

PROCESOS DE CAPTURA DE CO₂



Texto: **Juan Otero de Becerra**
 Director de División de Combustión y Gasificación
 Departamento de Energía.CIEMAT



La aplicación de los compromisos adquiridos con la firma del Protocolo de Kioto ha supuesto un replanteamiento en las tecnologías de utilización de los combustibles fósiles como fuente energética. La inevitable necesidad de utilización de los combustibles fósiles, como fuente de energía, para las próximas décadas, hace necesario implementar procesos que permitan su captura, previo a su utilización y/o almacenamiento.

La aplicación de los compromisos de Kioto lleva aparejada una reducción de emisiones de CO₂ y para su aplicación se ha procedido a asignar a los grandes emisores de CO₂ unas cuotas de emisión, a crear un registro de derechos de emisión y a regular el mercado de derechos.

El desarrollo de los sistemas de combustión en generación de energía ha ido evolucionando a lo largo de los años. Así, en los años 70, los objetivos se centraban en una combustión completa con un mínimo exceso de aire y la capacidad de escalar esa tecnología. Posteriormente, se centró en la reducción de la contaminación generada en la combustión y hoy día, los objetivos son una combinación de combustión limpia y elevada eficacia del ciclo térmico siendo este factor im-

prescindible para disminuir las emisiones de CO₂ y abaratar el coste de la energía producida.

Las actuaciones que en la actualidad se están desarrollando para reducir las emisiones de CO₂ procedentes de la generación de energía utilizando combustibles fósiles se centran en actuaciones directas sobre los procesos de generación de las mismas (combustión/gasificación) o a posteriori, para en uno u otro caso poder proceder a su captura. Tales actividades se pueden dividir en cuatro grandes grupos:

- Aumento de la eficacia neta de utilización del combustible.
- Utilización conjunta con combustibles biomásicos: Co-combustión .
- Nuevas tecnologías de generación para concentración del CO₂ en gases residuales.
- Captura del CO₂.

TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE COMBUSTIÓN DEL CARBÓN

Las tecnologías avanzadas de combustión del carbón ofrecen métodos de usar el carbón como combustible para generación de electricidad con emisiones reducidas, mayores eficiencias térmicas y costes reducidos comparados con el método tradicional: calderas

de carbón pulverizado con vapor subcrítico. Además, la mejora de la eficiencia de los procesos influirá notablemente en la reducción de las emisiones de CO₂ y ésta sólo puede ser conseguida:

- A corto plazo, con las tecnologías existentes, las plantas con ciclo de vapor y con ciclo combinado
- A medio plazo, con los procesos combinados basados en el carbón que están en desarrollo. Tales tecnologías son la gasificación integrada con ciclo combinado (IGCC), la combustión de carbón pulverizado a presión (PPC), la combustión en lecho fluidizado a presión con gasificación parcial (PFBC) y los procesos de oxicomustión.
- A largo plazo, la inclusión en todos éstos de la tecnología del hidrógeno.

La utilización futura de combustibles fósiles, está dirigida a instalaciones con emisión "cero", lo que supone atrapar el CO₂, para no emitirlo a la atmósfera, integrando los denominados procesos de "captura".

Estos procesos de captura, integrados en las instalaciones de generación eléctrica, necesitan del estudio y desarrollo de las capacidades de su almacenamiento en

La utilización futura de combustibles fósiles, está dirigida a instalaciones con emisión "cero", lo que supone atrapar el CO₂, para no emitirlo a la atmósfera, integrando los denominados procesos de "captura"

condiciones seguras, lo que está dando lugar al estudio de las condiciones adecuadas en el subsuelo, y buscando las formaciones geológicas que puedan garantizar su estanqueidad durante muy largos periodos de tiempo.

LA CAPTURA DE CO₂

La captura de CO₂ no es un proceso novedoso, de hecho se viene practicando en determinados procesos que lo requieren: fabricación de amoníaco, tratamiento del gas natural para aumentar su poder calorífico, etc.

