

TECNOLOGÍAS DE CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂

- TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂
- CONFINAMIENTO DEL CO₂
 - CONFINAMIENTO OCEÁNICO DEL CO₂
 - ALMACENAMIENTO DE CO₂ EN CAVIDADES CREADAS POR DISOLUCIÓN EN SAL
 - CONFINAMIENTO DEL CO₂ EN TRAMPAS GEOLÓGICAS PROFUNDAS
- LA VEGETACIÓN COMO SUMIDERO DE CO₂

TECNOLOGÍAS DE CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂

CAPTURA Y CONFINAMIENTO DEL CO₂

En el estado actual del conocimiento, para la captura y el almacenamiento de CO₂, la mayoría de los programas internacionales consideran que, por un lado, es preciso “capturar” el CO₂, es decir separarlo de los otros gases de combustión, donde supone menos del 20% del total de estos, para, posteriormente, confinarlo en formaciones geológicas adecuadas.

En la **captura** se plantean tres líneas de trabajo:

- a. **Postcombustión.**- Se trata de construir sistemas de captura, fundamentalmente basados en ciclos de absorción/desabsorción química, que funcionan de forma reversible para dar un gas de alto contenido en CO₂. Serían en cualquier caso equipos voluminosos con un coste importante de instalación y operación. Es una línea de trabajo u opción que puede ser válida para las instalaciones existentes o las de nueva construcción, tanto en centrales térmicas de carbón, como en plantas de ciclo combinado con gas natural como combustible.
- b. **Precombustión.**- Se trata de separar el CO₂ a la salida del gasificador, antes de que el gas de síntesis entre en la turbina de gas. Esta línea de trabajo es aplicable a centrales térmicas de tipo GICC como la central de ELCOGAS en Puertollano.
- c. **Oxicombustión.**- Se busca realizar la combustión con un comburente de alto contenido en oxígeno y muy baja presencia de nitrógeno, de forma que la concentración de CO₂ en los gases resultantes sea muy elevada. Con ello se facilita el confinamiento. Es una opción tecnológicamente no industrial, pero que no debería plantear excesivos problemas de realización práctica. Sería de aplicación a nuevas centrales térmicas de carbón, con diseño distinto del actual. En ellas habría que incluir una planta de fraccionamiento



de aire para enriquecer el comburente en O₂ y rebajar la presencia de nitrógeno, lo que supone un coste de inversión y un consumo adicional de energía.

Una vez que se dispone de un gas con alto contenido en CO₂, para su **confinamiento** es preciso comprimirlo a elevada presión, más de 200 bar, e inyectarlo en almacenamientos adecuados (no tienen que ser subterráneos y de hecho los oceánicos no lo son), para los que se consideran las siguientes opciones:

- a. **Estructuras geológicas** que contuvieron petróleo o gas u otras de similar estructura. En España no son abundantes y están siendo investigadas para almacenamiento de gas natural e incrementar la capacidad de respuesta de la red de transporte y suministro de este combustible.
- b. **Acuíferos salinos.** Son estructuras geológicas profundas con una porosidad y características que permiten la presencia de acuíferos con agua salina, en las cuales se puede inyectar CO₂ que quedaría disuelto permanentemente en ellos; es necesario que dispongan de un sello geológico, que garantice su aislamiento. En España, como se verá a continuación, parece que pueden dar-

se estas estructuras, pero es preciso desarrollar una investigación geológica detallada que determine la idoneidad de su utilización para este fin, así como la capacidad y el ritmo de llenado que admiten.

- c. **Confinamiento oceánico.**- La disposición artificial de CO₂ en el mar es un tema que parece a primera vista de enorme repercusión medioambiental, que sin embargo conviene considerar con el adecuado rigor científico. Hay que tener en cuenta que el mar contiene CO₂ en grandes cantidades, con un inventario total unas 40 veces superior al atmosférico (unos 120 Tt en los océanos frente a de 2,8 Tt de CO₂ en la atmósfera).
- d. **Cavidades creadas por disolución en sal.** En este tipo de almacenamientos la cavidad se generaría artificialmente en una formación salina. Por consiguiente es un sistema de gran flexibilidad en cuanto a la capacidad de CO₂ que se puede almacenar, si

bien ésta suele ser, en general, limitada. Desafortunadamente, en nuestro país los yacimientos salinos de características adecuadas son escasos y, además, se estima que es la forma de almacenamiento de CO₂ que resulta menos económica. No obstante, las cavidades salinas creadas por disolución pueden ser la única alternativa en regiones que carecen de otras posibilidades.

En las páginas siguientes, se desarrollan estos aspectos en dos apartados, el primero correspondiente a las tecnologías de captura y el segundo referido a las opciones de confinamiento, con especial referencia a las posibilidades de almacenamiento en nuestro país.

Por otra parte, dado el importante papel que pueden jugar la forestación y las técnicas agroenergéticas como sumideros de CO₂ se les dedica en este capítulo un apartado específico.

TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂

INTRODUCCIÓN

Los sistemas de captura y almacenamiento de CO₂ tan solo son aplicables en grandes puntos de emisión de CO₂.

El objetivo de estos sistemas es separar el CO₂ producido hasta obtener una corriente de gases con una concentración de CO₂ suficientemente elevada. Una vez se dispone de esta corriente altamente concentrada en CO₂ se procede a su compresión para realizar el transporte hasta el punto donde vaya a ser almacenado de forma definitiva.

De forma general los sistemas de captura de CO₂ se pueden clasificar en tres grandes grupos, tal como se muestra en la figura 1:

Postcombustión: Estos sistemas se sitúan en las instalaciones una vez se ha realizado la combustión del combustible. De esta forma se parte de una corriente con una concentración muy baja en CO₂ y un gran caudal de gases de combustión. Estas características hacen que estos sistemas requieran una gran cantidad de energía.

Precombustión: Estos sistemas se sitúan en las instalaciones antes de realizar la combustión del combustible. El objetivo de estos sistemas es preparar el combustible para que al realizar la combustión no se produzca CO₂. Es decir en estos sistemas se elimina el carbono del combustible antes de realizar la combustión. La principal tecnología de estos sistemas son los GICC.

Oxicombustión: Estos sistemas actúan sobre el comburente, tratando de eliminar el N₂ del aire y de esa forma al producirse la combustión se obtendrán unos gases de combustión con una alta concentración de CO₂.

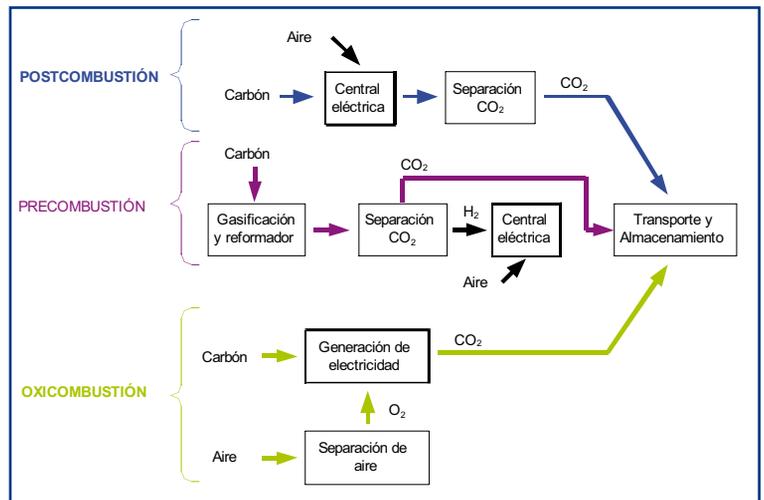


Figura 1. Configuraciones de los sistemas de captura.

SISTEMAS DE CAPTURA DESPUÉS DE LA COMBUSTIÓN

La idea principal de esta tecnología es trabajar con los gases de combustión de grandes focos emisores de CO₂, de tal forma que se aumente la concentración de CO₂ en la corriente principal de los gases, pasando de una concentración de un 12% - 15% a una concentración próxima al 100% de CO₂.

El caballo de batalla principal de este tipo de tecnologías es el consumo de energía que repercute en una pérdida de eficiencia muy relevante y en el alto coste de la inversión requerida para separación de CO₂ en comparación al resto de la planta.

ABSORCIÓN QUÍMICA

Los procesos de absorción química de CO₂ constituyen el método más utilizado industrialmente para la separación de CO₂ de un flujo de gases,

siendo una tecnología madura en el campo de la purificación de gas natural y la producción de CO_2 para usos comerciales (industria alimenticia, producción de NH_3 y urea para la producción de fertilizantes).

Distintos estudios [1] a [5] han demostrado que los procesos de absorción basados en agentes químicos es la opción preferida para los procesos de captura después de la combustión. Los procesos de absorción han alcanzado la etapa de operación comercial como sistema de captura de CO_2 ; sin embargo, los tamaños de operación no son lo suficientemente grandes.

La base de todos estos procesos es la reacción de una base alcalina, normalmente aminas (MEA), en medio acuoso con un gas ácido.

Un diagrama de proceso típico se puede observar en la figura 2.

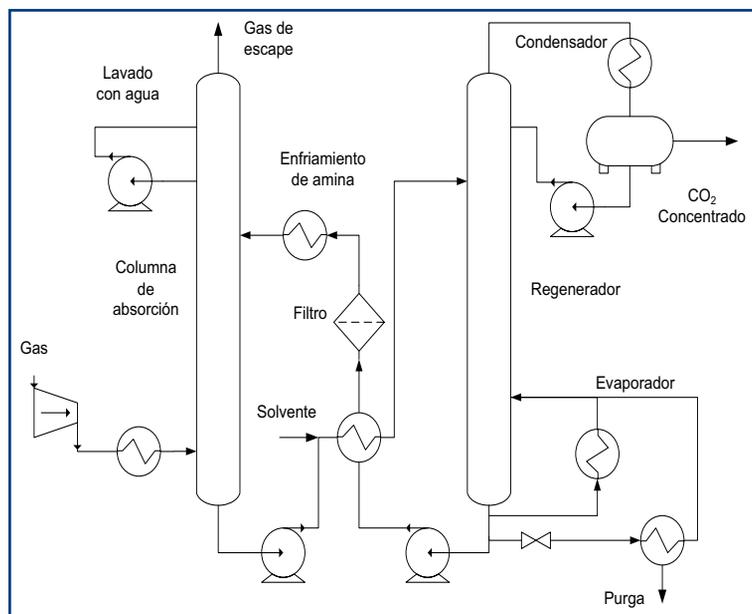
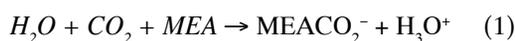


Figura 2. Proceso general de absorción.

Después de enfriar el gas se pone en contacto con el absorbente en la columna de absorción. Es necesario introducir un ventilador para vencer la caída de presión que se produce en el proceso. La temperatura en el reactor se encuentra entre 40°C y 60°C . Los gases de combustión se encuentran en la parte superior con un lavado con agua para eliminar cualquier partícula de absorbente que haya sido arrastrada antes de salir del absorbedor.

La principal ecuación química que rige el proceso de absorción es la siguiente:

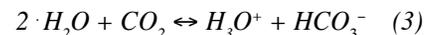
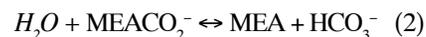


Es posible reducir la concentración de CO_2 a la salida a valores muy bajos, pero valores de concentración muy bajos conllevan aumentos en la altura de la columna de absorción.

El solvente enriquecido es bombeado a la parte superior del regenerador, que funciona por intercambio térmico. La regeneración del solvente se lleva a cabo a elevadas temperaturas (100°C – 140°C) y presiones no mucho mayores que la atmosférica.

La regeneración implica una penalización de energía térmica como resultado del calentamiento del solvente para conseguir la desorción del CO_2 atrapado previamente y para la producción del vapor de agua que actúa como gas de regeneración. El vapor se recupera en un condensador y se devuelve a la columna de regeneración. El solvente se devuelve a la columna de absorción atravesando un intercambiador de calor regenerativo.

