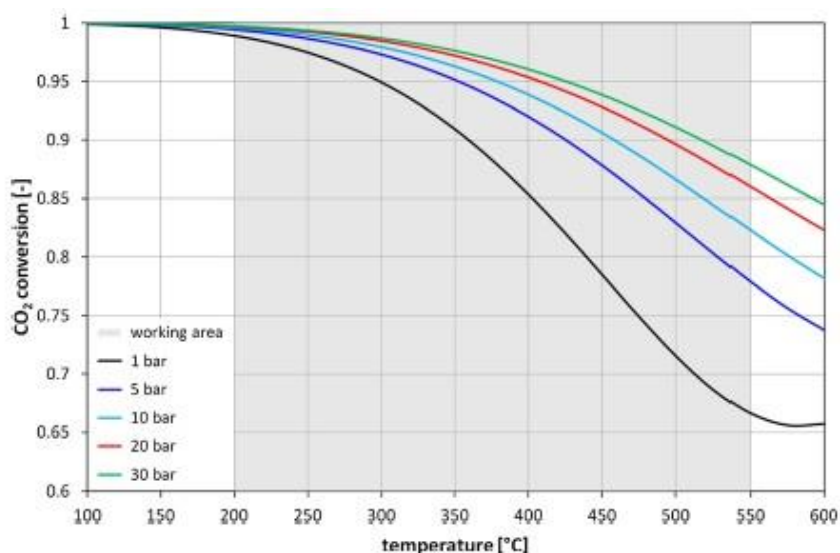


Figura 10. Influencia de la temperatura y presión en la conversión de CO_2 a CH_4 [12].

Según [13], hay una serie de reactores con los cuales se está trabajando e investigando para llevar a cabo esta metanización (Figura 11).

Los reactores de lecho fijo son los más comúnmente usados para este tipo de aplicaciones, se caracterizan por su mejor comportamiento gracias al contacto de las partículas catalíticas, haciendo el gas más uniforme y mejorando el tiempo de contacto. Son diseñados de forma adiabática o politrópica.

La versión adiabática es un proceso en cascada, en el cual múltiples reactores adiabáticos son usados, trabajan en serie y usan intercambiadores de calor entre cada uno de los reactores al siguiente, para enfriar el gas a la temperatura de entrada deseada para obtener la conversión de CO_2 a CH_4 adecuada (Figura 11). El catalizador está en el lecho fijo, dónde las reacciones son inducidas cuando el gas contacta con el catalizador. Estos reactores son relativamente simples y económicos. Las principales desventajas son los puntos calientes y la baja flexibilidad con respecto a la carga.

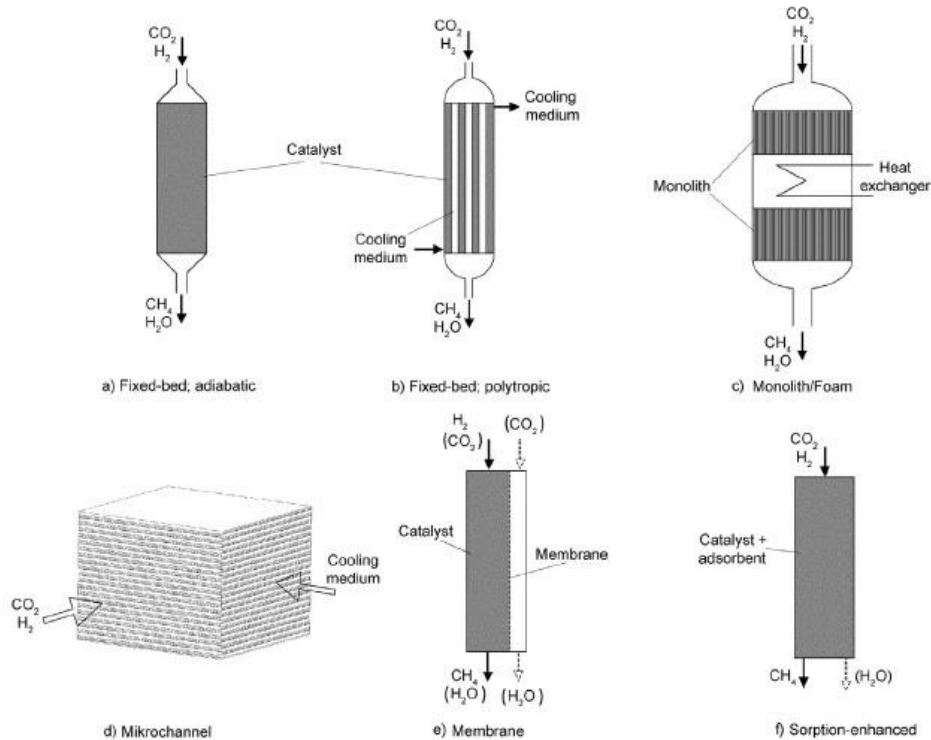


Figura 11. Tipos de reactores en la etapa de metanización [13].