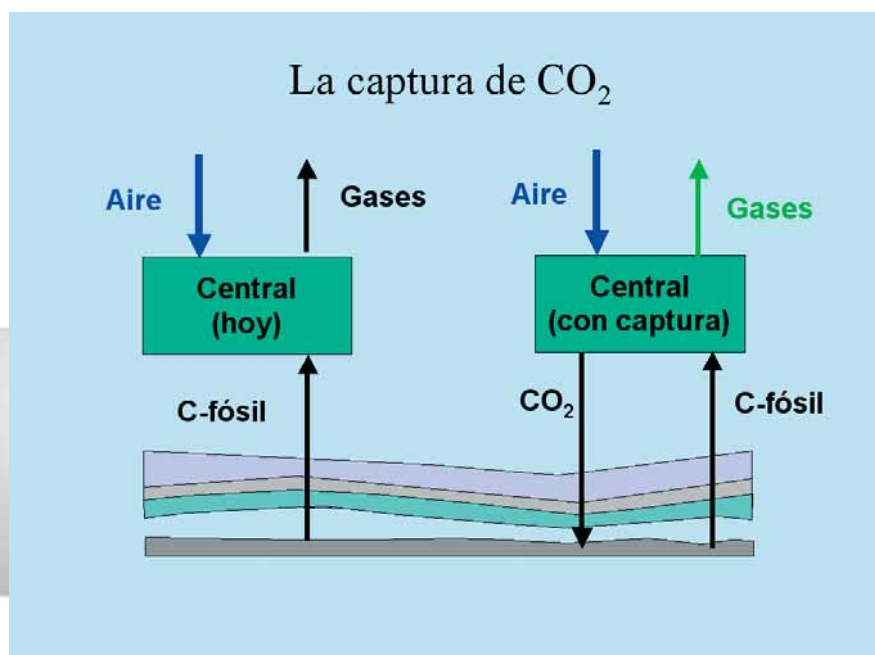
La concentración de CO₂ en los gases de combustión procedentes de una instalación de generación de energía convencional es del 15% en volumen para instalaciones de carbón pulverizado. Como consecuencia de esta baja concentración y del elevado volumen de gases a tratar, la aplicación de las tecnologías existentes de captura de CO₂, a estas instalaciones, supone un elevado tamaño de los sistemas de tratamiento y un alto coste. Una de las alternativas para mejorar la eficacia y el coste de los sistemas de captura de CO₂ después de la combustión/gasificación es aumentar la concentración de este componen-

te en los gases procedentes de la combustión/gasificación.

La implementación de procesos de captura y posterior almacenamiento de CO₂ implican un aumento en los costes de inversión y de operación, además de una reducción neta del rendimiento energético de la instalación, lo cual supondrá que para mantener una producción neta de energía habrá que incrementar el consumo del recurso energético.

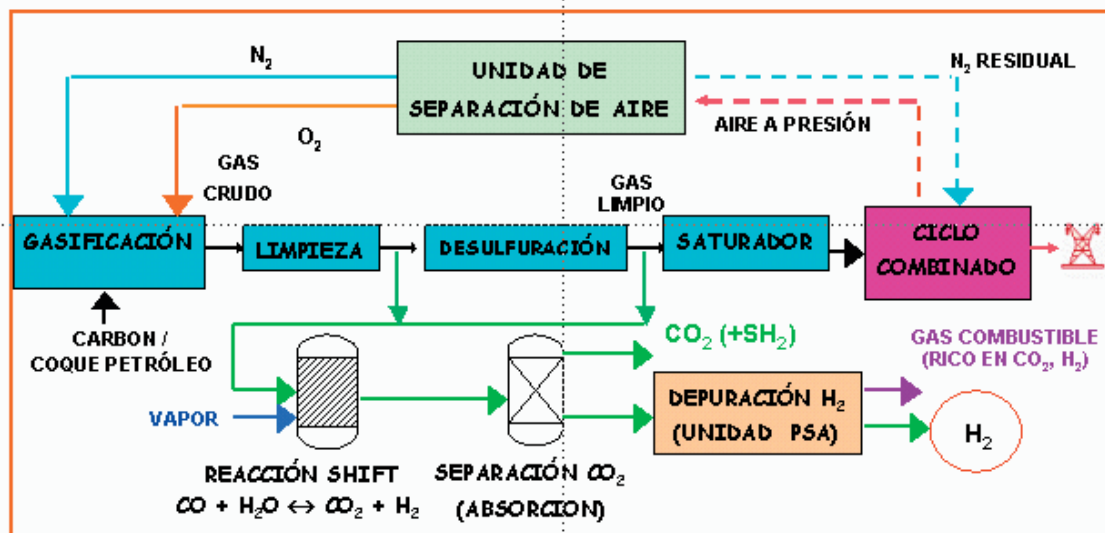
ESCENARIOS DE CAPTURA DE CO₂

Las políticas energéticas de un amplio número de países de la Unión Europea están relacionadas con la concentración y captura de CO₂ como una de las soluciones para reducir las emisiones de CO₂ procedentes de combustibles fósiles como principal fuente energética. En los últimos años, la investigación en concentración y captura de CO₂, financiadas por gobiernos nacionales, por los diferentes Programas Marcos de I+D de la Unión Europea, y por la industria, han demostrado que ambas son opciones técnicamente viables para la reducción de dichas emisiones. En el caso concreto de las centrales térmicas de carbón españolas, la captura de CO₂ se ha





