

1- Introducción al problema del CO₂ :

1.1 Justificación y objeto del proyecto.

Una de las principales consecuencias del desarrollo tecnológico es el llamado efecto invernadero. El efecto invernadero es un fenómeno natural, el cual provoca un calentamiento de la atmósfera en sus capas bajas; los gases que lo producen se denominan de efecto invernadero, compuestos naturales de la atmosfera donde su concentración y distribución está regulada por ciclos de carbono y nitrógeno.

Los principales gases del efecto invernadero son consecuencia de la actividad humana, como son el N₂O producto de cambios de suelo agrícola, CH₄ del gas natural, residuos sólidos y aguas residuales, CFC, PFC, SF₆ provenientes de refrigerantes, repelentes y productos en aerosol y el CO₂ producto de la combustión de combustibles fósiles. El CO₂ es emitido principalmente por 3 sectores: transporte, terciario (domestico y servicios) y el sector eléctrico.

El desarrollo económico de los países desarrollados y especialmente de los países en vías de desarrollo está íntimamente ligado al crecimiento de la demanda energética. Si bien en los últimos años se ha invertido mucho en crear nuevas fuentes de energía renovables, aún no se ha llegado al cenit de los combustibles fósiles, entendiéndose este como el punto en el tiempo llegado al cual la producción mundial de un combustible concreto comienza a decrecer al mismo ritmo al que hasta ahora crecía, y en consecuencia todo indica que la quema de combustible y su consiguiente crecimiento en la emisión de gases invernaderos continuará aumentando.

Con la intención de reducir las emisiones de estos gases se han creado organismos que regulan, gestionan y penalizan las emisiones de CO₂ , como RENADE, así como ingenierías que desarrollan tecnologías de producción eléctrica sin emisión o proyectos de reducción de emisiones.

El objeto del presente proyecto, además del estudio de las diferentes técnicas de captación de CO₂ que ayudarían a reducir considerablemente el problema, es la posibilidad del beneficio derivado de la posible reutilización de este, no solo en para un posible uso industrial sino también en el cultivo de algas.

1.2 Problema del cambio climático:

Podemos definir el clima como el resultado de un sistema circulatorio a escala planetaria, el movimiento de la masa de aire que rodea al globo bajo la influencia de la radiación solar y el constante intercambio con el océano y el suelo en un equilibrio dinámico muy complejo, regulado por una serie de factores. En los últimos años se ha hecho evidente el hecho de que el efecto de la actividad humana afecta de manera importante en el clima, y ya empezamos a sufrir las primeras consecuencias.

La atmósfera juega un papel muy importante en la temperatura del planeta, reteniendo cierta cantidad de la radiación solar entrante mediante el vapor de agua y el dióxido de carbono. Es evidente que una alteración en la concentración de estos gases conlleva a una alteración de la temperatura media global, a este fenómeno se le denomina, efecto invernadero. La analogía se debe a que agua y dióxido de carbono (también otros gases como metano, óxido nítrico...) actúan como el vidrio en un invernadero: la radiación solar atraviesa la atmósfera y llega hasta la superficie donde se transforma en calor, que es reemitido nuevamente a través de ella como radiación infrarroja; una parte de esta radiación es absorbida por los gases de efecto invernadero (GEI). La energía retenida hace que la temperatura media de la superficie del globo sea de unos 15°C en lugar de los -18°C que corresponden a la radiación que sale del planeta.

Evidentemente, el clima evoluciona de manera natural, pero la cuestión es con qué rapidez y con qué margen de adaptación para los seres vivos. Hay pruebas que afirman que en épocas pasadas las variaciones en la cantidad de irradiación solar y en la composición de la atmósfera dieron lugar a unas condiciones ambientales muy diferentes a las de hoy. Así hace 100 millones de años, en la época de los dinosaurios, la cantidad de CO₂ era de 4 a 8 veces mayor y la temperatura media 10 o 15°C superior a la actual, mientras que durante la última glaciación, hace 10.000 años, la temperatura media bajó a 9 o 10°C, en correspondencia con un contenido en CO₂ de unos 2/3 del que conocemos ahora.

En poco más de un siglo la actividad humana ha aumentado la cantidad de CO₂ atmosférico en un 25% y doblado la concentración de metano; el reforzamiento consiguiente del efecto invernadero necesariamente dará lugar a un aumento de la temperatura. De no frenarse las emisiones de GEI, las modificaciones al clima podrían llegar a acontecer en un corto periodo de tiempo, imposibilitando la adaptación de las especies a la nueva circunstancia, y suponiendo un gran peligro para la vida en el planeta.

Si todo siguiera como hasta ahora, se prevé que las emisiones de CO₂ continúen creciendo un 1% anual hasta el año 2050, junto con la de otros GI (metano, óxido nitroso, CFC y ozono troposférico principalmente) que en conjunto pueden suponer un reforzamiento del efecto invernadero equivalente al del CO₂.

Aproximadamente un 50% de este dióxido de carbono se transfiere al océano, al suelo y a la vegetación donde queda almacenado, pero esta proporción puede ser alterada en ambos sentidos: la estimulación del crecimiento de las plantas retiraría más CO₂, pero el aumento de temperatura podría acelerar la descomposición de los desechos biológicos liberando carbono en suelos secos y metano en arrozales y zonas pantanosas; sobre el proceso de acumulación en los océanos las incertidumbres son todavía mayores. A pesar de tantas cuestiones pendientes, se estima que la concentración de CO₂ atmosférico se doblará hacia el año 2030.

El único modo que tienen los científicos del clima de hacerse una idea de las consecuencias es elaborar modelos matemáticos en ordenador. La precisión con que puede preverse el comportamiento climático no es alta, pues la capacidad de cálculo de los ordenadores limita el área mínima en que puede calcularse la evolución del clima. Tampoco es enteramente satisfactoria su exactitud, por la falta de conocimiento de las complejas y múltiples transferencias de gases y energía entre atmósfera, mar, hielos, bosques, etc... y particularmente de la evolución de las nubes y los océanos (un investigador estima en 10 o 15 años de trabajo el tiempo necesario para representar adecuadamente en los programas estos fenómenos, y otro tanto para resolver los problemas que se presenten). Aun así hay suficiente acuerdo entre los científicos del clima para prever un aumento de 1.5 a 4.5°C en la temperatura de la superficie en los 15 o 20 años. Este cambio es comparable a los 5°C que nos separan del máximo de la última era glacial (hace 18.000 años), pero desarrollado entre 10 y 100 veces más deprisa.

Las consecuencias no serán uniformes geográficamente. El ciclo hidrológico se verá alterado por la mayor evaporación del agua (que a su vez refuerza el calentamiento), se prevé un aumento de las lluvias en las latitudes altas durante el invierno, e intensificación de las sequías del 5% de frecuencia actual a un 50% para el 2050; las zonas con mayor riesgo son el interior de los continentes y precisamente las que más la sufren hoy día: Sahel, Norte frica, Sudeste de Asia, India, Centroamérica y Mediterráneo. Con gran probabilidad, el nivel del mar se elevará debido a la fusión de los glaciares de montaña. Se calcula un incremento de 10 a 30 cm para el 2030 y hasta 1 metro para el 2050. Una subida semejante significaría la contaminación de acuíferos, la recesión de costas y

tierras húmedas, hasta el 15% de la tierra fértil de Egipto y el 14% de la de Bangladesh serian inundadas con la subida máxima prevista. Se teme un retroceso de los bosques en el interior de los continentes, sustituidos por ecosistemas más degenerados.

El calentamiento esperado excede con mucho la capacidad de migración de comunidades naturales, resultando una destrucción sin reemplazo y un empobrecimiento de los ecosistemas, pérdida de especies y en definitiva pérdida de la capacidad de la Tierra para soportar vida. Quizá la agricultura industrializada pueda responder a la nueva situación con suficiente rapidez (aunque en EE.UU. la ola de calor del año 1988 significó un descenso del 30% en la cosecha de grano), pero la agricultura de los países en desarrollo no tiene medios para una adaptación semejante.

Hay muchos fenómenos de gran alcance cuya evolución frente al cambio climático es incierta, por ejemplo, las consecuencias de un Océano Ártico sin hielo sobre las corrientes marinas y su influencia en la pesquería, o el probable desplazamiento de enfermedades tropicales hacia otras zonas de la Tierra.

¿Por que se ha llegado a esta situación y en un tiempo tan breve? La quema de combustibles fósiles arroja a la atmósfera una media de 3 Kg. de carbono por persona y día; esta media combina los 15 Kg. diarios de un norteamericano o los 4,5 Kg. de un español con el escaso 1,4 Kg. emitido por un habitante de un país no desarrollado. Los combustibles fósiles se queman casi exclusivamente para producir energía que, en el primer mundo es consumido 7 veces más por habitante que en el Tercer Mundo.