En el diseño politrópico (Figura 11) una multitud de tubos de diámetro pequeño son puestos en paralelo. El número de tubos depende de la ratio de producción requerida, y su diámetro es elegido para que cumpla los requisitos de calor intercambiado. Este tipo de reactores tienen menor gradiente de temperatura con respecto a los adiabáticos, y dan lugar a mayores tiempos de vida de este, y mayor grado de flexibilidad.

Los reactores monolíticos (Figura 11), tienen la ventaja de una gran área específica del catalizador, pequeñas pérdidas de presión, y bajo tiempo de respuesta. Sin embargo, también tienen desventajas como una distribución no uniforme del gas, y, por tanto, menor efectividad, y dificultad de instalación a escala industrial.

Los reactores de micro canal (Figura 11) tienen la ventaja de mejorar el comportamiento hidrodinámico que disminuye la formación de puntos calientes, y, por tanto, la desactivación del catalizador. Sin embargo, cuando el catalizador se desactiva, no se puede sustituir, hay que cambiar el reactor entero.

Los reactores de membrana (Figura 11) combinan reacción con separación, con alimentación lateral para aumentar la conversión de CO_2 , o mejorar el control de la temperatura. Quitar parte del agua durante el proceso fuerza el equilibrio de la metanización a la parte derecha, generando mayor cantidad de CH_4 . El añadir CO_2 a través de una membrana permite distribuir el calor de la reacción a lo largo del reactor. La mayor desventaja de estos reactores es el coste de las membranas y su necesidad de ser cambiadas regularmente.

El reactor de sorción mejorada (Figura 11) se basa en el principio de Chatelier. La conversión puede llegar hasta un 100 % usando una mezcla de un absorbente y un catalizador en el reactor. La selectividad del absorbente elimina algunos de los productos de la reacción. El absorbente cargado es periódicamente regenerado para que pueda volver a ser usado. Aunque el concepto da atractivas ventajas como alta eficiencia y eliminación de la condensación del agua después de la metanización, es un concepto complicado que podría tener un bajo periodo de vida a causa de los ciclos de regeneración.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] SAIL, “Coke Ovens-Sinter-BF-BOF Route,” [Online]. Available: <https://sail.co.in/learning-center/coke-ovens-sinter-bf-bof-route>.
- [2] S. Espa, E. Metodolog, A. C. Seg, N. N. Snap, and C. R. F. Nfr, “Plantas de sinterización (emisiones de proceso).”
- [3] L. V. Fisher and A. R. Barron, “The recycling and reuse of steelmaking slags — A review,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 146, no. March, pp. 244–255, 2019, doi: 10.1016/j.resconrec.2019.03.010.
- [4] Calmet, “Basics of Continuous Casting of Steel.” <https://www.calmet.com/basics-of-continuous-casting-of-steel/>.
- [5] Wikipedia, “Rolling (metalworking),” *Wikipedia*. [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Rolling_\(metalworking\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Rolling_(metalworking)).
- [6] Illinois, “Overview of the Metal Finishing Industry.” [Online]. Available: <https://www.ideals.illinois.edu/bitstream/handle/2142/2319/overview.htm>.
- [7] R. Bhandari, C. A. Trudewind, and P. Zapp, “Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis - A review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 85, pp. 151–163, 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.07.048.
- [8] D. Parra and M. K. Patel, “Techno-economic implications of the electrolyser technology and size for power-to-gas systems,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 6, pp. 3748–3761, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.160.
- [9] Y. Wang, L. Zhao, A. Otto, M. Robinius, and D. Stolten, “A Review of Post-combustion CO₂ Capture Technologies from Coal-fired Power Plants,” *Energy Procedia*, vol. 114, no. November 2016, pp. 650–665, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1209.
- [10] M. R. M. Abu-Zahra, L. H. J. Schneiders, J. P. M. Niederer, P. H. M. Feron, and G. F. Versteeg, “CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 1, no. 1, pp. 37–46, 2007, doi: 10.1016/S1750-5836(06)00007-7.
- [11] Plataforma Española tecnológica del CO₂, *Captura de CO₂ : tecnologías para una captación a gran escala*. 2014.
- [12] T. Schaaf, J. Grünig, M. R. Schuster, T. Rothenfluh, and A. Orth, “Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system,” *Energy. Sustain. Soc.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–14, 2014, doi: 10.1186/s13705-014-0029-1.
- [13] K. Ghaib and F. Z. Ben-Fares, “Power-to-Methane: A state-of-the-art review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. June 2017, pp. 433–446, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.004.