Las principales ecuaciones químicas que rigen el proceso de regeneración son las siguientes:



Los parámetros que determinan la viabilidad técnica y económica de los sistemas de absorción de CO_2 son:

- Caudal del gas de combustión: El caudal de gases de combustión determina el tamaño del absorbedor. El absorbedor representa la partida más importante en los costes totales de inversión.
- Concentración de CO_2 : Mientras que el gas de combustión está a presión atmosférica, la presión parcial del CO_2 se situará entre 3 kPa y 15 kPa. En estas condiciones de presión parcial, el mejor solvente químico será aminas en solución acuosa.
- Eliminación de CO_2 : En la práctica se pueden conseguir recuperaciones típicas de entre 80% y 95%. La elección de la recuperación exacta es un parámetro con una influencia económico muy grande, ya que a medida que se aumenta la recuperación es necesario aumentar la altura de la columna de absorción.
- Caudal de solvente: El caudal de solvente determina el tamaño de la mayor parte de los equipos del absorbedor.

- **Requerimientos de energía:** El consumo de energía se debe a la suma de la energía térmica necesaria para regenerar el solvente y la eléctrica para operar las bombas y los ventiladores.
- **Requerimientos de enfriamiento:** El enfriamiento es necesario para llevar el gas de combustión y el solvente hasta los niveles de temperatura requeridos, salvo si existe desulfuración previa de la que ya salen los gases a una temperatura adecuada para proceder a la absorción.

La concentración y presión del CO₂ recuperado de un proceso de absorción química basado en aminas es del 99,9% en volumen y 50 kPa.

Existen tres procesos de absorción disponibles comercialmente para sistemas de captura después de la combustión:

- **Kerr-McGee/ABBLummus Crest [25]:** Este proceso recupera el CO₂ de calderas de carbón y coke. Utiliza entre un 15% y un 20% en peso de una solución de MEA (mono etil amina). La capacidad más grande existente es de 800 tCO₂ diarios.
- **Fluor Daniel @ ECONAMINE™ [26] y [27]:** Este proceso está basado en la utilización de la MEA con una concentración del 30% en peso. Incorpora un inhibidor para resistir la corrosión del acero. Está especialmente pensado para corrientes con un alto contenido de oxígeno. La capacidad más grande existente es de 320 tCO₂ diarios.
- **Kansai Electric Power Co. y Mitsubishi Heavy Industries, Ltd [28] y [29]:** Este proceso se basa en la utilización de aminas con impedimento estérico y todavía se están desarrollando tres absorbentes (KS1, KS2 y KS3). KS1 fue comercializado en aplicaciones para la producción de urea. La capacidad más grande existente es de 200 tCO₂ diarios. Se trata de una tecnología muy asentada con altos rendimientos y pureza del CO₂ separado, siendo especialmente interesante para bajas presiones parciales de la corriente de gases a tratar. Precisa, sin embargo, de altos requerimientos energéticos en la etapa de regeneración del absorbente, de una mínima presencia de impurezas en los gases a tratar y de relativamente elevadas necesidades de espacio para su implantación

PRETRATAMIENTO DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN

Los gases de combustión de una planta de generación de energía, están normalmente a temperaturas superiores a 100 °C, lo cual significa que tienen que ser enfriados hasta los niveles de temperatura requeridos para el proceso de absorción. Este enfriamiento se puede realizar poniendo el gas en contacto directo con agua

de forma que también se eliminan las partículas finas que lleva en suspensión.

Adicionalmente, los gases de combustión de carbón contienen SO_x y NO_x, mientras que los gases de combustión de gas natural normalmente solo contienen NO_x. Estos gases ácidos reaccionarían con el solvente alcalino, al igual que el CO₂. Estas reacciones dan lugar a la formación de sales estables que reducen la capacidad de absorción, aumentan el riesgo de la formación de sólidos en la mezcla y aumentan el consumo de reactivos utilizados para recuperar el disolvente, por lo tanto la eliminación del NO_x y SO_x es esencial previa a la eliminación del CO₂.

CONSUMO DE ENERGÍA

El punto clave de los procesos de captura de CO₂ basados en absorción es el alto consumo energético que tienen. Este consumo de energía se debe fundamentalmente al calor necesario para regenerar el absorbente (entre 2,7 y 3,3 GJ/tCO₂) y al consumo de energía eléctrica requerida para utilizar las bombas y el ventilador (entre 0,06 y 0,11 GJ/tCO₂ para las plantas de carbón y 0,33 GJ/tCO₂ para las plantas de gas natural).

La integración del proceso de absorción con la planta de potencia, requiere la utilización de ciclos térmicos regenerativos en la zona de baja presión de vapor. Ahora bien, es posible utilizar la energía térmica del vapor que va al condensador para generar vapor en la columna de absorción.

EFLUENTES

Como resultado de la descomposición de las aminas se creará amoníaco y sales estables. Es necesario reducir la concentración de estas sales para no disminuir la capacidad de absorción.

También es necesario instalar un filtro de partículas con objeto de eliminar subproductos indeseables.

OTROS PROCESOS DE ABSORCIÓN QUÍMICA

Se están estudiando nuevos absorbentes con objeto de reducir el consumo de energía durante la regeneración.

Otro área de estudio es el incremento de la concentración de MEA a medida que se va reduciendo el tamaño de los equipos.

También se están estudiando métodos de desoxidación para prevenir la degradación del MEA por oxidación. En la misma línea se propone la eliminación catalítica del oxígeno en los gases de combustión.

PROCESOS CON AMONIACO FRÍO

Un equipo de EPRI/ALSTOM está desarrollando un proceso con amoníaco frío en una planta de demostración de 5 MW, cuya puesta en marcha se rea-

lizará en 2007, con un nuevo diseño de absorbedor - regenerador.

Este proceso parece muy prometedor, ya que podría reducir considerablemente las penalizaciones energéticas y otros costes comparados con el resto de tecnologías y, en concreto comparado con el proceso tradicional con monoetanolamina (MEA), tiene las ventajas de tener una mayor, hasta dos veces superior, capacidad de carga de CO_2 (kg CO_2 absorbido por kg de absorbente), requiere menos calor para liberar el CO_2 y regenerar el absorbente (entre un 49% y 64%) y no muestra problemas de corrosión ni degradación [30].

ABSORCIÓN FÍSICA

La absorción física se encuentra muy asentada en otros sectores de la industria química, como por ejemplo la depuración del gas natural o la síntesis de amoníaco. A diferencia de la absorción química, este proceso se desarrolla a alta presión. Esta característica lo hace más adecuado para captura de CO_2 en procesos que contemplan gasificación del combustible.

Esta tecnología hace uso de la elevada capacidad que tiene el CO_2 para disolverse en determinados líquidos. La estructura de la instalación es similar a la de la tecnología analizada en el apartado anterior. Los gases procedentes de la combustión se ponen en contacto con el solvente mediante una torre de absorción que se encuentra a alta presión. En la torre existe un relleno para optimizar el contacto entre el CO_2 y el solvente. El solvente cargado de CO_2 es bombeado a una torre de desorción, donde se obtiene una corriente de CO_2 y otra de solvente regenerado.

La cantidad de gas que se puede disolver en un líquido está condicionada por la naturaleza de dicho gas y la del líquido, la presión y la temperatura, de acuerdo con la Ley de Henry. Según esta ley, la cantidad de gas que se puede disolver aumenta proporcionalmente con la presión parcial de dicho gas e inversamente con la temperatura. Por ello, este proceso es adecuado para tratar gases que se encuentran en condiciones de alta presión y baja temperatura.

La regeneración en estos sistemas se puede llevar a cabo de dos formas distintas, o bien reduciendo la presión, o bien incrementando la temperatura.

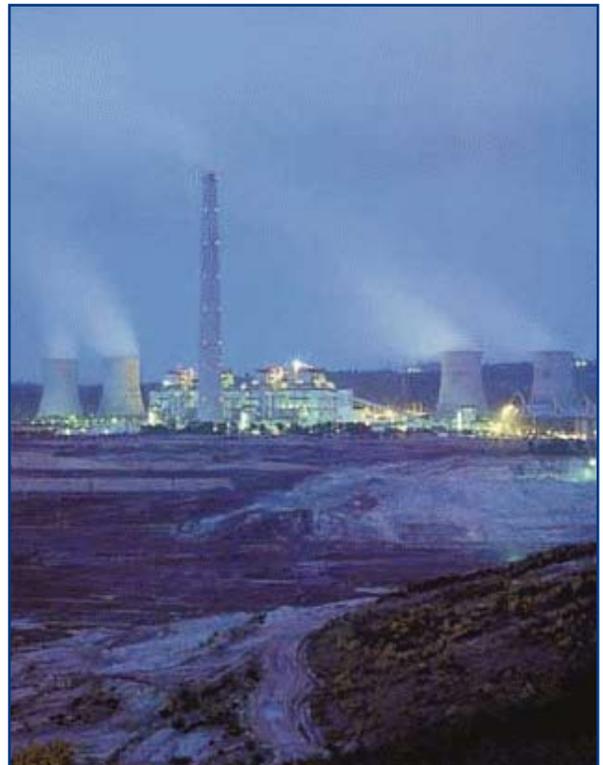
Este paso resulta ser mucho menos costoso, energéticamente hablando, que en absorción química. Además, los disolventes usados en estos procesos se usan puros, es decir, sin disolución en agua, reduciendo considerablemente los costes energéticos de la etapa de regeneración.

Existen dos restricciones principales en los gases de combustión entrantes en el sistema de absorción física.

- Temperatura: temperaturas menores de 60°C , viendo incrementado su rendimiento a temperaturas más bajas. Varias tecnologías que funcionan con este proceso trabajan a temperaturas bajo cero.
- Presión parcial de CO_2 : el valor mínimo aconsejado para este proceso es de 7 bar. Este valor hace que este sistema sea más adecuado para la captura de CO_2 en centrales de gasificación, en las que los gases de combustión tienen una mayor concentración de CO_2 , normalmente un 35%. Un efecto beneficioso de la alta presión es que los equipos resultan ser más compactos.

Los solventes utilizados en este proceso son compuestos orgánicos con determinadas características como por ejemplo punto de ebullición elevado, baja presión de vapor a temperatura ambiente, baja viscosidad y selectividad de absorción del CO_2 frente a otros componentes de los gases de combustión como el N_2 .

Al igual que la absorción química se trata de una tecnología muy asentada que proporciona altos rendimientos en separación y pureza del CO_2 , con la ventaja adicional de requerir menores necesidades energéticas para la etapa de regeneración del absorbente. En cambio, los gases a tratar deben comprimirse hasta al menos 20 bar para obtener eficiencias adecuadas, siendo además las temperaturas de trabajo excesivamente bajas, por lo que pueden necesitarse enfriamientos importantes.



PROCESOS DE ADSORCIÓN

En estos procesos se utilizan tamices moleculares o carbón activo para adsorber el CO₂. La desorción del CO₂ se realiza variando las condiciones de presión y temperatura, normalmente se utiliza la variación de las condiciones de presión debido a la mayor cantidad de tiempo necesario para realizar el ciclo completo de desorción durante la regeneración.

Los procesos de adsorción se han utilizado en la eliminación del CO₂ del gas de síntesis para la producción de H₂.

Todavía no se ha alcanzado una etapa comercial para la utilización de esta tecnología, ahora bien se han realizado las siguientes investigaciones:

- Estudio de la eliminación del CO₂ de los gases de combustión de una central térmica convencional por adsorción física [31].
- Estudio de la eliminación del CO₂ de los gases de combustión de una central térmica convencional por un sistema combinado de desorción por oscilación de la presión y super enfriador [32].
- Estudio de nuevos materiales adsorbentes como carbón activo, zeolitas, hidrotalcitas, alúminas, materiales mesoporosos... en el proyecto español CENIT CO₂.
- Planta piloto para la eliminación del CO₂ de los gases de combustión de una central térmica convencional utilizando oscilación de presión y temperatura y una zeolita de tipo X como adsorbente [33].