El modelo económico y productivo dominante identifica bienestar con expansión y esta con consumo de energía creciente (desde principios de siglo se ha multiplicado por 30). El 75% de la energía que se utiliza procede de combustibles fósiles: petróleo (32%), carbón (26%) y gas natural (17%), que producen unas 6 Gt anuales de CO₂.

La única defensa razonable ante el cambio climático es la reducción drástica de emisiones de dióxido de carbono cambiando el sistema energético y por tanto el económico, renunciando a la devoradora filosofía de desarrollo sin límites. Se ha calculado que la estabilización de la concentración efectiva de CO₂ en la atmósfera requiere la reducción de emisiones de origen energético al 70% del nivel de 1990 para el año 2020, y aún así dicha estabilización solo tendría lugar una década después con una cantidad de dióxido de carbono un 8% mayor que en 1990.

La propuesta de la conferencia de Toronto (1988) es que en el 2005 las emisiones procedentes de uso de la energía y procesos industriales sean inferiores en un 20% a las de 1990. Este objetivo mínimo exige una revisión urgente de las políticas económicas, energéticas y de transporte del mundo desarrollado.

Sin embargo, no es menos cierto que la satisfacción de las necesidades básicas del Tercer Mundo, formado por el 80% de la humanidad y donde tiene lugar el 90% del aumento de población, conlleva un crecimiento de la demanda energética que podría alcanzar un 4 o 5% anual en las actuales condiciones. Para dar salida a ambas prioridades hay que aplicar simultáneamente dos estrategias: el ahorro de energía mediante la racionalización del uso y el empleo de tecnologías eficientes, y obtención de la energía imprescindible por métodos renovables de bajo impacto ambiental. Todo ello dentro de un necesario cambio de modos de vida, reduciendo el consumo en el Norte para que el Sur tenga margen para aumentar el suyo hasta niveles dignos.

Las crisis del petróleo de los años 1973 y 1979 demostraron que el ahorro puede considerarse en si mismo una fuente de energía: la intensidad energética (energía necesaria para producir una unidad de PIB) de la CE se redujo en un 25%. El informe de la Comisión Mundial para el Desarrollo y Medioambiente (informe Bruntland) señala que es posible reducir a la mitad el consumo de energía de los países ricos y crecer simultáneamente un 3% anual. Requiere un considerable esfuerzo la reconversión de las economías occidentales para aprovechar el potencial de ahorro, aunque, irónicamente, algunos analistas sostienen que en un verdadero mercado libre, no deformado por la presión de grupos de interés, sería la opción natural pues la obtención y quema de un barril de petróleo, por ejemplo, es más cara que la implantación de medios de eficiencia que evitarían necesitarlo.

Es fundamental que la demanda energética de los países en vías de desarrollo se satisfaga con tecnologías eficientes; la utilización de la mejor tecnología disponible podría proporcionar, en ciertos países, un nivel de servicios similar al de Europa en los años 70 con un consumo de energía solo un 20% superior al que tenían en los años 80. Además, la eficiencia reduce el número de centrales necesarias, por tanto libera capital, y disminuye la sensibilidad al coste de suministros.

No faltan vías de solución a los problemas que enfrenta el planeta, sino voluntad política de llevarlas a cabo; como ejemplo véase que a lo largo de los últimos diez años menos del 1% de los

préstamos del Banco Mundial se han dirigido a proyectos de eficiencia. Las energías renovables reciben una atención meramente simbólica de muchos gobiernos, a pesar de ello suministran el 20% del consumo mundial, y para el año 2030 estarían en situación de cubrir el 70% si se impusiera la racionalidad energética.

Una forma de enfrentar el cambio climático basadas en recursos renovables tiene ventajas abrumadoras. Los impactos ambientales asociados (únicamente el ahorro energético, la energía no producida, carece de efectos ambientales indeseables) se centran en ocupación del suelo y alteración del paisaje (en algunos casos impacto sobre la avifauna, alto nivel de ruido, elaboración con productos peligrosos o suma de pequeños impactos. Otra solución más directa y real es el uso de la energía nuclear que no emite CO₂ a la atmósfera.

Cuanto más tiempo transcurra la capacidad para modificar el problema disminuye con la acumulación de CO₂. El retraso en la adopción de nuevas tecnologías energéticas eficientes hará más difíciles las medidas a tomar.

1.3 Acerca del CO₂

1.3.1 Descripción del gas

El dióxido de carbono es un gas cuyas moléculas están compuestas por dos átomos de oxígeno y uno de carbono. Su fórmula química es CO₂. Es una molécula lineal y no polar, a pesar de tener enlaces polares. Esto se debe a que, dada la hibridación del carbono, la molécula posee una geometría lineal y simétrica. Se produce principalmente en procesos de combustión de carbón o hidrocarburos. No obstante, una considerable cantidad del total de este gas emitido a la atmósfera proviene también de la respiración de animales y humanos, así como de la fermentación de líquidos.

1.3.2 Ficha técnica del CO₂

Peso Molecular

· Peso Molecular : 44.01 g/mol

Fase Sólida

· Calor latente de fusión (1,013 bar, en el punto triple) : 196.104 kJ/kg

· Densidad del sólido : 1562 kg/m³

Fase líquida

- Densidad del líquido (a -20 °C (o -4 °F) y 19.7 bar) : 1032 kg/m³
- Equivalente Líquido/Gas (1.013 bar y 15 °C (por kg de sólido)) : 845 vol/vol
- Punto de ebullición (Sublimación) : -78.5 °C
- Calor latente de vaporización (1.013 bar en el punto de ebullición) : 571.08 kJ/kg
- Presión de vapor (a 20 °C o 68 °F) : 58.5 bar

Punto crítico

- Temperatura Crítica : 31 °C
- Presión Crítica : 73.825 bar
- Densidad Crítica : 464 kg/m³

Punto triple

- Temperatura del punto triple : -56.6 °C
- Presión del punto triple : 5.185 bar

Fase gaseosa

- Densidad del gas (1.013 bar en el punto de sublimación) : 2.814 kg/m³
- Densidad del Gas (1.013 bar y 15 °C (59 °F)) : 1.87 kg/m³
- Factor de Compresibilidad (Z) (1.013 bar y 15 °C (59 °F)) : 0.9942
- Gravedad específica (aire = 1) (1.013 bar y 21 °C (70 °F)) : 1.521
- Volumen específico (1.013 bar y 21 °C (70 °F)) : 0.547 m³/kg
- Capacidad calorífica a presión constante (C_p) (1.013 bar y 25 °C (77 °F)):
0.037 kJ/(mol.K)
- Capacidad calorífica a volumen constante (C_v) (1.013 bar y 25 °C (77 °F)):
0.028 kJ/(mol.K)
- Razón de calores específicos (Gama:C_p/C_v) (1.013 bar y 25 °C (77 °F)):
1.293759
- Viscosidad (1.013 bar y 0 °C (32 °F)) : 0.0001372 Poise
- Conductividad Térmica (1.013 bar y 0 °C (32 °F)) : 14.65 mW/(m.K)

Misceláneos

- Solubilidad en agua (1.013 bar y 0 °C (32 °F)) : 1.7163 vol/vol
- Concentración en el aire : 0.03 vol %

1.3.3 El ciclo del dióxido de carbono.

El ciclo del dióxido de carbono comprende, en primer lugar, un ciclo biológico donde se producen unos intercambios de carbono (CO₂) entre la respiración de los seres vivos y la atmósfera. La

retención del carbono se produce a través de la fotosíntesis de las plantas, y la emisión a la atmósfera, a través de la respiración animal y vegetal. Este proceso es relativamente corto y puede renovar el carbono de toda la Tierra en 20 años.

En segundo lugar, tenemos un ciclo biogeoquímico más extenso que el biológico y que regula la transferencia entre la atmósfera y los océanos y el suelo (litosfera). El CO₂ emitido a la atmósfera, si supera al contenido en los océanos, ríos, etc., es absorbido con facilidad por el agua, convirtiéndose en ácido carbónico (H₂CO₃). Este ácido débil influye sobre los silicatos que constituyen las rocas y se producen los iones bicarbonato (HCO₃⁻). Los iones bicarbonato son asimilados por los animales acuáticos en la formación de sus tejidos. Una vez que estos seres vivos mueren, quedan depositados en los sedimentos calcáreos de los fondos marinos. Finalmente, el CO₂ vuelve a la atmósfera durante las erupciones volcánicas, al fusionarse en combustión las rocas con los restos de los seres vivos. Los grandes depósitos de piedra caliza en el lecho del océano así como en depósitos acotados en la superficie son verdaderos reservorios de CO₂. En efecto, el calcio soluble reacciona con los iones bicarbonato del agua (muy solubles) del siguiente modo:



En algunas ocasiones, la materia orgánica queda sepultada sin producirse el contacto entre ésta y el oxígeno, lo que evita la descomposición aerobia y, a través de la fermentación, provoca la transformación de esta materia en carbón, petróleo y gas natural.