CAPTURA PRE-COMBUSTIÓN. GICC + shift + PSA



Las políticas energéticas de un amplio número de países de la Unión Europea están relacionadas con la concentración y captura de CO₂ como una de las soluciones para reducir las emisiones de CO₂ procedentes de combustibles fósiles

propuesto recientemente como una de las tecnologías de uso limpio de carbón, sin embargo se encuentra en las etapas iniciales de desarrollo. La mayor parte de la tecnología requerida puede ser adaptada de la disponible en industrias químicas o refinerías, etc. Sin embargo, la tecnología de captura todavía no se ha ganado el reconocimiento internacional como tecnología segura y eficaz para la mitigación del efecto invernadero.

En cuanto a los sistemas de captura de CO₂, se distinguen internacionalmente tres escenarios distintos: Procesos pre-combustión, procesos de oxicomustión y procesos post-combustión.

Procesos pre-combustión

Consisten en la eliminación del CO₂ de forma previa al desarrollo energético completo del combustible.

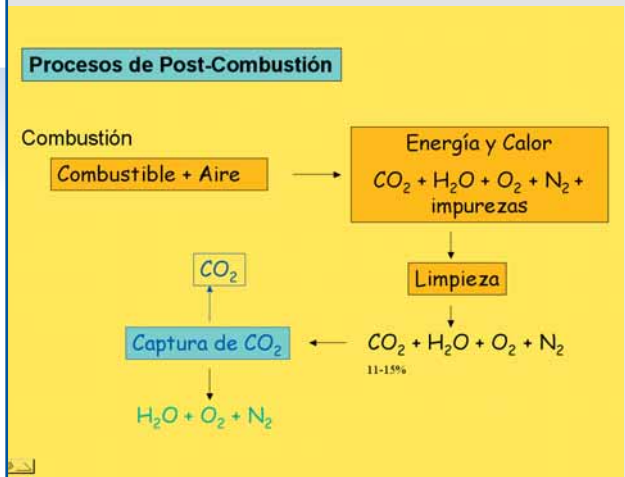
Es de aplicación directa al proceso de gasificación integrada en ciclo combinado (GICC), del que la planta de ELCOGAS, en Puertollano, es un referente internacional. En este tipo de instalaciones el combustible se somete a un proceso de gasificación, mediante oxidación parcial, produciéndose un gas crudo con

una composición de CO(%)59.3, H₂(%)21.5, CO₂(%)2.84, N₂(%)13.3, H₂S(%) 0.8, junto con partículas y otros contaminantes en mucha menor medida. Este gas crudo se somete a un proceso de limpieza resultando un gas limpio CO(%)59.3, H₂(%)21.9, CO₂(%)2.4, N₂(%)14.7, H₂S(ppmv)₃. Este gas se quema en una turbina de gas produciendo energía eléctrica y un gas de combustión caliente que, en una caldera, transforma su energía en vapor de agua que se alimenta a una turbina de vapor produciendo más electricidad.

El proceso de captura pre-combustión se realiza después del proceso de limpieza transformando el CO en CO₂ y H₂ por adición de agua al someter el gas limpio a un proceso Shift Catalítico. Este gas, fundamentalmente CO₂ y H₂, se somete a un proceso de absorción-desorción con aminas para producir dos corrientes: una de un gas muy rico en H₂ que se puede quemar en la turbina o depurarlo para su posterior utilización de Pilas de Combustible, y otra con CO₂ concentrado.

Procesos post-combustión

Los gases de combustión se tra-



tan, para capturar el CO_2 con posterioridad al desarrollo energético completo del combustible. En este caso los gases que hay que tratar son los gases de combustión, sobre los que se plantean dos alternativas: La captura por adsorbentes en caliente (posteriormente o en el mismo caso de combustión utilizando adsorbentes sólidos como el CaO), o su captura a fin de línea después de la limpieza física y química del gas.

Procesos oxi-combustión

Consisten en modificar sustancialmente el proceso de combustión, quemando el combustible con oxígeno, en lugar de emplear aire,

Si el combustible se quema con oxígeno puro, la temperatura de llama es excesivamente alta, por ello para controlar esta temperatura es necesario recircular parte de los gases de combustión enriquecidos con CO_2 . Según estudios llevados a cabo en ANL (USA) se obtienen altas eficacias de combustión utilizando

relaciones CO_2/O_2 entre 2.23 y 3.65. La figura muestra un esquema del proceso de oxy-combustión o combustión con O_2/CO_2 .