Los resultados de la planta piloto muestran que el consumo de energía ha disminuido de 708 kWh/tCO₂ a 560 kWh/tCO₂ correspondiente al 21% de la potencia bruta de la planta, con una concentración del CO₂ recuperado del 99,0%.

Es necesario desarrollar nuevos materiales que adsorban de forma más eficiente el CO₂.

MEMBRANAS

Los procesos de membranas son usados comercialmente para la eliminación del CO₂ procedente de la combustión del gas natural a alta presión y con altas concentraciones.

El proceso comercial utiliza una membrana de polímeros para separar el gas, lo cual tiene como consecuencia un mayor consumo de energía que en un proceso estándar de absorción química. También se obtienen unos niveles de recuperación inferiores.

Es necesario mejorar la selectividad de las membranas para que el proceso sea viable.

Actualmente se están investigando sistemas híbridos entre membrana y procesos de absorción, lo cual permite reducir el tamaño de los equipos utilizados gracias al aumento de la superficie de contacto, que proporciona la

membrana, entre el gas y el líquido (solvente). También se evitan problemas de operación relacionados con los sistemas de absorción.

La configuración del proceso completo es muy similar al proceso de absorción química.

Los estudios e investigaciones se centran en mejorar la capacidad de transporte de la membrana, esta capacidad de transporte depende no solo de la solubilidad del gas y de la difusión sino principalmente de la reactividad específica del gas con el componente de la membrana, conocido como conductor.

Para separaciones de CO₂ se utilizan carbonatos, aminas y sales fundidas como conductor.

La tecnología de separación del CO₂ mediante membranas es por tanto una tecnología con bajos requerimientos, una tecnología compacta y modular, con posibilidad de añadir módulos conforme se incrementa el volumen de gases a tratar, si bien precisa en la actualidad de mejoras en la eficiencia y selectividad de separación para producir CO₂ con el rendimiento y calidad que exigen las aplicaciones industriales.

CARBONATACIÓN-CALCINACIÓN

Estos procesos utilizan CaO como sorbentes sólidos a relativamente altas temperaturas. La utilización de altas temperaturas en la etapa de separación del CO₂ tiene la ventaja potencial de la reducción del consumo energético con respecto a los sistemas de absorción química estándar.

Los gases de combustión se ponen en contacto con el CaO en un reactor permitiendo la reacción de carbonatación entre el gas y el sorbente sólido.



El carbonato cálcico puede ser fácilmente separado de la corriente de gases y enviado a la regeneración en un reactor diferente.

Una de las claves de estos sistemas es el propio sorbente, que debe poseer una buena capacidad de absorción de CO₂ y una buena estabilidad química y mecánica durante largos periodos de operación repetidos cíclicamente.

La reacción de carbonatación de CaO para separar el CO₂ de los gases calientes (T>600°C) es muy rápida, y la regeneración del sorbente mediante calcinación del CaCO₃ en CaO puro y CO₂ se favorece a temperaturas de 900°C.

La mayor ventaja de utilización del ciclo de carbonatación-calcinación es el bajo consumo energético que tiene el sistema. Este bajo consumo de energía se debe a

la posibilidad de recuperar gran parte de la energía (cerca del 40%) que entra en la unidad de calcinación gracias a la recirculación de las partículas sólidas tal como se realiza en las calderas de lecho fluido circulante.

La captura efectiva del CO₂ utilizando CaO se ha demostrado en una pequeña planta de lecho fluidizado. Una gran ventaja de este tipo de tecnología es la eliminación conjunta del CO₂ y del SO₂. Sin embargo presenta como desventaja la necesidad de lavar los gases de combustión para que no se reduzca la reactividad de los sorbentes. Aunque el sorbente desactivado puede ser utilizado en la industria cementera y su coste es muy bajo.

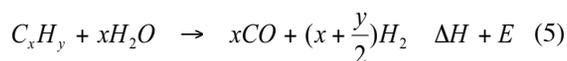
SISTEMAS DE CAPTURA DE CO₂ PREVIAMENTE A LA COMBUSTIÓN

INTRODUCCIÓN

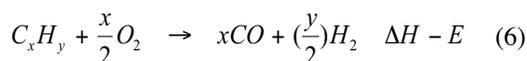
Los procesos de captura de CO₂ de forma previa a la combustión se basan de forma muy resumida en la transformación del combustible primario en una corriente de gases cuyos principales componentes son CO₂ y H₂, y que pueden ser separados de forma relativamente sencilla. Las tecnologías de captura en precombustión pueden ser aplicadas a todos los recursos fósiles, tales como gas natural, fuel y carbón, haciéndose extensible también a la biomasa y residuos.

Se pueden distinguir tres pasos principales en el aprovechamiento de combustibles primarios con captura en precombustión:

1. Reacción de producción de gas de síntesis. Procesos que llevan a la generación de una corriente compuesta principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono a partir del combustible primario. Existen dos vías:
 - a. Reformado con vapor de agua. Reacción endotérmica que se puede sintetizar del siguiente modo:



- b. Reacción con oxígeno. El combustible se oxida con una cantidad limitada de oxígeno. Cuando se aplica a combustibles líquidos y gaseosos esta reacción se denomina 'oxidación parcial', y cuando se aplica a combustibles sólidos se conoce como 'gasificación'. Reacción exotérmica que se puede expresar del siguiente modo:



La oxidación parcial produce menos cantidad de hidrógeno por unidad de combustible aportado que el reformado, pero los tiempos de reacción son menores y los reactores son más reducidos. El rendimiento es menor que en el reformado, pero admite un rango de combustibles más amplio.

2. Reacción shift para convertir el CO del gas de síntesis a CO₂. Esta reacción aporta más hidrógeno a la corriente de gases de la fase anterior. La reacción se conoce como reacción shift de gas - agua:



3. Separación del CO₂. Existen diversos procedimientos para separar el CO₂ de la corriente CO₂/H₂. La concentración de CO₂ en la corriente de entrada al separador puede estar comprendida entre el 15-60% en base seca y la presión de la corriente entre 2-7 MPa. El CO₂ separado está disponible para su almacenamiento.

Dependiendo del grado de captura y de los procesos adicionales de purificación de la corriente resultante se puede producir hidrógeno o mezclas de hidrógeno con componentes minoritarios tales como metano, CO, CO₂ y N₂ (cuando se usa aire en vez de oxígeno en la oxidación parcial) que puede ser utilizado como combustible. Otra opción es usar la captura de carbono para revalorizar el combustible, produciendo nuevos combustibles y productos químicos líquidos con mayores ratios H/C a partir del gas de síntesis por medio de un proceso Fischer-Tropsch.

REFORMADO CON VAPOR DE GAS NATURAL E HIDROCARBUROS LIGEROS (SMR)

Es la tecnología dominante actualmente para producción de hidrógeno. Existen plantas que producen hasta 480 t/día de H₂. El combustible de alimentación suele ser gas natural, por lo que el proceso se conoce como reformado de metano con vapor de agua (en inglés SMR), aunque podrían ser también hidrocarburos ligeros.

Como paso previo al reformado es necesaria la eliminación del azufre del combustible de alimentación, ya que es un veneno para el catalizador de base níquel. La reacción de reformado con adición de vapor de agua (5), se produce sobre el catalizador a alta temperatura (800-900 °C). El calor necesario para la reacción se aporta por medio de la combustión de una parte del combustible. La corriente de gas reformada se refrigera en una caldera de calor residual donde se genera el vapor necesario para las reacciones (5 y 7). Se genera vapor en exceso

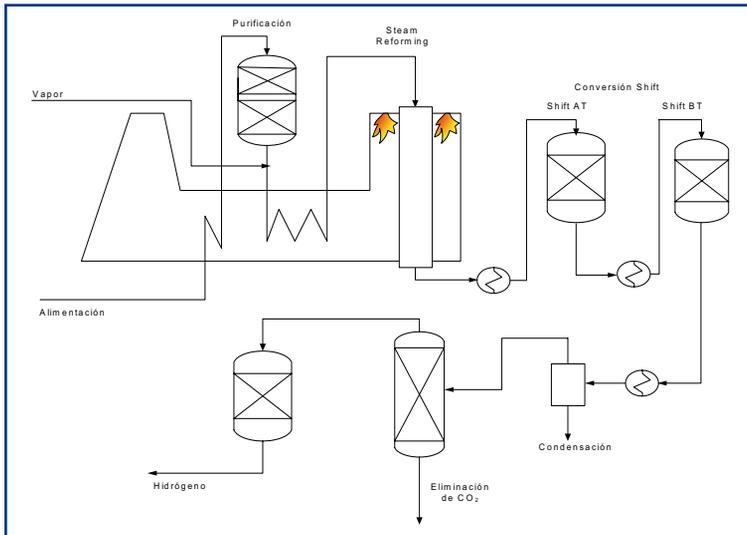


Figura 3. Proceso de reformado con vapor con captura de CO₂.

en relación al necesario para la planta; para solucionarlo otra posibilidad sería emplear el gas de síntesis caliente para aportar el calor necesario en un intercambiador que constituyese un segundo reactor de reformado tubular. Así se evitaría el exceso de producción de vapor, aumenta la producción de H₂, y sube el rendimiento.

La corriente de gas se lleva a un reactor shift, de una o dos etapas, donde la mayor parte del CO pasará a CO₂. Un reactor shift de dos etapas puede reducir la concentración de CO hasta un 0,2%. Los reactores shift de alta temperatura funcionan a temperaturas entre 400 y 550 °C, y usando catalizadores de hierro-cromo dejan entre un 2-3% de CO en la corriente de salida. También se usan catalizadores de base cobre a temperaturas entre 180 y 350 °C, que dejan entre el 0,2 -1% de CO en la salida.

A continuación se enfría la corriente de gas y se separa el H₂ del CO₂. En plantas antiguas (diseños de hace unos 30 años), el método de separación del CO₂ era la absorción química con disolventes tales como aminas o carbonato potásico, y tradicionalmente la corriente de CO₂ de alta pureza se eliminaba a la atmósfera por la parte superior del regenerador. En este tipo de plantas se facilita la captura de CO₂.

Las plantas modernas utilizan para la separación un adsorbente swing de presión (PSA), en el que los gases distintos del H₂ se van adsorbiendo en una serie de lechos que contienen capas de adsorbentes tales como carbón activo, alúmina y zeolitas. El H₂ de salida puede tener una pureza de hasta el 99,999% y típicamente se extrae a 2,2 MPa. El CO₂ separado queda en una corriente, del ciclo de regeneración del adsorbente, que contiene metano e hidrógeno. Normalmente esa corriente se utiliza como combustible para ser quemado con aire en la unidad de reformado, venteadose el CO₂ por la chimenea, por lo que para atraparlos sería necesario aplicar algún método de captura en post-

combustión. Otra opción sería rediseñar el PSA para obtener no sólo H₂ de alta pureza, sino también CO₂ de alta concentración.

Una planta moderna sin captura de CO₂ que produce H₂ a 6 MPa emite 9,1 kg CO₂ por kg de H₂, y tiene un rendimiento del 76%. Se podría modificar el proceso para recuperar el CO₂ de la corriente de salida de la unidad de conversión shift por medio de un proceso de absorción con aminas, enviando la corriente sin CO₂ a la unidad PSA para obtener el H₂. La purga de la unidad PSA se envía con gas natural adicional a los quemadores del reactor de reformado. El CO₂ se recupera de las aminas por medio de calor y se presuriza a 11,2 MPa para su transporte. Este hecho haría que el rendimiento bajara al 73%, pero las emisiones serían de 1,4 kg CO₂ por kg de H₂, eliminando 8 kg de CO₂ por kg de H₂.