1.3.4 Posibles usos industriales del CO₂

En la industria química el dióxido de carbono es utilizado para el control de temperatura de reactores, también para neutralización de efluentes alcalinos. En condiciones supercríticas, también se utiliza para purificaciones o operaciones de tejido.

En la industria farmacéutica es utilizado en inertizaciones, síntesis químicas y extracción de fluidos supercríticos, neutralización de aguas residuales o de proceso y transporte a baja temperatura. En la industria alimentaria se utiliza principalmente para la carbonatación de bebidas gaseosas y para el acondicionamiento de productos alimenticios.

En medicina es también utilizado para la manipulación de órganos artificiales.

En la industria metalúrgica se emplea para eliminar los humos rojos durante las cargas de chatarra y carbón.

También es utilizado en laboratorios como CO₂ supercrítico ya que es la fase móvil en aplicaciones cromatográficas y de extracción.

Actualmente, también es utilizado para el cultivo de algas q a su vez son utilizadas en la industria como se ampliará en el presente proyecto.

En general también se usa en procesos industriales para regulación de pH, siendo una excelente alternativa para el control de pH del ácido sulfúrico y para tratamientos de alcalinidad de aguas. Aquí hemos mencionado las que nos parecían más importantes o curiosas pero aparte de estas el dióxido de carbono tiene muchísimos usos.

1.4 Introducción a las técnicas de secuestro de CO₂

Es conocida la importante fuente de emisiones de CO₂ que representa la generación de energía eléctrica en centrales convencionales, pero también lo es el transporte, repartiéndose ambas actividades más de la mitad de las emisiones totales nacionales. El transporte representa una fuente de emisiones móvil, aspecto que obliga a un tratamiento distinto para la reducción de emisiones con respecto a las procedentes de la generación de energía, donde la estaticidad de la fuente parece que podría posibilitar tratamientos menos costosos, a parte de ser un Sector en muchos aspectos regulado desde la Administración y donde ésta carga las pautas a la hora de tomar medidas para cumplir el compromiso de reducción adquirido.

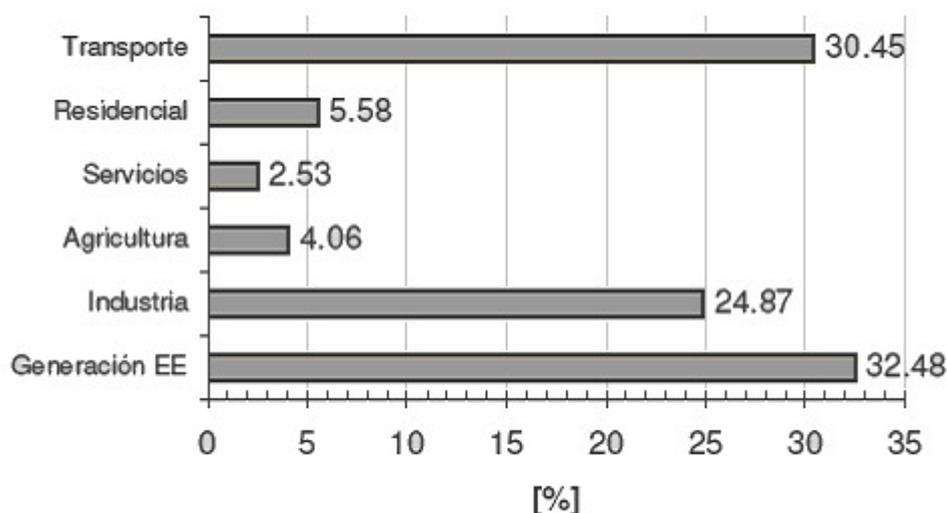


Fig. 1.1. Porcentaje de emisiones de CO₂ por sectores en España

Es necesario comprender que la fuente de abastecimiento de los combustibles fósiles es todavía importante y que su utilización va

a seguir siendo vital para el desarrollo. Ahora bien, para enmarcar el uso dentro de un marco sostenible es imprescindible plantear un "nuevo" campo de estudio que, atendiendo a numerosas concepciones, se ha optado por denominar secuestro de CO₂. En el concepto de secuestro, en alusión a las fuentes estáticas, es necesario implicar tres actividades principales como son una captura, un transporte y un confinamiento o transformación del gas en depósitos o compuestos estables y duraderos.

Ante la magnitud del problema, condicionado al posible trastorno irreversible causado por la intensificación de gases invernadero en la atmósfera, abanderados por el CO₂, es necesaria una actuación rápida y eficaz que integre gran cantidad de áreas disciplinares. Es necesario un trabajo intenso y coordinado para encontrar soluciones viables que disminuyan la concentración de CO₂ en la atmósfera.

1.4.1 Captura de CO₂

La captura es el primer paso para secuestrar el CO₂ de la corriente de gases de combustión en la generación de energía. Esto significa disponer del CO₂ de forma aislada para poder posteriormente transportarlo y confinarlo. Dependiendo de la parte del proceso en la que se produzca dicha captura se habla de captura en post-combustión y captura en pre-combustión.

En post-combustión se aísla el CO₂ directamente de la corriente de gases una vez que se ha producido la combustión. Este concepto nace para dar solución a las emisiones de las actuales técnicas de generación.

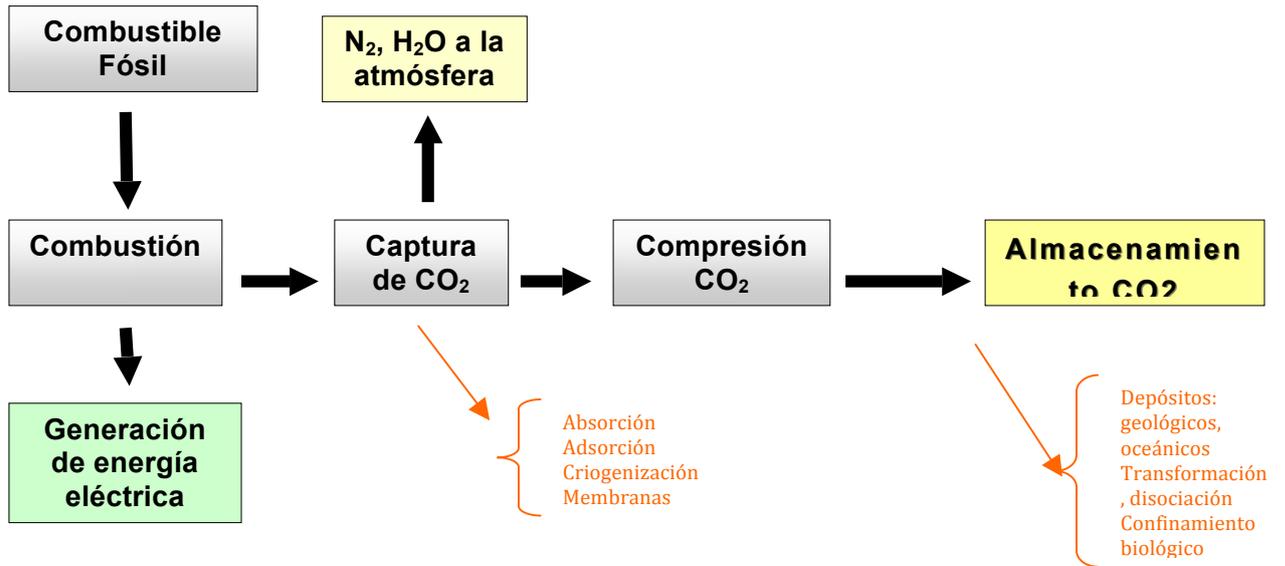


Fig. 1.2. Captura de CO₂ post-combustión

En pre-combustión se pretende aumentar la concentración del CO₂ en los gases, actualmente del orden del 4% al 14% en tecnologías de carbón y gas natural, para mejorar el proceso de captura. En este caso se debe proyectar una instalación que implique un nuevo concepto de generación que logre el aumento de concentración de CO₂.

Entre estas tecnologías se encuentra la Gasificación Integrada de Ciclo Combinado (GICC) en la que la gasificación del carbón mediante vapor de agua u oxígeno puro produce una corriente rica en CO₂, CO y H₂ que puede utilizarse como combustible una vez capturado el CO₂.