Los gases resultantes, principalmente CO_2 y agua, se desecan para comprimir directamente el CO_2 resultante.

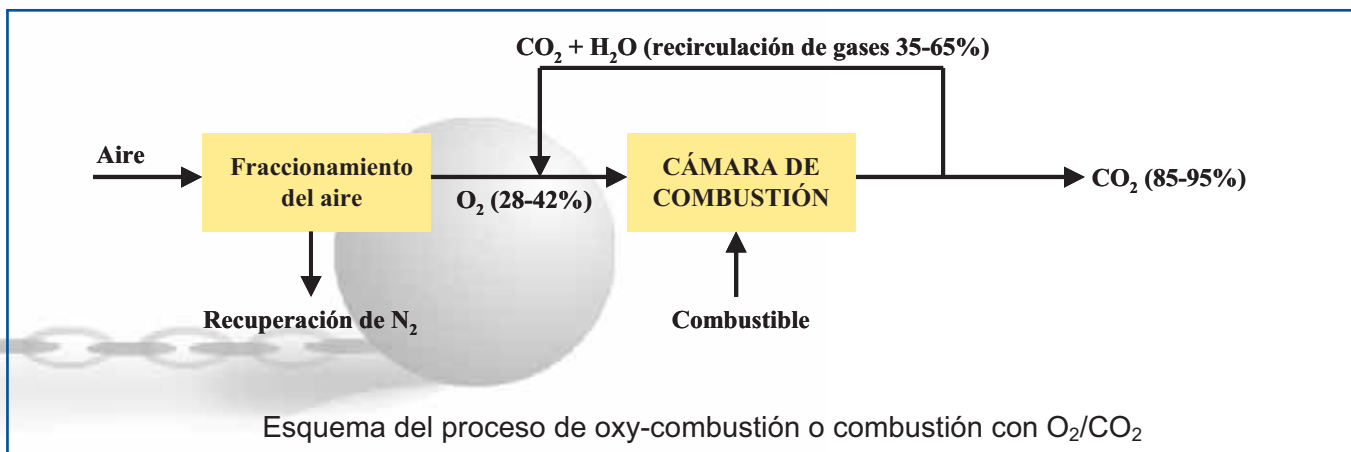
Dependiendo de las especificaciones de pureza del CO_2 , para su uso o almacenamiento, hay que depurar los gases de sus contaminantes minoritarios, principalmente el SO_2 , que pudiera presentar como consecuencia del contenido en azufre del combustible.

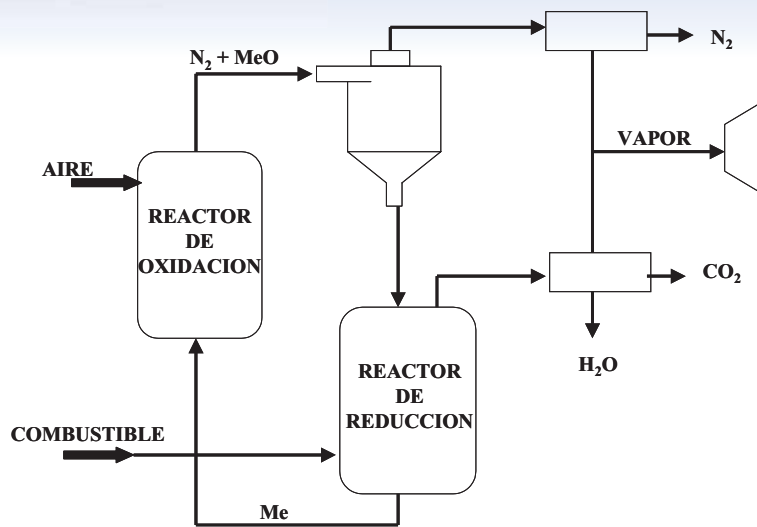
Los mayores esfuerzos hay que realizarlos en las condiciones en que se tiene que realizar esa combustión con $\text{O}_2\text{-CO}_2$, y en los sistemas de obtención de oxígeno.