OXIDACIÓN PARCIAL DE GAS NATURAL E HIDROCARBUROS LIGEROS (POX)

En la reacción de oxidación parcial el combustible reacciona con oxígeno puro a alta presión para producir el gas de síntesis. Es un proceso exotérmico que se da a alta temperatura, entre 1.250 y 1.400 °C. No requiere aporte de calor de ninguna fuente externa.

Los pasos posteriores son iguales que en reformado: el gas de síntesis se enfría, se convierte el CO a CO₂, y posteriormente se separa el CO₂.

En las plantas de producción de H₂, el oxígeno del proceso POX proviene de una unidad de separación de aire (ASU); son unidades caras y consumen mucha energía, pero queda compensado por el aumento de rendimiento de la reacción de oxidación parcial con oxígeno puro, y por el hecho de no tener que separar el N₂ en el gas de síntesis. No obstante, en procesos de captura de CO₂ en los que se use el H₂ en una turbina de gas, es necesario diluir el H₂ con N₂ o vapor para controlar la temperatura en la cámara de combustión, y para limitar las emisiones de NO_x.

REFORMADO AUTO TÉRMICO DE GAS E HIDROCARBUROS LIGEROS (ATR)

Es una combinación del reformado y la oxidación parcial. El calor necesario para la reacción de reformado (3) es aportado por la de oxidación parcial (5) usando oxígeno o aire. La reacción SMR ocurre en una sección catalítica aguas abajo del quemador POX. Debido a la adición de vapor las temperaturas del proceso son moderadas, siendo típicamente 950-1.050 °C. El reactor requiere menos inversión que

el de una planta SMR, y además no hay emisiones de CO₂ porque el calor no procede de quemadores de combustible, aunque la primera ventaja quedaría descompensada por la alta inversión y coste de operación en el caso de usar una unidad de separación de aire. Requiere, al igual que el proceso SMR, que el combustible esté libre de azufre.

GASIFICACIÓN DE CARBÓN, RESIDUOS DE PETRÓLEO Y BIOMASA

Consiste básicamente en la oxidación parcial (reacción 5) de los combustibles, con la particularidad de que en muchas ocasiones se suministra también vapor al reactor. Los gasificadores pueden ser de lecho fijo, lecho fluido o de flujo arrastrado. Pueden tener muy diversas características, como oxidante se puede usar oxígeno o aire,

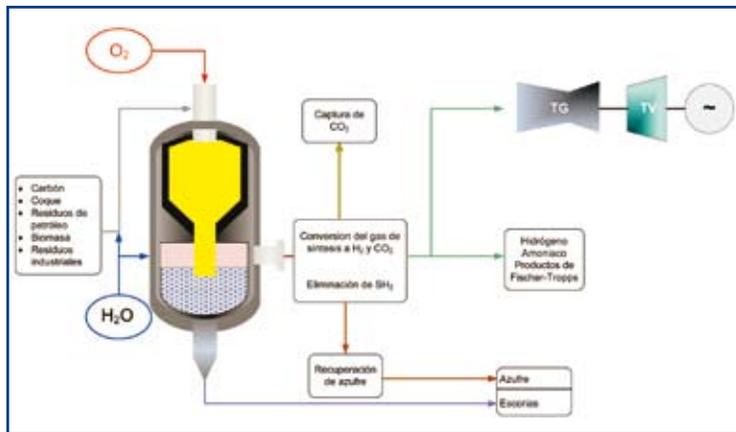


Figura 4: Esquema simplificado del proceso de gasificación con la opción de captura.

otros 24.500 MW térmicos en construcción o fase de desarrollo. La tecnología más usada es la del gasificador de flujo arrastrado.

La tecnología de gasificación se ha desarrollado de forma comercial principalmente con la producción industrial de amoníaco, poligeneración industrial (electricidad, vapor y compuestos químicos) y centrales GICC. La gasificación de biomasa y gasificación en lecho fluido han tenido por el momento poco desarrollo a escala comercial.

Existen varios ejemplos de captura de CO₂ en gasificación, como plantas de producción de amoníaco (varias de ellas en China), plantas en Sudáfrica que fabrican combustibles y productos químicos por el proceso Fischer-Tropsch y una planta en Dakota del Norte (USA) que produce gas de síntesis.

Si el objetivo es capturar el CO₂ son preferibles los sistemas que inyectan O₂ y trabajan a alta presión, porque la alta presión parcial del CO₂ (hasta tres órdenes de magnitud mayor que en los procesos de post-combustión) facilita su captura. La captura en precombustión implica menor gasto energético que en post-combustión, menores tamaños de absorbedor, flujos de disolvente y consumos en stripping del CO₂. Sin embargo, existe una penalización posterior por el hecho de tener que transformar el CO del gas de síntesis a CO₂, y en otras partes de la planta.

Existen diversos procesos de gasificación con separación de CO₂ a gran escala implantados en la industria química (SHELL y GE-TEXACO), y otros en desarrollo (MHI, CONOCO PHILLIPS, SIEMENS).

El H₂S del gas de síntesis se debe eliminar por cuestiones medioambientales en las plantas de GICC, y por razones comerciales

temperaturas de operación hasta de 1.350 °C, presiones entre 0,1 y 7 MPa, alimentación de combustible por vía húmeda o seca, enfriamiento del gas de síntesis por medio de una unidad de quench con agua o por medio de intercambiadores radiativos y convectivos, y depuración o no de gas. Debido a economía de escala, sólo se considera rentable la gasificación para grandes plantas. La corriente de salida del gasificador contiene CO, H₂, CO₂, H₂O e impurezas (por ejemplo N₂, COS, H₂S, HCN, NH₃, minerales volátiles y H_g) que deben ser tratadas convenientemente.

En un estudio sobre proyectos de gasificación comercial del año 2002 se identificaron 128 plantas, con 366 gasificadores que sumaban 42.700 MW térmicos de gas de síntesis, y

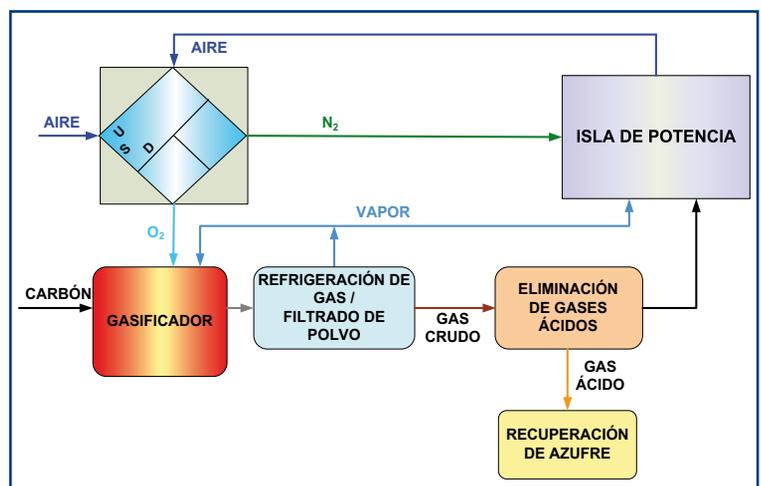


Figura 5: Esquema simplificado de una planta GICC.

en las plantas de combustibles o productos sintéticos. El H₂S se absorbe más rápido que el CO₂, por lo que se podría separar en una primera unidad, y en un proceso posterior separar el CO₂. A partir del SH₂ se puede obtener azufre en una planta Claus. Otra opción sería recuperar el azufre en forma de ácido sulfúrico. Si se pudiese almacenar de forma conjunta el H₂S y el CO₂, sólo haría falta una unidad de absorción física, lo que supone menores costes.

CENTRALES ELÉCTRICAS DE GASIFICACIÓN INTEGRADA EN CICLO COMBINADO (GICC)

Son un caso particular del caso anterior relativo a gasificación. La figura 5 muestra un esquema muy simplificado de una planta de GICC.

En el gasificador se produce la oxidación parcial a presión del combustible, aportando la propia reacción el calor necesario. Calor y presión rompen los enlaces en el combustible, desencadenando las reacciones químicas que generan el gas de síntesis.

La parte mineral del combustible (cenizas) se separa y se recoge por la parte inferior del gasificador como escoria o sólido, siendo arrastrada sólo una pequeña parte que se elimina posteriormente. La corriente de gas de salida del gasificador se enfría en intercambiadores cediendo calor al vapor que alimentará posteriormente a las distintas etapas de la turbina de vapor del ciclo combinado, y se limpia eliminando las partículas y los gases ácidos. El azufre proveniente del H₂S y del COS (que previamente se hidroliza para convertirlo en H₂S) se extrae como azufre elemental o como ácido sulfúrico. Casi no se forma NO_x debido a la atmósfera reductora del proceso. El NH₃ formado se elimina por procesos con agua, al igual que los cloruros. El gas de síntesis limpio se envía a una turbina de gas y el calor que contienen sus gases de escape se aprovecha en una caldera de recuperación de calor donde se genera vapor para mover la turbina de vapor, constituyendo un ciclo combinado [24].

Para adaptar un proceso GICC, capturando el CO₂, y conseguir una central con emisiones cero (ZEIGCC) tal como la de la figura 4, serían necesarias las siguientes modificaciones:

1. Conversión shift: convertir el CO del gas de síntesis a CO₂ para poder capturarlo. Este proceso se puede hacer antes o después de la eliminación del azufre como shift ácido o dulce. Ambas variantes han sido probadas a escala comercial en la industria química.

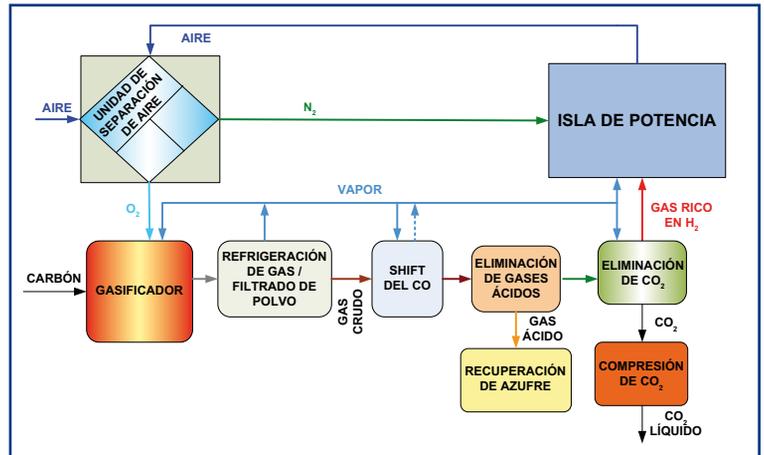


Figura 6. Proceso GICC con captura de CO₂ y conversión shift ácida.

2. Captura del CO₂ con disolventes por procesos químicos o físicos. Una opción que se está planteando es la posibilidad de separar de forma conjunta el H₂S y el CO₂ (la concentración del H₂S en la corriente de CO₂ puede estar entre el 1 y 5 %), lo que evitaría la necesidad de instalar unidades de desulfuración y recuperación de azufre.
3. Turbina de gas. Se requerirían modificaciones en la cámara de combustión, y en general en la turbina, para poder quemar el producto final, que es una corriente con una concentración muy alta de hidrógeno. Para controlar las emisiones de NO_x es necesario mezclar el H₂ con N₂ de la ASU o vapor, lo que incrementa además la potencia entregada. Las mejoras en los materiales y técnicas de refrigeración son vitales para elevar los rendimientos en el equipo.