Captación, gestión y aprovechamiento del CO₂

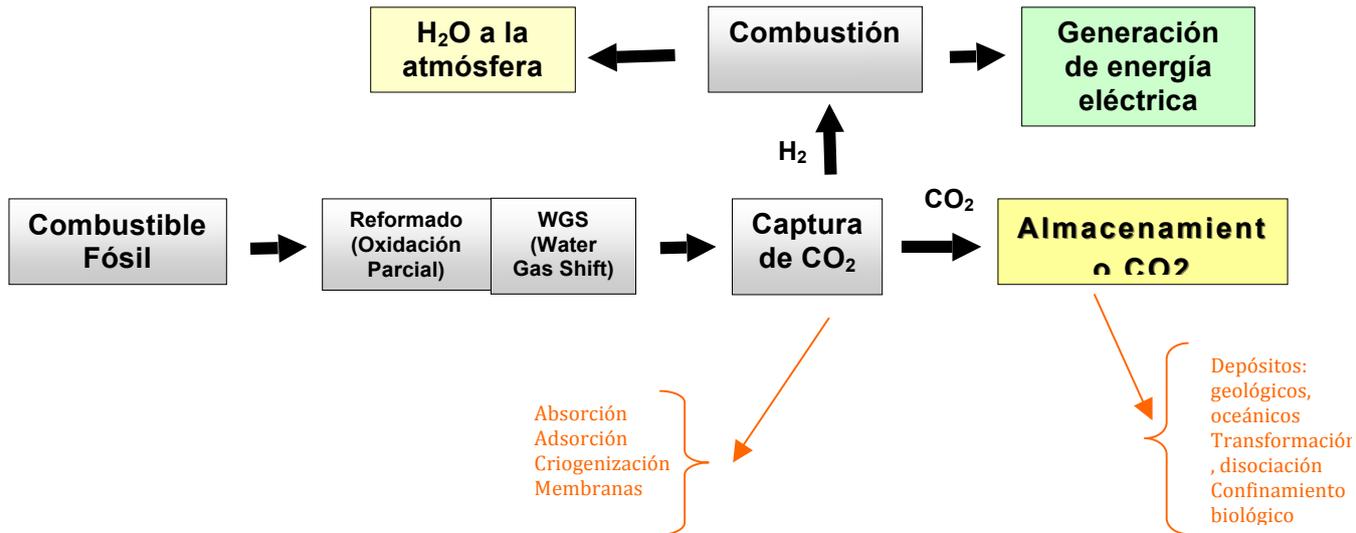


Fig. 1.3. Captura de CO₂ pre-combustión

Existen en estudio otras tecnologías, aplicables a calderas de carbón y turbinas de gas como puede ser la denominada tecnología oxicomcombustión u oxy/fuel (actuaciones en combustión). En la siguiente figura se representa un esquema para una caldera de carbón, en la que se produce la combustión con O₂ puro y se recircula parte del CO₂ al hogar aumentando su concentración en el gas y disminuyendo la temperatura de combustión.

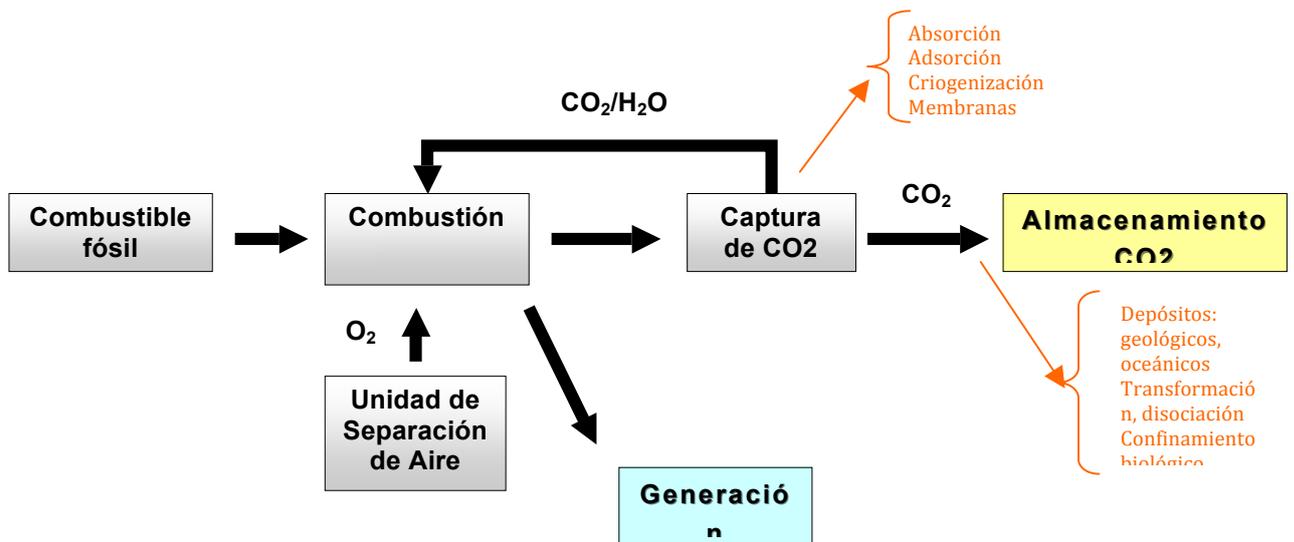


Fig. 1.4. Esquema simplificado de flujos de la generación mediante la tecnología oxicomcombustión

En todos los casos debe aplicarse un proceso de captura para recuperar el CO₂ antes de su contacto con la atmósfera. Las distintas tecnologías de captura de CO₂ existentes incluyen las técnicas que aquí se presentan:

Absorción: En post-combustión se aprovecha la acidez del CO₂ para a través de la reacción química con una base, como pueden ser las aminas, aislar el CO₂ del resto de los gases de la combustión. En pre-combustión, donde es posible obtener altas presiones parciales del CO₂, es más rentable el concepto de absorción física. Actualmente es la única tecnología madura para que pueda ser implementada con garantías.

Adsorción: Es en este caso un lecho sólido el que es capaz de retener al CO₂ mediante débiles fuerzas superficiales en su seno. Entre los lechos capaces de realizar tal función se pueden encontrar el carbón activado, la alúmina o las zeolitas, aunque se considera que esta tecnología no es competitiva frente a un proceso como el de absorción.

Criogenización: Cuando la corriente de gases presenta una concentración elevada de CO₂, de más del 90%, es razonable aislar el CO₂ a través de su condensación a partir de la sucesiva compresión y enfriamiento del gas. La ventaja es la eliminación del paso posterior a la captura, necesario con otros métodos, que implique la preparación del gas para el transporte.

Membranas: Se aprovechan materiales que por su permeabilidad y selectividad son susceptibles de separar el CO₂ de la corriente de gases. Se pueden utilizar como único proceso de captura o en combinación con el proceso de absorción para optimizar el funcionamiento de esta última técnica. En la actualidad el mayor inconveniente es la elevada degradación que presentan motivada por las condiciones

que deben soportar del gas de combustión, principalmente temperatura y suciedad.

El coste de captura se estima en 30 a 50 euros por tonelada de CO₂ dependiendo de la tecnología de generación. El coste de inversión del sistema de captura supone el 30-50% del coste de inversión de la planta y la eficiencia propio proceso de generación se reduce en 8-15% considerando el proceso de preparación del CO₂ para su transporte.

1.4.2 Transporte de CO₂

Una vez aislado el CO₂ de la corriente de gases debe ser llevado hacia el lugar en el que o bien se consuma en procesos industriales como viene haciéndose en la actualidad, en pequeñas cantidades o bien se desplace hasta los potenciales sumideros que actualmente se están estudiando. Para ello el transporte es otro de los pasos importantes en el secuestro de CO₂. Es evidente que debe encontrarse un tipo de transporte económico, viable y seguro y que seguramente dependerá de la fuente de la cual se consiga el CO₂ y de la naturaleza del sumidero hacia el que se transporte.

Existen diversos medios susceptibles de transportar CO₂, en cierto modo, similares a los utilizados para el transporte de fluidos como el GLP (Gas Licuado de Petróleo). En el ámbito terrestre el transporte que únicamente parece ser viable es la conducción en tubería. A través del agua es posible el transporte mediante barcos y tuberías. Los costes estimados para cada tipo de conducción definida por tonelada de CO₂ transportada y con un recorrido de 300 km es de 1,5 euros para el barco (3 Mt/año) y de 2,0 euros para el transporte por tubería (16" de diámetro y capacidad de 5,5 Mt/año).

1.4.3 Confinamiento de CO₂

El último proceso consiste en disponer al CO₂ de tal modo que quede retenido y aislado de la atmósfera durante un largo periodo de tiempo. A tal efecto pueden considerarse tres conceptos de confinamiento de CO₂.

El confinamiento del CO₂ puede entenderse como el alojamiento del gas en depósitos, ya sean geológicos u oceánicos, que garanticen su almacenamiento de forma estable y durante largos periodos de tiempo.

Se puede considerar la transformación del CO₂ en productos inertes o comerciales que sean capaces de retener al gas de forma estable y duradera. Ejemplos de ello podrían ser la formación de MgCO₃. Podría considerarse en este caso la disociación de la molécula de CO₂ para la obtención de carbono.