“Chemical Looping”

La tecnología denominada “Chemical Looping” (CLC) es una alternativa a la oxy-combustión, planteada para combustibles gaseosos

y disminuir el coste del sistema de obtención de oxígeno. El proceso CLC consta de dos etapas que se realizan en distintos reactores. En el primer reactor el combustible se oxida (se quema) mediante un portador de oxígeno (óxido metálico, MeO) que a su vez se reduce a un estado de oxidación menor del metal. De esta manera el combustible reacciona con oxígeno puro sin la utilización de sistemas de separación de aire. Los gases procedentes de este reactor contienen CO_2 y vapor de agua, que se condensa para obtener CO_2 puro. El metal reducido se recircula al segundo reactor en el que mediante la adición de aire se oxida y por lo tanto se regenera para su posterior utilización. Los gases procedentes del segundo reactor contienen N_2 y O_2 sin reaccionar. La cantidad de calor producida en todo el proceso es igual que para un proceso de combustión convencional.





Esquema del proceso de "Chemical Looping"

TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂

El proceso de captura de CO₂ se concreta siempre en una separación de gases, diferente para cada uno de los escenarios expuestos. Así en el caso de los procesos pre-combustión hay que proceder a separar CO₂/H₂, en los de Oxidación los mayores esfuerzos de separación hay que realizarlos en la obtención de oxígeno ya sea del aire o por nuevos desarrollos electrolíticos que permitan obtenerlo económicamente del agua, y en los casos de los procesos de post-combustión hay que separar CO₂/N₂. Como se puede observar los procedimientos tendrán que ser específicos para cada uno de los escenarios planteados.

En la tabla se resumen los escenarios, necesidades de separación de gases, tecnologías preferentes en la actualidad por su grado de desarrollo y los desarrollos

prometedores para cada uno de ellos.

La implantación industrial de las tecnologías de captura y secuestro de carbón se prevén para después del año 2010. A corto plazo la solución se basa en mejorar los procesos de absorción convencional. Así por ejemplo, existen proyectos que evalúan la eliminación de CO₂ en una etapa de lavado con aminas. A más largo plazo, se buscan tecnologías de limpieza por vías seca.

La reducción de CO₂ de las plantas de generación energética presenta dos problemas. En primer lugar la separación del dióxido de carbono de los restantes gases de combustión/gasificación. Existen diversos procedimientos que se indicaran a continuación, pero ninguno tiene un desarrollo tecnológico aceptable para ser adoptado como posible solución.

La presencia de otros contaminantes (H₂S, SO₂, NO_x, partículas, hidrocarburos, etc.) y su concentración en relación a la de CO₂ son también factores decisivos a la hora de determinar cual es el proceso óptimo de captura de CO₂ a aplicar en cada caso, ya que la presencia de dichos contaminantes puede afectar al rendimiento, selectividad y operatividad de los procesos de captura de CO₂.

En los procesos de combustión se generan una serie de compuestos contaminantes no deseados como: metales pesados (como plomo, cadmio, arsénico, níquel, mercurio, cromo, cobre, etc.), gases ácidos (SO₂, SO₃, HCl, HF), óxidos de nitrógeno, compuestos orgánicos, algunos de ellos tóxicos, y partículas. También se generan otros gases de efecto invernadero (CH₄, N₂O y CFC).

En los procesos de gasificación se produce la conversión del carbón en gases ligeros (CO, CH₄, CO₂, H₂) y cenizas, formándose como subproductos cantidades

PANORAMA DE CAPTURA DE CO₂ EN PROCESOS DE GENERACIÓN CON COMBUSTIBLES FÓSILES

PRE-COMBUSTIÓN	Descarbonatación de forma previa al desarrollo energético del combustible
POST-COMBUSTIÓN	Separación del CO ₂ después del desarrollo energético del combustible
OXI-COMBUSTIÓN	Modificación de las condiciones de combustión y posterior separación del CO ₂

	Pre-combustión	Oxi-combustión	Post-combustión
Separación	CO ₂ /H ₂	O ₂ /N ₂ CO ₂ /H ₂ O	CO ₂ /N ₂
Tecnología preferente	Absorción química	Separación criogénica	Absorción química
Nuevas vías susceptibles de desarrollo	Absorción fisico-quim.	Ciclos Carbonatación – Descarbonatación con CaO (INCAR)	
	Membranas selectivas	Membranas selectivas	Membranas selectivas
	Criogenia	Generación O ₂ renovables	Absorción mejorada

variables de líquidos condensables y alquitranes. Además se generan una serie de contaminantes no deseados como compuestos de azufre (H₂S, COS, CS₂), halógenos y haluros (HCl, HF, NaCl, KCl), compuestos de nitrógeno (NH₃, HCN).