En el caso de una central que se alimente con gas natural, la gasificación se sustituye por un proceso de reformado y se puede prescindir de las etapas de eliminación de polvo, para configurar una central de reformado integrado en ciclo combinado con cero emisiones (ZEIRCC). Hasta la fecha no existe ninguna central de ciclo combinado con reformado integrado, ya que son más competitivas económicamente las centrales convencionales de ciclo combinado que alimentan la turbina directamente con gas natural. Su aparición podría justificarse por la necesidad de capturar el CO₂.

Desde 1.980 se han construido aproximadamente 4 GW_e de plantas GICC, de las cuales aproximadamente 1 GW_e está diseñado para carbón, y el resto se alimentan con fuel o coque de petróleo. Ninguna incorpora un sistema de captura de CO₂. Parecen ser las refinerías el sector de mercado donde más futuro tiene la tecnología GICC porque los residuos pesados de petróleo y el coque tienen un mercado cada vez más limitado, y esta tecnología

permite de manera eficiente y limpia su aprovechamiento, a la vez que se produce H_2 y vapor para la refinería.

Existen 4 plantas GICC de demostración a gran escala que se alimentan con carbón, dos en Europa con alimentación en seco y otras dos en Estados Unidos con alimentación en húmedo:

- En 1994 entró en operación la planta de 250 MW de DemKolec en Buggenum (Holanda), actualmente denominada Nuon Power Buggenum, que se basa en tecnología de gasificación Shell, con turbina de gas Siemens 94.2.
- En 1995 se puso en marcha la planta de 260 MW de Wabash River en Indiana (Estados Unidos), que utiliza tecnología de gasificación Conoco Phillips E-Gas, y turbina de gas GE 7FA.
- En 1996 arrancó la central de 250 MW de Tampa en Florida (Estados Unidos), con tecnología de gasificación GE (original de Texaco) y turbina de gas GE 7FA.
- En 1998 entró en funcionamiento la planta Elcogas de 335 MW ubicada en Puertollano (España), con tecnología de gasificación Krupp-Uhde, y turbina de gas Siemens 94.3. Desde 2002, Krupp-Uhde y Shell fusionaron sus procesos de gasificación en tecnología Shell.

En las dos plantas europeas la alimentación es en seco y la planta de separación de aire está totalmente integrada con el ciclo combinado, es decir, que el aire a presión de entrada a la unidad ASU procede del compresor de la turbina de gas, mientras que en las americanas la alimentación de combustible es de tipo húmedo, y no hay integración total entre turbina y la unidad ASU.

Existe un proyecto en Japón de implantación de una central GICC, con tecnología de gasificación Mitsubishi, que realiza el proceso en dos etapas [22], una primera de combustión en la parte inferior, y una segunda etapa superior en atmósfera reductora que permite que la temperatura final del gas sea de 1.100 °C, en lugar de los 1.400-1.500 °C típicos de los otros procesos. La alimentación es en seco y como comburente se usa aire comprimido enriquecido en oxígeno. El azufre se retiene por lavado con caliza, obteniendo yeso.

Para carbones de bajo rango se utiliza el proceso de gasificación en lecho fluido a presión HTW (High Temperature Winkler) desarrollada por Rheinbraun, con alimentación en seco y aportación de oxígeno o aire. La temperatura de operación está entre 900 y 1.000 °C, siempre por debajo de la temperatura de fusión de las cenizas, y la presión entre 1 y 3 MPa. En este proceso es crítica la producción de alquitranes e inquemados que exigen alta eficacia en la limpieza e implican corrosión y ensuciamiento en los intercambiadores de calor. Hasta la fecha se ha utilizado el proceso para producción de metanol y

amoniaco a partir de lignitos, pero existen proyectos de uso para producción eléctrica en ciclo combinado.

Las plantas GICC de carbón no han desplegado comercialmente de forma más amplia, porque sus costes son superiores a las centrales convencionales de carbón pulverizado (1.400-1.600 €/kW_e frente a 900-1.000 €/kW_e) y por problemas de disponibilidad. La disponibilidad de las plantas GICC para producción eléctrica hasta la fecha ha sido discreta, debido a lo novedosos de sus procesos, componentes y operación. Su versatilidad en el combustible de alimentación, admitiendo co-gasificación de biomasa, coque de petróleo o residuos puede tener sin embargo un efecto adverso en la disponibilidad y operación. Las plantas GICC de carbón han tardado varios años en alcanzar disponibilidades del 70-80%, cuando un grupo de carbón pulverizado puede alcanzar el 90% rápidamente. Las plantas GICC de refinerías sí que han alcanzado disponibilidades del 92% tras el segundo o tercer año de operación, quizás porque el personal tenía experiencia con los procesos químicos implicados.

No obstante, la experiencia adquirida hasta la fecha debería ser la base para el diseño y operación de nuevas plantas GICC con captura de CO₂.

ADSORCIÓN DE PRESIÓN SWING (PSA)

Es el método más usado para purificar el gas de síntesis para obtener H_2 puro. Sin embargo, no es selectivo a la hora de separar el CO₂ del resto de gases purgados, por lo que para separarlo sería necesaria una unidad PSA adicional previa a la separación del H_2 .

Los ciclos de separación del proceso PSA se componen básicamente de dos pasos: adsorción, extrayéndose selectivamente de la corriente las especies más adsorbibles, y regeneración, o desorción de dichas especies del adsorbente para poder reutilizarlo en el siguiente ciclo de adsorción. La regeneración del adsorbente se puede realizar por disminución de presión o por purga con un gas poco adsorbible.

PROCESOS QUÍMICOS CON ADSORBENTES

Los disolventes químicos también se usan para eliminar el CO₂ del gas de síntesis a presiones parciales por debajo de 1,5 MPa y son similares a los usados en los métodos de captura en postcombustión. Se elimina el CO₂ del gas de síntesis, tras el proceso shift, por medio de una reacción química que puede invertirse por reducción de presión y por calentamiento. El proceso más usado a nivel industrial es el basado en aminas MDEA, por su alto rendimiento. Hasta hace 15 años, para la producción de H_2 , se usaba carbonato potásico caliente (su versión comercial más conocida es conocida como Benfield).

PROCESOS FÍSICOS CON ADSORBENTES

Los procesos de absorción física son aplicables principalmente a corrientes con altas presiones totales o altas presiones parciales de CO₂. La regeneración del disolvente se produce por liberación de presión en una o más etapas. Si se necesita más regeneración se puede purgar el disolvente por calentamiento. El consumo energético es moderado, pues sólo es necesaria la presurización del disolvente (bombeo de líquido).

Los disolventes más extendidos son el Rectisol y Selexol. Para el caso de captación conjunta del CO₂ y H₂S se ha desarrollado el Sulphinol.

REACCIÓN DE ADSORCIÓN MEJORADA (SER)

Consiste en el uso de un lecho empaquetado que contiene una mezcla de catalizador y adsorbente selectivo para eliminar el CO₂ de la zona de reacción a alta temperatura. El adsorbente se regenera periódicamente utilizando un sistema de adsorción swing por presión o por temperatura por medio de vapor.

Los adsorbentes de alta temperatura de CO₂, tales como hidrotalcitas, alúminas o silicatos de litio, se mezclan con catalizadores para estimular las reacciones de reformado de vapor (3) o la de shift del gas de agua (6), produciendo hidrógeno y dióxido de carbono puros en una misma unidad de reacción. La continua eliminación del CO₂ por adsorción impulsa la realización de la reacción.

REACTORES DE MEMBRANA PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO CON CAPTURA DE CO₂

Algunas membranas inorgánicas ofrecen la posibilidad de combinar los procesos de reacción y separación a alta presión y temperatura.

La combinación de la separación y de la reacción en reformado de vapor en membrana y/o conversión shift

en membrana ofrece alto grado de conversión por el desplazamiento hacia la derecha en las reacciones (3) y (6) debido a la separación del hidrógeno. Con esta técnica se pueden reducir las temperaturas de reformado a 500-600 °C, produciéndose la conversión shift en ese mismo rango de temperaturas.

El CO₂ se puede recuperar sin unidad adicional de separación. Los reactores de membrana permiten el reformado en un solo paso, o una reacción intermedia de conversión shift, con separación por permeación de hidrógeno, dejando como corriente retenida predominantemente CO₂ con vapor e hidrógeno no recuperado. La condensación del vapor da como producto una corriente de CO₂ concentrada a alta presión. La permeación del hidrógeno mejora cuanto mayor sea la presión diferencial a ambos lados de la membrana.

Existen diversos tipos de membranas selectivas de hidrógeno aptas para trabajar a alta presión y temperatura: membranas microporosas cerámicas y de carbono, zeolitas y metálicas. Para ser adecuadas para esta aplicación deben tener una selectividad y permeabilidad adecuadas, y ser estables en la atmósfera reductora de gas de carbón o de reformado de combustible que contienen vapor y H₂S.

REFORMADO EN MICROCANALES

Se puede aplicar la tecnología de micro reactores para llevar a cabo el SMR o POX de baja temperatura. Un reactor SMR consiste en conductos alternativos aleteados, revestidos de catalizador. El calor producido por la combustión catalítica de la mezcla de gas combustible y aire se transmite por conducción al conducto adyacente, que se alimenta con la mezcla vapor/hidrocarburo para que se produzca la reacción de reformado. Estas unidades se desarrollan actualmente a pequeña escala para producción de H₂ para celdas de combustible, pero pueden ser prometedoras para plantas grandes de H₂.

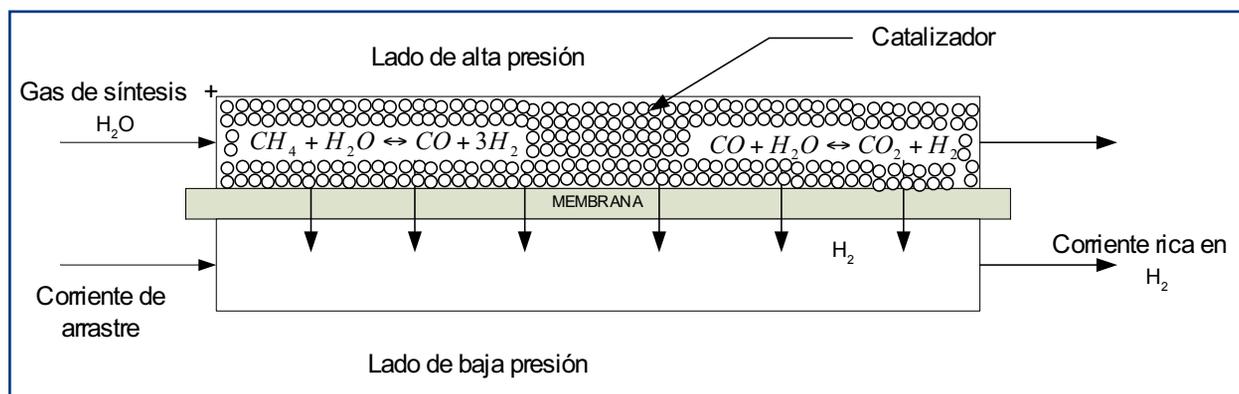
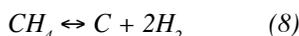


Figura 7. Principio de operación del reactor de membrana.

CONVERSIÓN A HIDRÓGENO Y CARBONO

Es una reacción de cracking térmico o pirolisis en la que el metano produce carbono e hidrógeno:



La ventaja es que se produce directamente un gas limpio (sin CO₂) que podría usarse directamente como combustible, pero la pega principal es que se deja de obtener la energía que produce la oxidación del carbono. Se debe suministrar energía para la reacción, porque el cracking es endotérmico. Con conversión total del metano, se obtiene un 60% de su poder calorífico como H₂, y un 49% como carbono (el 9% extra es por el calor externo aportado).

Hay varios métodos en desarrollo en reactores térmicos catalíticos, térmicos no catalíticos y de cracking en plasma. En el de cracking en plasma, se inyecta gas natural o hidrocarburos a un reactor de plasma bajo condiciones de pirólisis (ausencia de oxidantes).