El método más directo de confinamiento de CO₂, sin necesidad de captura ni transporte, es aprovechar los procesos biológicos naturales de fijación del carbono, como el proceso propio de alimentación de una planta.

Entre los depósitos geológicos pueden destacarse por su potencialidad de almacenamiento los acuíferos salinos, los yacimientos de hidrocarburos y minas de carbón de difícil explotación o cuya explotación ya ha cesado. En los acuíferos salinos se aprovechan tres mecanismos para el confinamiento del CO₂. Uno de ellos es hidrodinámico, en el que el gas queda atrapado entre el agua y una capa impermeable. Otro de ellos es la disolución del gas en el agua y por último puede darse la reacción del CO₂ con los minerales de la formación salina.

En los yacimientos de petróleo se puede aprovechar el CO₂ para aumentar la eficiencia de extracción del crudo como viene haciéndose en Estados Unidos, o aprovechar sin más la estructura de yacimientos de gas y petróleo ya agotados. Existe un tercer concepto en estudio e importante por la posibilidad de rentabilizar el confinamiento al obtener un producto comercial como es el metano. Las minas de carbón de difícil explotación contienen fijado en la matriz del carbón gas metano que ha quedado adsorbido. Aprovechando la mayor adsorción del CO₂ se inyecta el gas en las minas y se libera el metano.

En depósitos oceánicos se está estudiando la posibilidad de inyectar el CO₂ a distintas profundidades para diluirlo en el océano o para disponerlo de forma estable en el fondo marino, siempre considerando la posibilidad existente del impacto ambiental originado por la acidez del gas.

En la transformación del CO₂ en compuestos inertes o comerciales destacan la formación de carbonatos, compuestos estables e inertes que asegurarían el confinamiento del gas durante largos periodos de tiempo. Es importante buscar nuevas rutas hacia la transformación del CO₂ en otros compuestos que sean capaces de alcanzar un reconocimiento en el mercado paliando de esta forma el coste del proceso. Se puede intentar imitar a la naturaleza para obtener de forma masiva, un nuevo material "el carbono", disociando la molécula de CO₂, que podría sustituir una parte de los materiales fabricados con un consumo de energía o procedentes de árboles que

podrían seguir siendo sumideros naturales del CO₂ producido en actividades más dispersas.

Por último se pueden aprovechar los mecanismos que tiene la naturaleza para fijar el carbón. En este sentido se pretende acelerar y aumentar la capacidad y el tiempo de fijación de la biomasa a través de reforestaciones y fertilizaciones controladas. No obstante, ser una vía natural encierra gran dificultad al necesitarse grandes áreas reforestadas. Las emisiones anuales de CO₂ de una Central de Gas Natural de 500 MW necesitan de una superficie de bosque de aproximadamente 600 km² para ser completamente absorbidas (Emisión: 350 kg/MWh, Absorción: 20 tnCO₂/Ha-año). La utilización de biomasa como combustible es otra de las posibilidades de reducción de emisiones de CO₂, disminuyendo así el consumo de los combustibles fósiles que, por el elevado tiempo que hace que fijaron el carbono, sí que contribuyen al aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera.

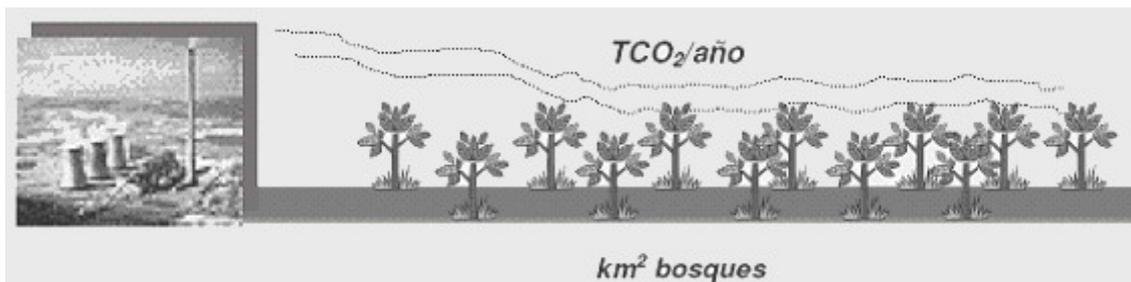


Fig. 1.4. Aprovechamiento de los mecanismos naturales de fijación del carbono

1.5 El protocolo de Kioto

Un objetivo importante de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (UNFCCC) es la estabilización de las concentraciones de los gases de efecto invernadero en la atmósfera, a un nivel que no implique una interferencia peligrosa con el sistema climático, y que permita un desarrollo sostenible. Como las actividades relacionadas con la energía (procesado, transformación, consumo...) representan el 80% de las emisiones de CO₂ a escala mundial, la energía es clave en el cambio climático. Dentro de la

Convención Marco UNFCCC se ha desarrollado el Protocolo de Kioto.

El objetivo del Protocolo de Kioto es reducir en un 5,2% las emisiones de gases de efecto invernadero en el mundo, con relación a los niveles de 1990, durante el periodo 2008-2012. Es el principal instrumento internacional para hacer frente al cambio climático. Con ese fin, el Protocolo contiene objetivos para que los países industrializados reduzcan las emisiones de los seis gases de efecto invernadero originados por las actividades humanas: dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), hidrofluorcarbonos (HFC), perfluorcarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF₆).

Entre las actividades a las que se exige que reduzcan sus emisiones, se encuentran la generación de electricidad, el refinado de hidrocarburos, las coquerías, la calcinación o sinterización de minerales metálicos, la producción de arrabio o de acero, la fabricación de cemento y cal, la fabricación de vidrio, la fabricación de productos cerámicos y la fabricación de papel y cartón. Sin embargo, no se encuentran reguladas por el Protocolo las emisiones procedentes del sector del transporte y del sector residencial, que son considerados como sectores difusos.

Este Protocolo fue firmado en Diciembre de 1997 dentro de la Convención Marco sobre Cambio Climático de la ONU (UNFCCC). Para que el acuerdo entrase en vigor, ha sido necesario que 55 naciones que representan el 55% del total mundial de las emisiones de gases de efecto invernadero lo hayan ratificado. En la actualidad 164 países lo han ratificado o aceptado, lo que supone más del 61% de las emisiones, según datos de la UNFCCC. El acuerdo entró en vigor el 16 de febrero de 2005, después de la ratificación por parte de Rusia el 18 de noviembre de 2004.

El gobierno de Estados Unidos firmó el acuerdo pero no lo ratificó, por lo que su adhesión solo fue simbólica hasta el año 2001, en que se retiró del mismo, no porque no compartiese su idea de fondo de reducir las emisiones, sino porque considera que la aplicación del Protocolo es ineficiente e injusta al involucrar sólo a los países industrializados y excluir de las restricciones a algunos de los mayores emisores de gases en vías de desarrollo (China e India en particular), lo cual considera que perjudicaría gravemente la economía estadounidense. Otros países que tampoco lo han ratificado son Australia, Croacia y Kazajistán.

1.5.1 Comercio de Emisiones

El Protocolo permite el comercio de emisiones. Es decir, la

posibilidad de establecer compra-venta de derechos de emisiones de gases de efecto invernadero, entre países que tengan objetivos establecidos dentro del Protocolo de Kioto, que son los países industrializados o pertenecientes al Anexo B del Protocolo. De esta forma, los que reduzcan sus emisiones en mayor medida que lo comprometido podrán vender los certificados de emisión sobrantes a los países que no hayan podido alcanzar su compromiso de reducción. En definitiva, es un instrumento que permite redistribuir las emisiones entre países, sin que ello signifique una reducción del total.

El comercio de derechos de emisiones entró en pleno funcionamiento a nivel internacional en 2008. En 2003 entró en vigor una Directiva de la UE que supone el comienzo del sistema europeo de comercio de emisiones de gases de efecto invernadero. En esta directiva se establece la necesidad de asignar la cantidad de emisiones a distribuir entre los principales sectores responsables de las emisiones, mediante Planes de Asignación. De esta forma, se ha establecido la cantidad de emisiones aceptables para cada uno de los siguientes sectores: generación eléctrica a partir de combustibles fósiles; refinerías; coquerías; y en general, instalaciones de combustión de más de 20 MW; los sectores del cemento, la cerámica y el vidrio; la siderurgia; y los sectores del papel y el cartón.

Para cumplir con el Protocolo se dispone además de otros mecanismos complementarios: el Mecanismo para un Desarrollo Limpio y la Aplicación Conjunta. El Mecanismo para un Desarrollo Limpio ofrece a los gobiernos y empresas de los países industrializados, la posibilidad de transferir tecnologías limpias a países en desarrollo, mediante inversiones en proyectos de reducción de emisiones o sumideros, recibiendo en compensación derechos de emisión que servirán como suplemento a sus emisiones permitidas. Este mecanismo puede contribuir a reducir emisiones futuras en los países en desarrollo y potenciar la capacidad de transferencia de tecnologías limpias.