Los objetivos de la limpieza de gases en sistemas de generación de energía están marcados por requerimientos internos del proceso (fenómenos de erosión, corrosión y deposición) y por regulaciones medioambientales para minimizar las emisiones atmosféricas de contaminantes. Es decir, independientemente del sistema de captura de CO₂ elegido, es necesario estudiar las implicaciones de los demás contaminantes, ya sea para el cumplimiento de la normativa vigente (partículas, H₂S, SO_x, NO_x, etc.) y/o de los límites de tolerancia de los procesos y equipos (como pilas de combustible, turbinas, reactor de conversión de CO etc.). Esto implica que cualquier acción que se emprenda para limitar las emisiones de CO₂ ha de ir acompañada de limitaciones estrictas a la presencia de otros contaminantes, por lo que la penalización energética y económica asociada estrictamente a la captura de CO₂ puede verse modificada.

En general en los procesos de tratamiento de gases la tendencia es a desarrollar sistemas a alta temperatura y que permitan la eliminación simultánea de varios contaminantes de forma que se reduzcan las penalizaciones energéticas y económicas asociadas a su integración

en el proceso global de generación energética.

Absorción:

En general los procesos de absorción operan esencialmente de la misma forma por lavado húmedo del gas residual. En torres de absorción se separa el CO₂ y la posterior regeneración del solvente lo libera. La absorción puede ser química, en la cual el CO₂ reacciona con el absorbente para formar un compuesto intermedio con enlaces débiles que se pueden romper por aplicación de calor, liberando el CO₂. Los absorbentes más utilizados son disoluciones acuosas de monoetanolamina y carbonato potásico caliente. O también absorción física en la que el CO₂ es físicamente absorbido en el absorbente el cual se regenera por calentamiento o variación de presión liberando el CO₂. Los absorbentes más utilizados son seloxol (éster dimetílico de propilenglicol) y Rectisol (metanol frío). También se usan absorbentes híbridos (combinación de absorbentes físicos y químicos) como pueden ser: A-MDEA sulfinol, UCARSOL, etc.

Las desventajas de los procesos de absorción son que tienen una capacidad de retención de CO₂ limitada y presentan elevados requerimientos energéticos y de espacio. De hecho, la separación de CO₂ de los gases de combustión por el proceso de absorción produce una disminución muy importante de la eficiencia de las centrales y un incremento en el costo de generación del 25 % al 100 % dependiendo del tipo de planta. Los procesos de absor-

En los últimos años, la investigación en concentración y captura de CO₂, financiadas por gobiernos nacionales, por los diferentes Programas Marcos de I + D de la Unión Europea, y por la industria, han demostrado que ambas son opciones técnicamente viables para la reducción de emisiones de CO₂



ción física se consideran competitivos para aplicaciones a gran escala y cuando existe una elevada presión parcial de CO₂ en el gas y éste se genera a alta presión. Sin embargo los gases residuales de combustión se generan normalmente a presión atmosférica, donde resultan más económicos los procesos de absorción química. En cualquier caso, los gases residuales de combustión contienen otros gases (O₂, hidrocarburos, SO_x, NO_x, partículas, etc.) que pueden deteriorar o perjudicar seriamente los absorbentes, además de provocar pérdidas de absorbente haciendo necesaria una purificación previa del gas que depende del tipo de absorbente empleado.

Adsorción gas-sólido:

En estos procesos el CO₂ queda atrapado por un sólido. Se pueden utilizar diferentes materiales como adsorbentes: como zeolitas, alúmina o carbón activado, para la captura a fin de línea. Los sólidos adsorbentes generalmente se disponen en lechos empaquetados de partículas más o menos esféricas. Los procesos de liberación posterior del CO₂ son diferentes según se utilice variación de la presión (PSA) o variación de la temperatura (TSA). Para eliminar el CO₂ de los gases de combustión mediante procesos de adsorción es necesario comprimirlos y reducir su temperatura. Las tecnologías exis-

tentes de separación de CO₂ por adsorción presentan el inconveniente de un gran consumo de energía y elevado coste de instalación, lo cual las hace poco atractivas para su aplicación en sistemas de generación energética, por lo que se están estudiando procesos y condiciones que puedan hacerla viable. Además, sería necesaria una adecuada selección y optimización del adsorbente, pues los adsorbentes disponibles presentan baja capacidad de adsorción y selectividad de CO₂.