TECNOLOGÍAS BASADAS EN ÓXIDOS DE CALCIO

Son sistemas de precombustión basados en la reacción de carbonatación de la cal a altas presiones y temperaturas, que integra además la gasificación del combustible, la reacción de conversión shift y la eliminación in-situ del CO₂ con CaO. La reacción global perseguida es:



La regeneración del sorbente por medio de la calcinación de la caliza produce CO₂ de alta pureza. Los desarrollos basados en este concepto pueden diferir bastante dependiendo de las tecnologías usadas en los procesos, y del producto final buscado. Existen varios proyectos en el mundo. En Europa, hay uno en Noruega a partir de gas natural y otro en Alemania a partir de lignito pardo. Este sistema está en las etapas iniciales de desarrollo, aunque parece que el potencial es alto porque el calor necesario para regenerar el sorbente se transfiere al H₂ en la reacción 9. Estos sistemas se dirigen a la producción de electricidad y/o H₂ y cemento a gran escala.

GASIFICACIÓN O REFORMADO POR “CHEMICAL LOOPING”

Otro sistema que se está investigando para la producción de gas de síntesis es el de “chemical looping” que se describe en el capítulo de oxi-combustión. Cuando la cantidad de oxígeno aportada por los óxidos de metal al reactor reductor está por debajo de la estequiométrica, se produce la reacción del combustible hacia CO y H₂. Luego se convierte el CO a CO₂ por medio de la reacción (6).

USO DE COMBUSTIBLES CON BAJO CONTENIDO EN CARBONO

Las técnicas de captura en precombustión van ligadas al desarrollo de tecnologías que aprovechen el combustible “descarbonizado” que se obtiene como producto.

A nivel industrial existen quemadores y calderas convencionales suficientemente probadas para hidrógeno.

En lo relativo al uso en turbinas de gas, existe mucho rodaje en turbinas de gas quemando gas de refinería, con contenidos de H₂ del 52-95%, pero que incluye metano en su composición. Sin embargo la experiencia con turbinas de última generación (clase H, con temperaturas superiores a 1.300 °C, técnicas avanzadas de refrigeración y rendimientos superiores al 60%) es todavía limitada. Hay experiencias satisfactorias con temperaturas de salida de combustión de 1.400 °C y combustible compuesto por H₂ al 54-77% en volumen con N₂.

Como se ha comentado ya, es necesario diluir el gas de alto contenido en H₂ con N₂ o vapor para controlar las emisiones de NO_x y de paso aumentar la potencia de la turbina. En las plantas que se alimentan con gas natural, el nitrógeno proviene del aire para la gasificación, que a su vez suele obtenerse del compresor de turbina.

En las plantas alimentadas con carbón (GICC), basadas en procesos de oxidación parcial, el nitrógeno proviene de la unidad de separación de aire, y se inyecta al combustible “descarbonizado”. La tecnología habitual de separación de aire es por destilación criogénica a presión, pero existen alternativas en desarrollo como la separación por transporte iónico de membranas cerámicas.

En un separador de oxígeno de membranas, el aire a presión (típicamente 1,6 MPa y 420 °C) del compresor de la turbina se calienta hasta la temperatura de transporte de oxígeno de la membrana, por encima de 700 °C, donde el oxígeno se permea hacia el lado de baja presión de la membrana, posteriormente se pasa por una unidad de recuperación de calor y se comprime hasta su presión de uso. El aire con bajo contenido en oxígeno retenido se puede llevar a la cámara de combustión, junto con vapor adicional, para controlar la temperatura final y la potencia de turbina. Este tipo de separadores supone reducciones del 35% en la inversión y del 10-37% en consumo frente a los criogénicos, y aumentos aproximados de 1% en el rendimiento de la planta GICC.

OXICOMBUSTIÓN

INTRODUCCIÓN

La oxicomustión consiste esencialmente en realizar el proceso de combustión en una atmósfera rica en O₂, con lo que se consigue obtener una corriente de gases

de combustión con un alto porcentaje de CO₂. En el mejor de los casos esta corriente estaría formada sólo por dióxido de carbono y agua, con lo que se habría logrado el propósito de concentrar la corriente de CO₂, a fin de proceder a su captura posterior.

Un problema asociado a la combustión con oxígeno puro es la alta temperatura que se alcanza, la temperatura adiabática de llama es del orden de ≈ 3.000 K, que hace inadmisibles su puesta en funcionamiento, debido a la necesidad de materiales que soporten estas temperaturas. Para disminuir dicha temperatura de combustión se atempera recirculando los gases de escape del proceso, o por inyección de agua, hasta valores adecuados para los procesos de generación de energía (del orden de $1.300 - 1.400$ °C en el caso de turbinas de gas, 1.700 °C en el caso de calderas).

La tecnología de la oxi-combustión se usa en industrias como la del aluminio, vidrio, acero, aunque para la implantación comercial de la tecnología en los procesos de captura de CO₂, aún se necesita bastante desarrollo.

Existen numerosos estudios encaminados a encontrar métodos en los cuales se pueda usar la oxicomcombustión para la generación de energía, como en centrales subcríticas y supercríticas [8], [9], [10], en centrales de ciclo combinado, e incluso en centrales de nueva configuración en las que se usa una corriente de gases y vapor.

APLICACIÓN DE LA OXICOMBUSTIÓN

A CENTRALES SUPERCRÍTICAS Y SUBCRÍTICAS

En estos procesos, la cámara de combustión de oxicomcombustible, aporta calor, por medio de un intercambiador a otro fluido. En estas aplicaciones se puede usar tanto hidrocarburos, como carbón.

Por los estudios realizados se observa que la eliminación del nitrógeno en el proceso da lugar a una mejora en el ratio de transferencia de calor, que puede dar lugar

a una menor necesidad de recirculación y tamaño de la caldera [8]. La reducción en tamaño daría lugar a una mejora en los costes de inversión y operación [9]

Para el uso de la oxicomcombustión en centrales convencionales bien sean subcríticas o supercríticas se basan en el esquema de la figura 8. En las centrales convencionales se necesita un aporte de aire primario para el arrastre del carbón que sale de molienda. En el caso de usar oxicomcombustión la corriente de arrastre pueden ser los propios gases de combustión. El aporte de gases necesario para la atemperación de la combustión se realiza mediante el enriquecimiento de los gases de combustión con oxígeno obtenido en la unidad de separación de aire (ASU).

Estas centrales térmicas con oxicomcombustión se encuentran en fase de estudio y simulación. Las investigaciones realizadas por Dillon de centrales supercríticas parten de una serie de condicionantes previos como son:

- Que el diseño de quemadores y el dimensionamiento de la recirculación son tales que las temperaturas puestas en juego, son del orden de las que se tiene en un sistema con aire.
- Parte de la corriente de CO₂ se lava con agua para eliminar SO₃ y HCl.
- El aire residual que pudiese entrar en la caldera hace necesario la introducción de una unidad que elimine los gases inertes.
- La planta de purificación del CO₂ trabaja a -55 °C, eliminando O₂, Ar, N₂, NOx, SO₂.
- Mejora en la transferencia de calor, por la mayor emisividad del CO₂ y del H₂O, que el N₂.
- Mejora en la eficiencia térmica del proceso usando el agua de alimentación a la caldera como refrigeración de la compresión del O₂ y del CO₂.

La corriente de gases resultante, de este proceso, tiene del orden del 60% de CO₂, del 30 % de H₂O y del 10% de gases como SO₂, NOx, O₂, N₂, Ar, aunque una vez purificado, la concentración de CO₂ pasa a ser del orden del 96% de CO₂.

Las modificaciones de la central da lugar a una disminución en la eficiencia térmica, referido al PCI del combustible, pasando del 44,2% al 35,4%, disminuyendo la potencia de 677 MWe a 532 MWe.

El grupo de Rezvani [11] hace una comparativa muy exhaustiva entre centrales convencionales subcríticas y supercríticas, así como la aplicación de oxifuel a ambas tecnologías. En el estudio parte de una central tipo de 600 MW, a la que añade los elementos necesarios para quemar el combustible con oxígeno. En las simulaciones se observa como la pérdida de potencia debido a la unidad de separación de aire es de 110MW (subcríticas) y de 94 MW (supercríticas). Otra fuente de pérdi-

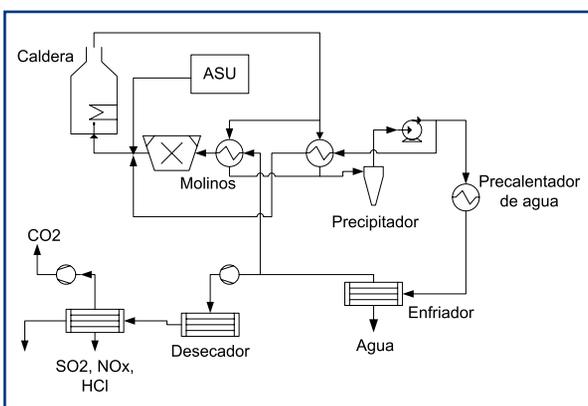


Figura 8. Esquema de una planta supercrítica de Oxicomcombustión.

da de potencia es el compresor de CO_2 , cuya potencia ronda los 75 MW (subcríticas) y 63 MW (supercríticas). Además cambian los parámetros de funcionamiento de las centrales dando lugar a una pérdida de eficiencia del 7,78% (subcríticas), pasa del 38,14 % al 30,45% y 7,86% (supercríticas), pasa del 43,16% al 35,30%. La pérdida de potencia en la central subcrítica debido al proceso de captura es de 128 MW y en la supercrítica es de 111 MW. De los datos anteriores se deduce que el proceso de separación del oxígeno del aire, así como el proceso de compresión son dos puntos en los que incidir a la hora de mejorar la eficiencia del proceso. Hay que decir que las simulaciones se hicieron utilizando el método de destilación criogénica para la separación del aire.

CENTRALES AVANZADAS

Los nuevos diseños de centrales se basan en el concepto de ciclo combinado, con la finalidad de aumentar el rendimiento del proceso.

CICLO COMBINADO CON CALENTAMIENTO INDIRECTO CON OXI-FUEL

En la figura 9 se puede ver el esquema de un ciclo combinado en el que se ha sustituido la cámara de combustión de una turbina de gas, por un intercambiador de calor, en el que la separación entre las dos corrientes de gases consiste en una membrana permeable al oxígeno, de forma que el aire que sale del compresor y entra en el intercambiador proporciona oxígeno a la corriente de gases, con la que intercambia calor.

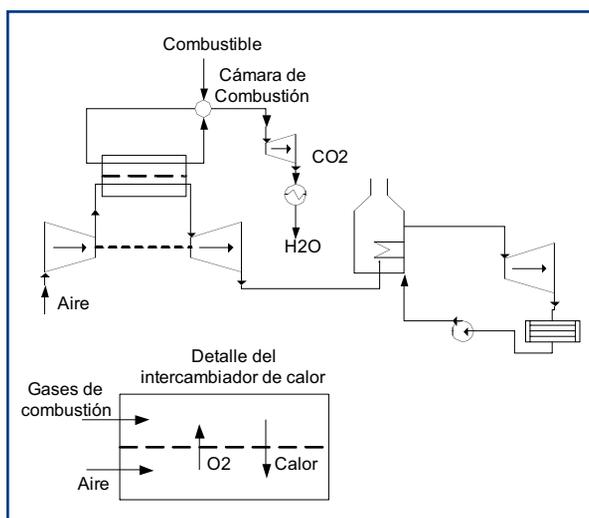


Figura 9. Esquema de una central avanzada de cero emisiones.

Esta corriente con oxígeno se lleva a una cámara de combustión donde se quema el combustible y la corriente de gases calientes se recircula al intercambiador de calor, donde calienta al aire que posteriormente será turbinado. Parte de la corriente de CO_2 que sale de la cámara se turbinada y se enfría posteriormente.