En cuanto a la Aplicación Conjunta, es un programa que permite a los países industrializados cumplir parte de sus obligaciones de recortar las emisiones de gases de efecto invernadero financiando proyectos que reduzcan las emisiones en otros países industrializados. El país inversor obtiene derechos de emisión más económicos que a nivel nacional, y el país receptor de la inversión recibe la inversión y la tecnología. Este mecanismo es similar al de desarrollo limpio, con la diferencia de que los proyectos se realizan entre los países considerados industrializados dentro del Protocolo de Kioto.

1.5.2 El futuro después de Kioto

En la actualidad las naciones están buscando un nuevo acuerdo que sustituya a este Protocolo de Kioto al final del horizonte temporal para el que se suscribió, 2012, y dé continuidad a un compromiso vinculante en la reducción de las emisiones. Después de las cumbres ya celebradas en Bali (India) en 2007, en Poznan (Polonia) en 2008 y en Copenhague (Dinamarca) en 2009, la Cumbre celebrada a finales de noviembre de 2010 en Cancún (Méjico) se ha sellado con un acuerdo que ha conseguido el apoyo de países que no firmaron Kioto como Estados Unidos y China. El pacto deja para 2011 la decisión sobre si habrá un acuerdo que sustituya al Protocolo de Kioto, incluye los compromisos voluntarios de reducción presentados en 2009 por los distintos países, y reconoce que los compromisos presentados hasta ahora no bastan para estabilizar el clima. Los países ricos se comprometen a movilizar 100.000 millones de dólares al año en 2020.

1.5.3 Anexo al protocolo de Kioto, información complementaria.

Gases de efecto invernadero

Dióxido de carbono CO₂

Metano CH₄

Óxido nitroso N₂O

Hidrofluorocarbonos HFC

Perfluorocarbonos PFC

Hexafluoruro de azufre SF₆

Sectores/categorías de fuentes

Energía

Quema de combustible

Industrias de energía.

Industria manufacturera y construcción.

Transporte.

Otros sectores.

Otros.

Emisiones fugitivas de combustibles

Combustibles sólidos.

Petróleo y gas natural.

Otros.

Procesos industriales

Productos minerales.

Industria química.

Producción de metales.

Otra producción.

Producción de halocarbonos y hexafluoruro de azufre.

Consumo de halocarbonos y hexafluoruro de azufre.

Otros.

Utilización de disolventes y otros productos

Agricultura

- Fermentación entérica.
- Aprovechamiento del estiércol.
- Cultivo del arroz.
- Suelos agrícolas.
- Quema prescrita de sabanas.
- Quema en el campo de residuos agrícolas.
- Otros.

Desechos

- Eliminación de desechos sólidos en la tierra.
- Tratamiento de las aguas residuales.
- Incineración de desechos.
- Otros.

ANEXO B DEL PROTOCOLO DE KIOTO

Parte	Compromiso cuantificado de limitación o reducción de las emisiones (% del nivel del año o periodo de base)
Alemania	92
Australia	108
Austria	92
Bélgica	92
Bulgaria	92
Canadá	94
Comunidad Europea	92
Croacia	95
Dinamarca	92
Eslovaquia*	92
Eslovenia	92
España	92
Estados Unidos de América	93
Estonia*	92
Federación de Rusia*	100
Finlandia	92
Francia	92
Grecia	92
Hungría*	94
Irlanda	92
Islandia	110
Italia	92
Japón	94
Letonia	92
Liechtenstein	92

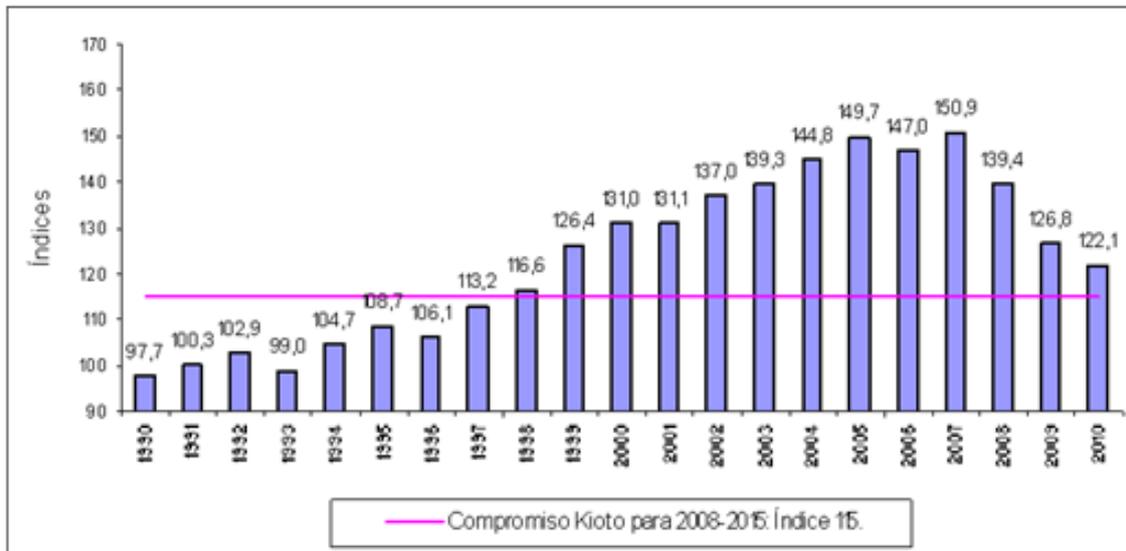
Lituania*	92
Luxemburgo	92
Mónaco	92
Noruega	101
Nueva Zelanda	100
Países Bajos	92
Polonia	94
Portugal	92
Reino Unido de Gran Bretaña e Irlanda del Norte	92
República Checa*	92
Rumanía	92
Suecia	92
Suiza	92
Ucrania*	100

1.4 * Países que están en proceso de transición a una economía de mercado.

Fuente: Convenio Marco sobre el Cambio Climático. Naciones Unidas.

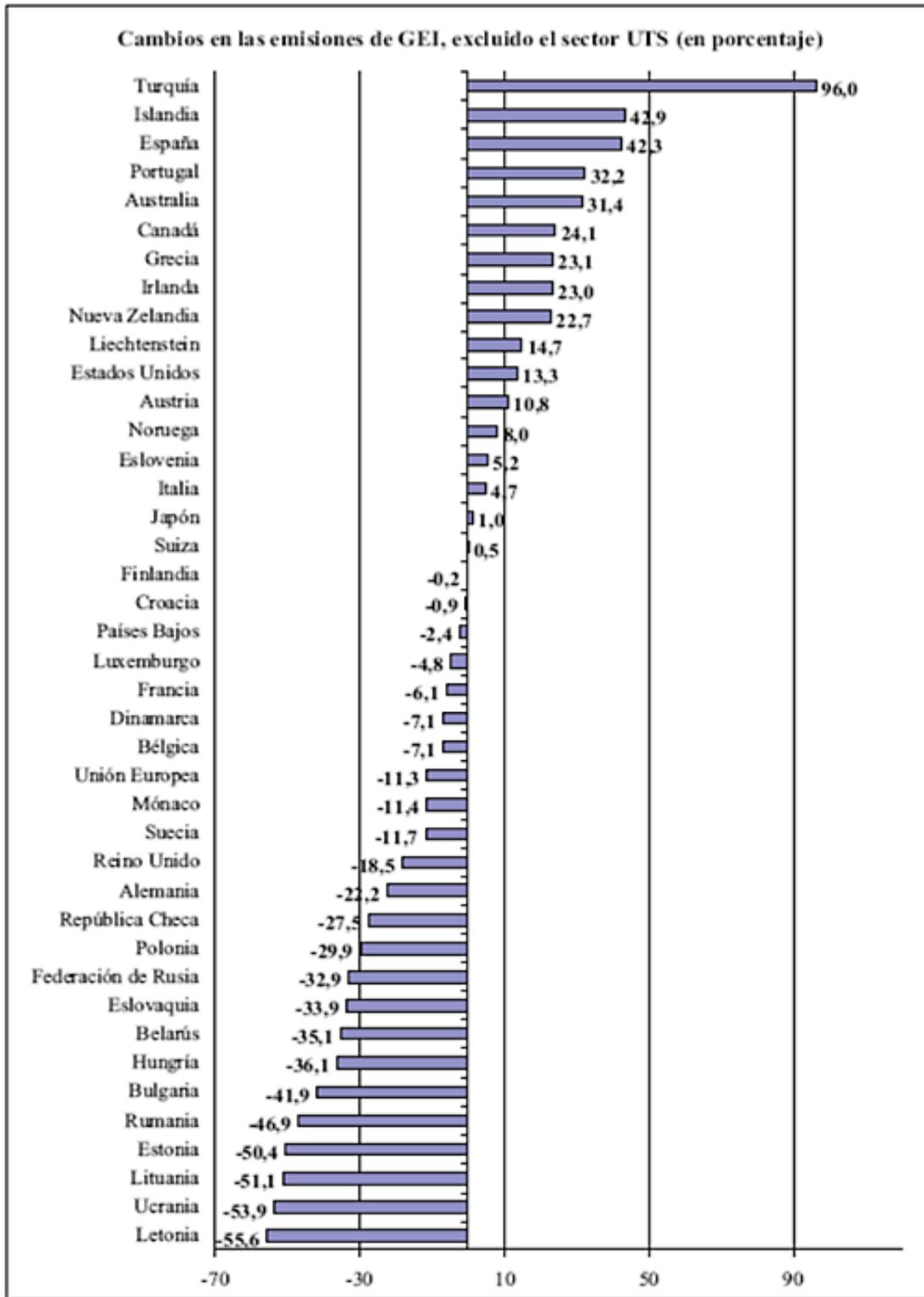
1.6 Situación de las emisiones de CO₂ en España