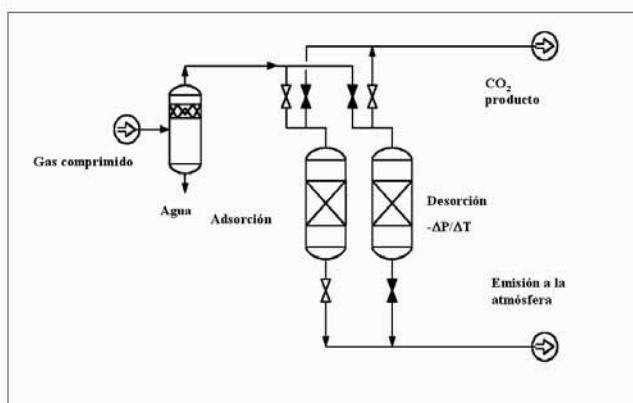
Los ciclos de Carbonatación-Calcinación propuestos por el INCAR-CSIC se basa en la separación de CO₂ a alta temperatura mediante CaO. El principio de separación es un ciclo sorción-desorción: el CO₂ de los gases de combustión reacciona con partículas de CaO para formar carbonato. El carbonato se separa de los gases mediante un ciclón y se somete a calcinación para generar CO₂ puro. Los antecedentes de esta tipo de separación de CO₂ se remontan a patentes del siglo XIX, y ya en 1967 funcionó un planta piloto (40 toneladas/día) basada en estos ciclos para obtener gases de mayor poder calorífico y contenido en hidrógeno a partir de la gasificación de carbón. Sin embargo, para captura de CO₂ en sistemas de combustión, la consideración de estos ciclos de separación ha si-

do promovida por el CSIC desde el año 2000. Para suministrar la energía necesaria en el calcinador, se plantean varias alternativas, siendo la principal la utilización de lechos fluidizados circulantes enlazados, de forma que los sólidos sean los portadores del calor necesario para el proceso. Su principal ventaja está en que el proceso se realiza a una temperatura elevada y por tanto el incremento de energía, necesario para la captura del CO₂ es utilizable posteriormente en el ciclo térmico, lo que no ocurre con los sistemas a fin de línea. Su principal problema reside en la desactivación del CaO, que por el momento soporta pocos ciclos y obliga a realizar una gran purga y reposición del adsorbente.

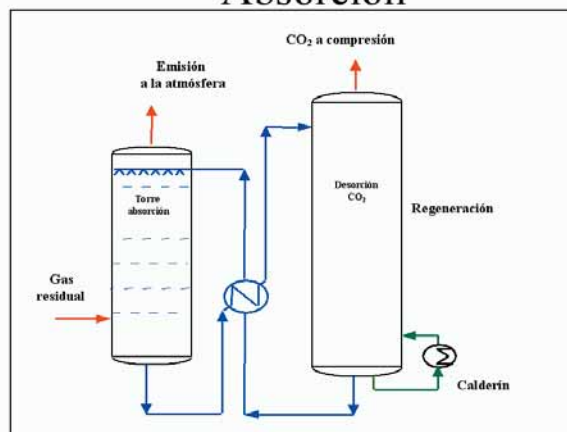
Separación criogénica:

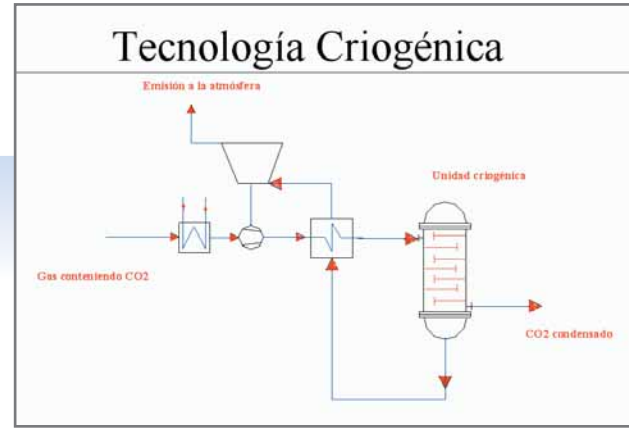
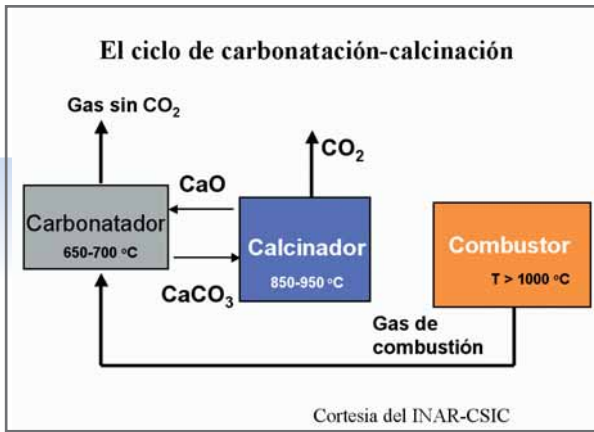
El dióxido de carbono se puede separar de una mezcla gaseosa por condensación o solidificación del mismo mediante técnicas criogénicas que comprenden diferentes etapas de compresión y enfriamiento del gas residual. Este procedimiento tendrá una alta eficiencia cuando la concentración inicial de CO₂ sea alta, por lo que las técnicas criogénicas sólo se consideran opciones viables en el caso de combustión con O₂/CO₂ y de gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC) con desplazamiento de CO. Sin embargo otros componentes presentes