La membrana permeable al oxígeno tiene una temperatura de trabajo del orden de 900 °C.

Si es necesario un aporte adicional de calor al aire que va a ser turbinado, se añade una postcombustión adicional. Este proceso puede tener una eficiencia en torno al 49% o del 52% si se usa postcombustión.

CICLO COMBINADO CON CALENTAMIENTO DIRECTO CON OXI-FUEL

En este caso se usa una turbina de gas convencional en ciclo cerrado, en la que se inyecta O_2 en la cámara de combustión. El fluido que recircula son los gases de escape de la turbina, la recirculación puede llegar a ser del 90 %. En este caso se usa como combustible el gas natural, syngas o hidrocarburos ligeros. La eficiencia de esta configuración está en torno al 45%.

Otras variantes de este ciclo son los ciclos de Maitiant [12] y de Graz [13]. El mayor problema de esta configuración radica en que el fluido que circula por la turbina es mayoritariamente CO_2 , lo que obliga a un rediseño de la turbina, ya que se pasa a una corriente en la que el peso molecular medio pasa de 28,8 (aire) a 43 (CO_2), con lo que la densidad de fluido es un 50% mayor que la del aire y el calor específico es menor. Esto hace que los niveles de compresión óptimos en turbinas con oxi-combustible sean del orden de 30 – 35 frente a los 15 – 18 de las turbinas normales.

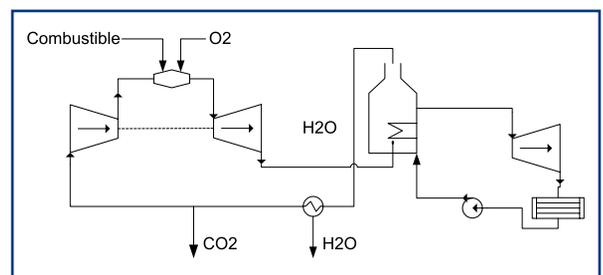


Figura 10. Esquema de una central de ciclo combinado con oxi-combustión directa.

CENTRALES HÍBRIDAS

Clean Energy Systems ha desarrollado un prototipo de central basado en la combustión del combustible con oxígeno puro y su atemperación con agua, ya que la reacción de combustión se da en condiciones estequiométricas y

las temperaturas que se alcanzan son muy altas. Esto da lugar a una corriente de gases rica en CO₂ y en vapor de agua que posteriormente se turbinan.

El prototipo de Clean Energy Systems trabaja con un 90% de vapor de agua y un 10% de CO₂, a una presión de entre 200 y 500 bares. La eficiencia del proceso ronda el 55%. Se están realizando esfuerzos para diseñar turbinas de vapor que puedan funcionar en el entorno de los 1.300 °C. Como se observa en la figura 11, el concepto de central cambia, ya que no hay una separación entre la corriente de gases de combustión y vapor de agua, sino una sola corriente de CO₂ y vapor de agua. Esto lleva a la necesidad de un esfuerzo en desarrollar turbinas capaces de tratar con corrientes de gases con la composición, las temperaturas y las presiones que se ponen en juego en el proceso.

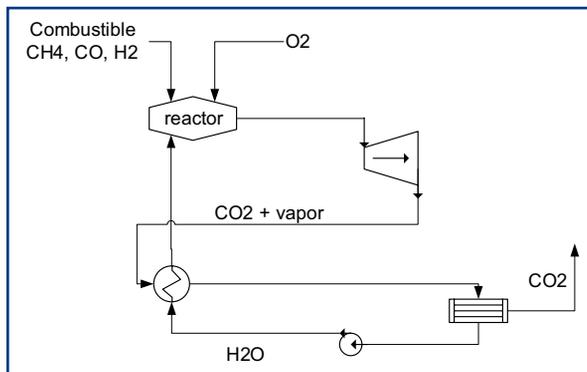


Figura 11. Ciclo de vapor con calentamiento directo con oxi-fuel.

COMBUSTIÓN “CHEMICAL LOOPING”

Este proceso se basa en los procesos de oxidación y reducción de los metales, como hierro, níquel, cobre o manganeso. El proceso consiste en hacer pasar una corriente de aire por un reactor, que contiene el metal pulverizado (100 – 500 μm) a una temperatura de entre 800 – 1.200 °C. El metal se oxida y pasa a otro reactor en el que reacciona con el combustible, reduciéndose y aportando el oxígeno necesario para llevar a cabo la combustión.

Esta tecnología se encuentra a nivel de laboratorio con plantas piloto de unos pocos kW. En ellas se usan aleaciones de NiO, Co₃O₄/CoAlO₄, NiO/MgAl₂O₄, Mn₃O₄/Mg-ZrO₂, Fe₂O₃/Al₂O₃, CuO. Las horas de funcionamiento de estas plantas piloto es del orden de 1.000 h.

Las centrales en las que se puede aplicar el proceso de “Chemical looping” puede ser tanto de vapor, siguiendo el ciclo de Rankine; de gas, siguiendo el ciclo de Brayton o bien, un ciclo combinado. En la figura 12 se representa un esquema de un ciclo combinado que incorpora un reactor de oxidación – reducción (“Chemical looping”), en el que el aire que sale del compresor se usa en la oxidación del compuesto metálico. Esta reacción es exotérmica y aporta calor

al aire comprimido, que posteriormente se expande en una turbina de gas. Los gases de escape de la turbina de gas se llevan a una caldera de recuperación de calor, donde se genera vapor que es a su vez expandido en una turbina de vapor. El óxido metálico pasa otro reactor en el que en presencia de un combustible se reduce, oxidando el combustible. La corriente de gases, fundamentalmente dióxido de carbono y vapor de agua se expande en una turbina mixta de vapor y CO₂. La eficiencia se estima entre el 45 - 50%.

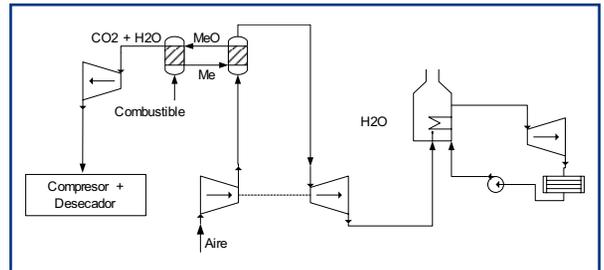
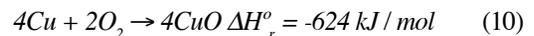
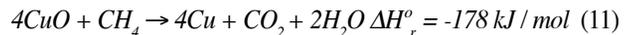


Figura 12. Ciclo de gas con “chemical looping”.

En España, el CSIC [15] cuenta con un prototipo de 10 kWth, basado en un compuesto de óxido de cobre y alumina. Las reacciones se producen en dos tanques, uno es el reactor de aire



en el que se forma un óxido de cobre, el producto pasa al reactor de combustión donde el óxido es reducido por el combustible



Como se puede observar, las reacciones son exotérmicas, siendo este calor generado el que se aprovecha para calentar el fluido que posteriormente se turbinan.

PROTOTIPOS DE CENTRALES BASADOS EN NUEVOS CICLOS TERMODINÁMICOS

Existen otros métodos de generación de energía usando nuevos ciclos termodinámicos, en los que se captura el CO₂ generado. Gou [16] propone el denominado ciclo HICES (hybrid and improved clean energy systems cycle), figura 13.

En este ciclo termodinámico se inyecta vapor de agua en las cámaras de combustión, en las que se quema metano con oxígeno. La generación de vapor se lleva a cabo en dos calderas, una de agua a alta presión, que intercambia calor con los gases de escape de la turbina (estos gases salen a muy baja presión, del orden de milibares), y por otro lado, se genera vapor a muy baja presión con un aporte externo de calor a baja tempera-

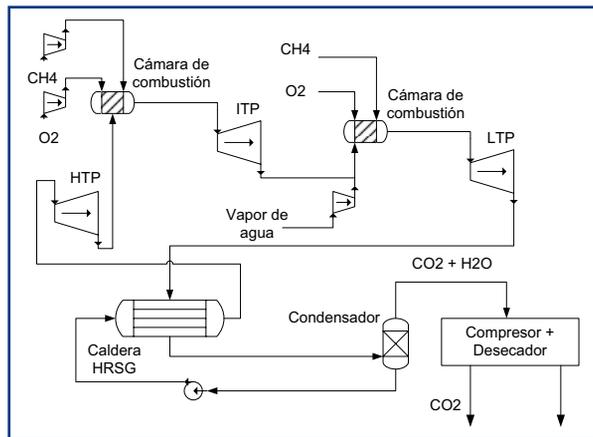


Figura 13. Ciclo HICES.

tura, para posteriormente comprimir el vapor que será inyectado en la cámara de combustión. El rendimiento eléctrico neto del ciclo está entre 54,18% - 62,66%.

Gou [17] también propone un proceso en el que usa la energía solar para generar vapor, denominado AHPS (advanced oxy-fuel hybrid power system). En la figura 14 se puede ver la configuración del ciclo AHPS. En este caso se usa una central solar térmica como medio para generar vapor, que posteriormente se recalienta en un intercambiador de calor con los gases de escape de turbina de alta presión.

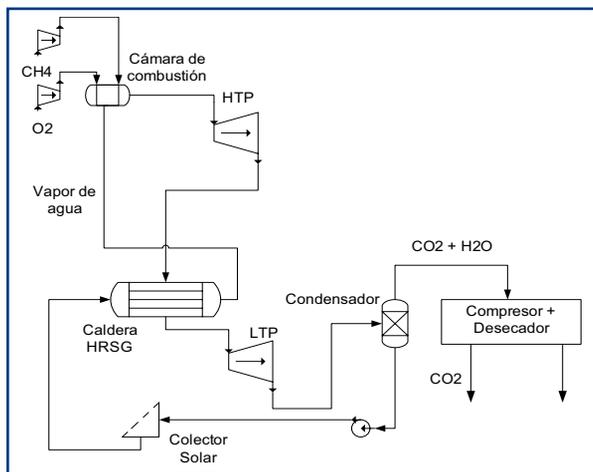


Figura 14. Proceso AHPS.

EVALUACIÓN DE COSTES DE LOS SISTEMAS DE CAPTURA

La captura de CO₂ da lugar de forma irremisible a un aumento en los costes de producción de los procesos en los que se integren. Por ello, es necesario conocer los costes de implantación y explotación de las distintas tecnologías. Sin embargo, muchas de estas tecnologías de

captura de CO₂ se encuentran en un estado experimental, por lo que se hace necesario recurrir a estimaciones y a los datos aportados en las publicaciones de la comunidad científica que se dedica a los temas de captura.

Los costes de implantación y de operación y mantenimiento serán factores decisivos a la hora de decantarse por un determinado proceso de captura. El desarrollo de las tecnologías de captura están ligadas al apoyo institucional y a las ayudas pertinentes, del mismo modo que en su momento las energías renovables y eficientes han sido y están siendo apoyadas por las instituciones públicas.

COSTES ASOCIADOS A PROCESOS DE PRECOMBUSTIÓN

En el informe IPCC se incluye un amplio estudio sobre costes y rendimientos en nuevas centrales IGCC, alimentadas con carbón, y realizando la captura por adsorción física con Selexol. Los rendimientos de captura oscilan entre 85-92%, y los consumos específicos de la planta suben entre un 16 a 25%. Los costes de inversión y de la electricidad producida suben entre un 20 y un 40% para gasificadores Texaco y E-Gas, y entre el 30-65% en los Shell. El coste de la electricidad varía entre 41 a 61 U\$/MWh sin captura y de 54 a 79 U\$/MWh con captura, es decir, la captura supone aumentos del 20 al 55% del coste de la electricidad. El coste del CO₂ evitado oscila entre 13 y 37 U\$/tCO₂, sin incluir transporte ni almacenamiento.