Según datos del ministerio de medio ambiente, las emisiones de CO₂ en España en los últimos años se han reducido considerablemente, acercándose a la frontera marcada por el protocolo de Kioto. No obstante, pecaríamos de optimistas si pensáramos que dicha reducción se debe a la mejora en las tecnologías de generación de potencia y en una mejor conciencia general del problema. Parte de esta reducción se debe al desarrollo de energías renovables, que hoy por hoy suponen un gran porcentaje de la energía eléctrica global generada. Sin embargo, esta reducción se ha visto motivada por el cese de la producción industrial provocada por una crisis financiera.



1.5 Evolución de las emisiones de CO₂ en España. Comparación con el protocolo de Kioto

En contra de lo que pueda parecer, actualmente seguimos siendo uno de los países de la unión europea que mas lejos está de conseguir las metas de reducción de emisiones. Durante el periodo 1990-2008, España ha incrementado en un 40% la cantidad de CO₂ producido.



1.7 Acciones de la U.E. respecto al secuestro del CO₂

La UE participa activamente en la búsqueda de soluciones para la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, y en especial del CO₂ originario de fuentes antropogénicas. En primer término se pretende conseguir alcanzar el compromiso adquirido en Kyoto y ratificado posteriormente. En segundo término y como objetivo más a largo plazo se pretende conjugar la continuidad de los combustibles fósiles con la conservación del medioambiente, reduciendo las emisiones de CO₂, preservando y mejorando a la par la competitividad industrial europea frente al mercado exterior.

Su participación consiste en financiar proyectos a través de los distintos Programas Marco en los que se dedica una especial atención al secuestro del CO₂. Fue el Tercer Programa Marco donde comenzó la andadura de la CE en la participación de proyectos relacionados con el secuestro de CO₂, encontrándose actualmente en el Séptimo Programa. Este sexto programa tiene como objetivos principales la realización de proyectos de investigación en los que estén involucrados numerosos centros, empresas, organizaciones etc. constituyendo redes de excelencia (NoE) en temas específicos de secuestro de CO₂. De este modo apuesta por la formación de Proyectos Integrados (IP) en los que los temas principales de investigación sean:

- Estudio de las tecnologías de captura en pre-combustión en la que se investigue en nuevas tecnologías de combustión como O₂/CO₂ (oxyfuel), desarrollo del mercado del H₂ y desarrollo de nuevos materiales para las membranas, además de nuevas tecnologías de captura.
- Estudio de tecnologías de captura en post-combustión, investigando nuevas formas de absorber u otras técnicas de captura.
- Confinamiento geológico del CO₂. Acuíferos salinos, ECBM, EOR. Teniendo en cuenta la propagación de resultados para conseguir la aceptación pública.

2- Tipos de tecnología de captura de CO₂:

2.1 Introducción:

La preocupación de las potencias mundiales ante los informes de cambio climático y efecto de las emisiones de CO₂ generó gran interés en la investigación de tecnologías eficientes de captura, desarrollándose rápidamente métodos eficientes para implementar en las industrias intensivas en energía, responsable de casi la mitad de todas las emisiones de este gas en la Unión Europea.

La capacidad técnica de eliminar CO₂ de las fuentes puntuales de emisión se ha establecido; sin embargo no se ha producido una implantación de estas tecnologías debido principalmente a los altos costos que conlleva, y en la mayoría de los casos las tecnologías individuales no han sido integradas al nivel que estaba previsto. Entendido así, podemos afirmar que si bien teóricamente se puede superar el índice de captura de las emisiones, el enfoque actual de las investigaciones en este campo está en optimizar económicamente los procesos utilizados en la actualidad.

En el aspecto técnico, el objetivo del proceso de captura de CO₂ es producir una corriente concentrada de este que pueda transportarse fácilmente a un lugar de almacenamiento seguro. Esta tecnología se aplica principalmente en centrales eléctricas de carbón, lignito (carbón mineral) y gas natural, además el continuo desarrollo de estas tecnologías puede ampliar su uso en refinerías, plantas de cemento y químicas o también en procesos de biomasa los cuales implican emisiones netas negativas.

Existen tres tipos básicos de captura de CO₂:

En pre-combustión

En post-combustión (también llamado secuestro de CO₂)

Y en oxi-combustión.

Su uso dependerá de la concentración de CO₂, la presión del gas y el tipo de combustible que se utiliza. A continuación se analizan con mayor detalle cada uno de estos procedimientos.