Adsorción

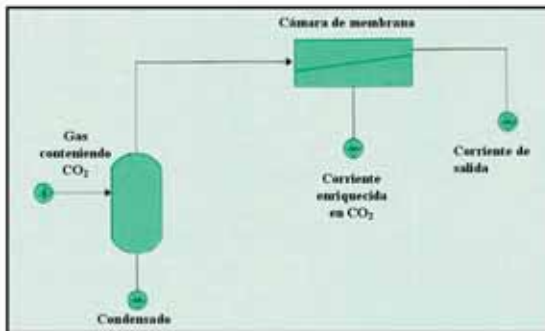


Absorción

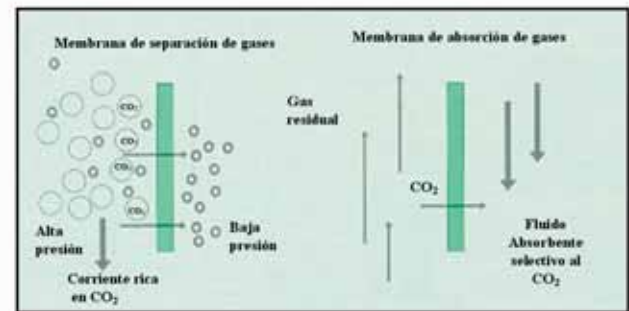




Tecnología de membranas (I)



Tecnología de membranas (II)



en el gas residual (H₂O, NO_x, SO_x, etc..) pueden interferir en el proceso de enfriamiento dando lugar a problemas de deposiciones, corrosiones, etc.

Tecnología de membranas:

Existen dos tipos diferentes de tecnologías de membranas para separación de CO₂. Las membranas de separación de gases que permiten separar el componente gaseoso de interés, en este caso el CO₂, del resto de componentes debido a su diferente permeabilidad a través del sólido poroso que constituye la membrana, y las membranas de absorción de gases que son aquellas que separan una corriente gaseosa de una líquida permitiendo el paso selectivo de ciertos componentes del gas (CO₂) que se absorben en el líquido. La utilización de membranas para la separación de CO₂, requiere inversiones grandes y produce una reducción de las eficiencias de la planta considerable, por lo que la opción más viable sería la utilización de membranas capaces de operar a alta temperatura. Existen diferentes tipos de membranas de separación de gases, algunas de ellas sólo se han estudiado a escala de laboratorio. En grado descendente de desarrollo tendríamos: membranas poliméricas, de paladio, de transporte facilitado y tamices moleculares. Las membranas de absorción están a punto para su introducción comercial. El empleo de membranas de absorción de gas utilizando MEA como absorbente parece ser la mejor opción para la mayor parte de las aplicaciones (a excepción de los sistemas de reciclado de CO₂, donde el comportamiento de las membranas de separación de gas es superior) en términos de coste de la energía generada, CO₂ eliminado y coste derivado de la

emisión de CO₂ evitada. Esto resulta especialmente prometedor ya que se espera que a corto plazo estén disponibles en el mercado nuevas y mejores membranas de absorción de gas.

IMPLEMENTACIÓN EN EL SISTEMA DE GENERACIÓN

Todas estas tecnologías presentan una serie de problemas, más o menos comunes, que suponen que: los sorbentes se desactivan muy rápidamente; La desactivación se acelera con presencia de azufre; su regeneración requiere mucha energía; las membranas pierden permeabilidad y selectividad; la presencia de contaminantes, procedentes de la combustión, puede obligar a una depuración exhaustiva previa a la captura; y el coste que supone su implantación.

Para el desarrollo de los procesos de captura, en el sistema de generación de energía, son necesarios los siguientes puntos:

- Investigación, Desarrollo y Demostración. Las posibles soluciones sólo podrán ser aceptadas por la industria, gobierno y público cuando hayan sido demostradas e implementadas a escala realista. Por tanto, es crucial relacionar e integrar investigación y desarrollo en los posibles proyectos de implementación con cooperación del sector público y privado.
- Optimización de la eficiencia de captura, por aplicación de tecnologías innovadoras, con una reducción simultánea de los costes.
- Transferencia del conocimiento adquirido en tecnología, herramientas y procesos para su implementación Industrial.