En el informe del grupo de trabajo I del ZEP se analizan los costes de distintas tecnologías de captura a procesos de producción eléctrica. En la tabla adjunta se puede ver que el coste de la electricidad aumenta un 48%, en el caso de la central de carbón, respecto al coste sin captura y un 32% en el caso del ciclo combinado.

	Planta de referencia	
	Carbón (556 MW)	Ciclo Combinado GN(420 MW)
RENDIMIENTO		
Sin captura	46 %	58 %
Captura precombustión	36 %	48 %
COSTE DE LA ELECTRICIDAD (€/MWh)		
Sin captura	39,1	50,5
Captura precombustión	57,9	66,7
COSTE DEL CO₂ (€/tCO₂)		
Coste del CO ₂ capturado	21,1	41,7
Coste del CO ₂ evitado	27,6	51,2

La pérdida de eficiencia da lugar a un aumento del consumo de combustible, por lo que el precio del combustible tendrá un peso importante en el coste del CO₂ evitado. Otro coste importante es de la compresión del dióxido de carbono, que puede ser del orden del 8% de la potencia de la planta (Seltzer, et al, 2005).

COSTES ASOCIADOS A PROCESOS

DE POSTCOMBUSTIÓN

Para plantas nuevas de carbón el coste que se incorpora es entre un 44% y un 87% de los costes de inversión y entre un 42% y un 82% de reducción de la energía eléctrica generada con un coste total de CO₂ eliminado de entre 21-37 €/t CO₂. Para plantas existentes hay pocos estudios realizados, pero algunos estudios lo sitúan un 35% por encima del coste en plantas nuevas.

Para plantas de gas natural, se produce un incremento de entre el 83 y el 88% del coste de inversión y tiene un coste total de CO₂ eliminado de entre 9-17 €/t CO₂.

COSTES ASOCIADOS A PROCESOS

DE OXICOMBUSTIÓN

Los costes asociados a los procesos de oxicom-bustión conllevan un aumento en el coste de la electricidad generada a partir de estos procesos, así en el documento de la IPCC [18], se muestra como dichos costes de la electricidad varían entre 53 \$/MWh (modificación planta de lignito pulverizado), hasta 13,1 \$/MWh (planta con proceso de “chemical looping”). El coste de CO₂ evitado varía entre 74 \$/tCO₂ y 13 \$/tCO₂, aunque las plantas que tienen menores costes son precisamente las que menor grado de desarrollo tienen, ya que son las que usan el “chemical looping”, como medio de combustión. Debido a esto los costes asociados a esta tecnología están basados en simulaciones y por tanto sujetos a mayor variabilidad, que los que están sustentados en tecnologías que pueden ser comerciales hoy día.

En el informe del grupo de trabajo I del ZEP [18] se analizan los costes de distintas tecnologías de captura. En el caso del uso de oxicom-bustible se observa como la eficiencia de la central disminuye. En la tabla adjunta se puede ver que el coste de la electricidad aumenta un 39,6%, en el caso de la central de carbón, respecto al coste sin captura y un 37,2% en el caso del ciclo combinado.

	Planta de referencia	
	Carbón (556 MW)	Ciclo Combinado con gas Natural (420 MW)
RENDIMIENTO		
Sin captura	46,0 %	58,0 %
Con oxifuel	36,0 %	48,0 %
COSTE DE LA ELECTRICIDAD (€/MWh)		
Sin captura	39,1	50,5
Con oxifuel	54,6	69,3
COSTE DEL CO₂ (€/tCO₂)		
CO ₂ capturado	17,6	44,7
CO ₂ evitado	23,2	54,4

La pérdida de eficiencia da lugar a un aumento del consumo de combustible, por lo que el precio del combustible tendrá un peso importante en el coste del CO₂ evitado. Otro coste importante es de la compresión del dióxido de carbono, que puede ser del orden del 8% de la potencia de la planta [19].

Según Rezvani [11] los costes de oxicom-bustión y captura de CO₂, de una central subcrítica pasan de 989 €/kWe a 1.667 €/kWe, un 68% más; en el caso de una central supercrítica pasan de 1.023 €/kWe a 1.610 €/kWe, un 57,3% más. El sobrecoste debido a la unidad de separación de aire es del orden de 422 – 370 €/kWe. En las simulaciones realizadas por Rezvani se observa como el precio de corte de la electricidad generada, a partir de la cual sería rentable una planta con captura, dependiendo de la tasa de descuento que se aplique puede variar en torno a 70 – 52 €/MWh, con una tasa de descuento del 12%, a 44 – 36 €/MWh, con una tasa del 4%.

REFERENCIAS UTILIZADAS

1. Bai, H. y Yeh, A. C. “Removal of CO₂ Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing”; Ind. Eng. Chem. Res, 36 (6), 2490-2493.
2. Smouse, S. M.; Ekmann, J., M. et al. “Experimental study to capture CO₂ in the flue gas from a coal-fired research facility by spraying aqueous ammonium to produce a modified NH₄HCO₃ fertilizer”, Proceedings, Second annual conference on carbon sequestration: Developing & Validating the Technology Base to Reduce Carbon Intensity, May 5-9, 2003, Virginia.
3. Hendriks, C. “Carbon dioxide removal from coal-fired power plants”; Dissertation, Utrecht University, Netherlands, 259 pp. Hendriks 1994.

4. P.W.F. Riemer; y W.G. Ormerod; "International perspectives and the results of carbon dioxide capture disposal and utilisation studies"; Energy Conversion and Management, 36(6-9), 813-818. Riemer y Ormerod, 1995.
5. IEA GHG; "Leading options for the capture of CO₂ emissions at power stations"; report PH3/14, Feb. 2000, IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Cheltenham, UK.
6. Wilkinson, M.B.; Simmonds, M.; Allam, R.J.; White, V.; "Oxy-fuel conversion of heaters and boilers for CO₂ capture", 2nd Annual conference on carbon sequestration, 2003.
7. Croiset, E.; Thambimuthu, K. V.; "Coal combustion in O₂/CO₂ mixtures compared to air", Canadian Journal of Chemical Engineering, n° 78, 2000.
8. McDonald, M.; Palkes, M.; "A design study for the application of CO₂/O₂ combustion to an existing 300 MW coal-fired boiler", Proceedings of combustion Canda 99 Conference- combustion and global climate change, 1999.
9. Marin, O.; Bourhis, Y.; Perrin, N.; DiZanno, P.; Viteri, F. ; Anderson, R. ; "High efficiency zero emission power generation based on a high temperature steam cycle", 28 th. Int. Technical conference on coal utilization and fuel systems, 2003.
10. Dillon, D.J.; Panesar, R.A.; Wall, R.A.; Allam, R.J.; White, V.; Gibbins, J.; Haines, M.R.; "Oxy-combustion processes for CO₂ capture from advanced supercritical PF and NGCC power plant", Proceedings of 7th international conference on greenhouse gas control technologies, vol 1, 2005.
11. Rezvani, S.; Huang Y.; McIlveen-Wright, D.; Hewitt, N.; Wang Y.; "Comparative assessment of sub-critical versus advanced super-critical oxyfuel fired PF boiler with CO₂ sequestration facilities", Fuel, 2007.
12. Mathieu, P.; "Mitigation of CO₂ emissions using low and near zero CO₂ emission power plant", International journal on energy for a clean environment, n° 4, 2003.
13. Jericha, H.; Göttlich, E.; Sanz, W.; Heitmeir, F.; "Design optimisation of the Graz cycle power plant", ASME turbo expo conference, 2003.
14. Naqvi, R.; Bolland, O., "Multi-stage chemical looping combustion (CLC) for combined cycles with CO₂ capture", International Journal of Greenhouse Gas Control, n° 1, 2007.
15. F. de Diego, L; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Celaya, J.; Palacios, J.M.; Adanes, J.; "Operation of a 10 kWth chemical-looping combustor during 200 h with a CUO-Al₂O₃ oxygen carrier", Fuel, n° 86, 2007.
16. Gou, C.; Ruixian C.; Zhang G.; "An advanced zero emission power cycle with integrated low temperature thermal energy", Applied Thermal Engineering, N° 26, 2006.
17. Gou, C.; Cai, R.; Hong, H.; "A novel hybrid oxy-fuel power cycle utilizing solar thermal energy", Energy, 2007.
18. "The final report from working group 1 power plant and carbon dioxide capture". The European technology platform for zero emission fossil power plants (ZEP), October 2006.
19. Seltzer, A.; Fan, Z.; "Conceptual design of oxygen-based PC boiler", DE-FC26-03NT41736, Final report.
20. Carbon dioxide capture and storage. Intergovernmental Panel on Climate Change. 2005.
21. The final report from Working Group 1. Power Plant and Carbon Dioxide Capture. The European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants (ZEP). Octubre, 2006.
22. Tecnología de gasificación integrado en ciclo combinado GICC. Elcogas. Club español de la energía. 2004.
23. Status of Gasification in countries participating in the IEA and GasNet activity. August 2004.
24. Draft Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants. Comisión Europea. 2003.
25. Barchas, R.; R. Davis; "The Kerr-McGee / ABB Lummus Crest Technology for the Recovery of CO from Stack Gases". Energy Conversion and Management, 33(5-8), 1992, 333-340.
26. Sander, M.T.; C.L. Mariz; "The Fluor Daniel® Econamine™ FG Process: Past Experience and Present Day Focus"; Energy Conversion Management, 33(5-8), 1992, 341-348.
27. Chapel, D.G.; C.L. Mariz; y J. Ernest; "Recovery of CO₂ from flue gases: commercial trends"; Paper n° 340 at the Annual Meeting of the Canadian Society of Chemical Engineering, Saskatoon, Canada, Octubre 1999.
28. Mimura; T. S. Satsumi; M. Iijima; S. Mitsuoka; "Development on Energy Saving Technology for Flue Gas Carbon Dioxide Recovery by the Chemical Absorption Method and Steam System in Power Plant, Greenhouse Gas Control Technologies."; P. Riemer, B. Eliasson, A. Wokaun (eds.), Elsevier Science, Ltd., United Kingdom, 71-76.1999.
29. Mimura; T. T. Nojo; M. Iijima; T. Yoshiyama; y H. Tanaka; "Recent developments in flue gas CO₂ recovery technology". Greenhouse Gas Control Technologies, Proceedings of the 6 International

- Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6), 1-4 Oct. 2002, Kyoto, Japan, J. Gale and Y. Kaya (eds.), Elsevier Science Ltd, Oxford, UK.
30. EPRI; "Technical Assessment Guide, Volume 1: Electricity Supply-1993 (Revision 7)", Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, Junio 2007.
 31. M. Ishibashi; K. Otake; S. Kanamori; y A. Yasutake; "Study on CO₂ Removal Technology from Flue Gas of Thermal Power Plant by Physical Adsorption Method"; Greenhouse Gas Control Technologies. P. Riemer, B. Eliasson, and A. Wokaun (eds.), Elsevier Science, Ltd., United Kingdom, 95-100, 1999.
 32. Y. Takamura; Y. Mori; H. Noda; S. Narita; A. Saji; y S. Uchida; "Study on CO₂ Removal Technology from Flue Gas of Thermal Power Plant by Combined System with Pressure Swing Adsorption and Super Cold Separator"; Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 13-16 Aug. 2000, Cairns, Australia, D. Williams et al. (eds.), CSIRO Publishing, Collingwood, Vic., Australia.
 33. T. Yokoyama; "Japanese R&D on CO₂ Capture"; Greenhouse Gas Control Technologies, Proc. of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6), 1-4 Oct. 2002, Kyoto, Japan, J. Gale and Y. Kaya (eds.), Elsevier Science Ltd, Oxford, UK. 13-18.