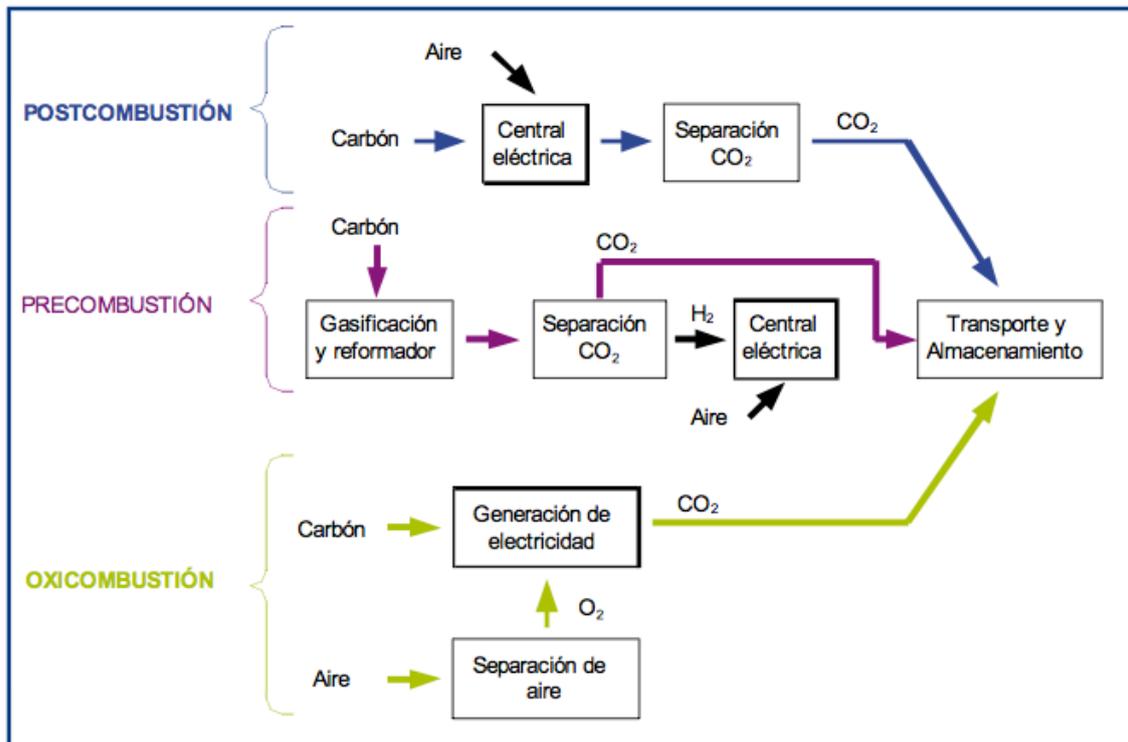


Gráfico 2.1 Resumen tecnologías de captura de CO₂

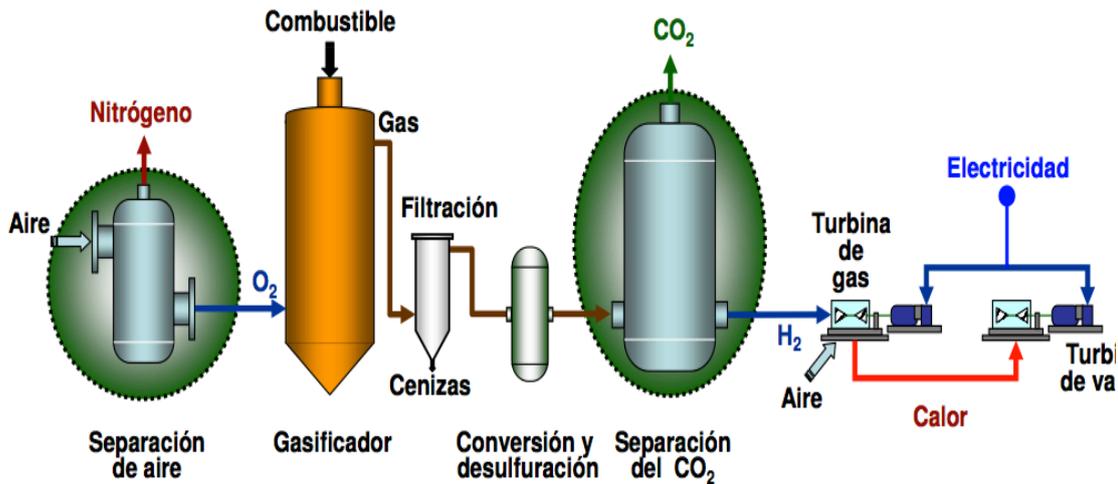
2.2 Captura en pre-combustión:

2.2.1 Introducción a las técnicas de captura en pre-combustión:

Es un proceso muy relacionado con la producción de hidrógeno, que interviene en muchos procesos, como generar energía eléctrica o calor (produciéndose únicamente vapor de agua), síntesis del amoníaco, producción de fertilizantes, e hidroprocesamientos en las refinerías de petróleo.

Consiste básicamente en la descarbonización del combustible, la separación del CO₂ dado que la presión parcial de este es mas elevada que en el proceso de post-combustión haciendo mas fácil la separación, y la combustión del hidrógeno.

Todos estos procesos tienen en común la obtención de un gas de síntesis (syngas, H₂ + CO) mediante distintos métodos.



Esquema 2.2 funcionamiento de captura en pre-combustión

Entre los distintos métodos antes mencionados podemos destacar;

Reformado con vapor de agua (reformado de metano con vapor, "Steam Methane Reforming" + conversión de CO a CO₂, "Water Gas Shift", SMR+WGS).

Oxidación parcial ("Pacial OXidation", POX).

Reformado autotérmico ("Auto-Thermal Reforming", ATR).

Todas estas tecnologías deben enfrentarse al reto de ser económicamente rentables. La presión ejercida por los gobiernos a las industrias de generación de potencia no es suficiente si no se consigue que la aplicación no suponga un coste añadido a la producción de energía eléctrica. Será necesaria pues una correcta elección de estas tecnologías, ya que podrán influir, no solo en el costo de la instalación, sino también en la eficiencia de la planta, e incluso en la necesidad de una planta de producción de O₂ en algunos casos.

Es pues el reformado con vapor de agua supone el método mas barato, no pudiendo las dos tecnologías restante competir con ella. En la actualidad los combustibles fósiles suponen la fuente principal de producción de hidrógeno, pero si se quiere utilizar un hidrógeno limpio será necesaria la aplicación de sistema de captura y confinamiento de CO₂, que se describirán a lo largo de este proyecto.

A modo de ejemplo, y en el caso de una planta de producción de potencia mediante quema de carbón, hay que aplicar un proceso de gasificación del combustible, del que se obtienen monóxido de carbono (CO) e hidrógeno H₂ como gases principalmente, y a continuación mediante la reacción WGS (Water Gas Shift), tiene lugar la reacción:



En este caso sería posible incrementar la producción de hidrógeno y capturar el CO₂ de forma directa utilizando procesos comerciales habituales en la industria de síntesis química. La captura de CO₂ del gas a presión resultaría aquí mas económica que su extracción de los gases de combustión de plantas convencionales de carbón pulverizado, o ciclos combinados de gas natural.

2.2.2 Tecnología de gasificación.

Se denomina gasificación a un conjunto de reacciones termoquímicas, que se producen en un ambiente pobre en oxígeno, y que da como resultado la transformación de un sólido en una serie de gases susceptibles de ser utilizados en una caldera, en una turbina o en un motor, tras ser debidamente acondicionados. No se trata de un proceso novedoso, sino que ya ha sido un recurso habitual en periodos de carencia o escasez de combustibles ligeros, ya que permite convertir sólidos como el carbón o la biomasa en gases que pueden ser empleados para su combustión. Por otro lado la gasificación como concepto de proceso puede aplicarse para sintetizar combustibles de alta calidad (proceso Fischer-Tropsch).

El rendimiento del proceso de gasificación varía dependiendo de la tecnología, el combustible y el agente gasificante que se utilice, en un rango de 70-80%. El resto de la energía introducida en el combustible se invierte en las reacciones endotérmicas, en las pérdidas de calor de los reactores, en el enfriamiento del syngas, necesario para su secado (eliminación de vapor de agua) y filtración, y en el lavado (cuando es necesario eliminar los alquitranes).

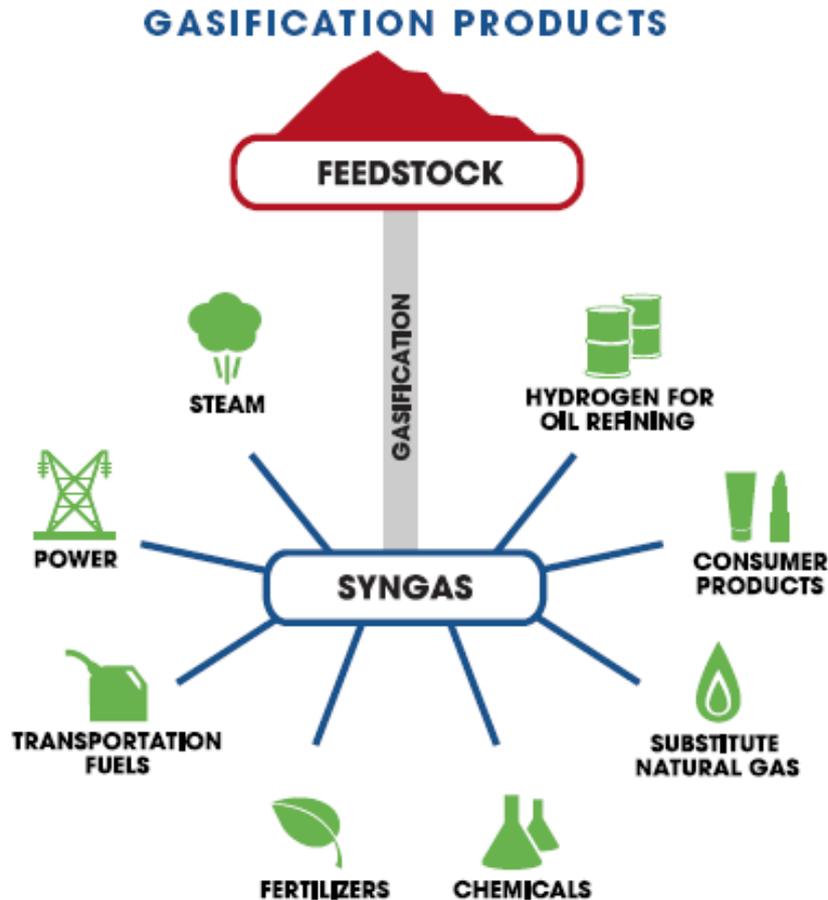
A pesar de los recientes avances en las investigaciones acerca de las energías renovables, un 40 % de la energía eléctrica generada a esala mundial sigue procediendo de la quema de carbón, estimándose que dicha proporción se mantendrá hasta el 2020. Esta estimación está basada en diversos estudios e informes oficiales que

calculan el cenit en la tasa de agotamiento del carbón, y por supuesto en el crecimiento evidente en la demanda energética global.

Utilizando el método de la gasificación es posible separar los agentes contaminantes antes de la combustión del gas, utilizando la captura en pre-combustión del CO₂. Además este gas se puede quemar en un ciclo combinado con rendimiento muy elevado, lo que reduce las emisiones de CO₂ por unidad de energía eléctrica producida y previsiblemente lo hará aún más en futuras instalaciones. La gasificación y el proceso de limpieza del gas encarecen sin embargo la energía producida.

La experiencia adquirida tras cuatro años de operación de la Central de ELCOGAS en Puertollano (320MW), permite incluir datos reales y hacer consideraciones basadas en la práctica que muestran que esta tecnología puede ser competitiva en precio de la electricidad producida y en respeto ambiental frente a otras alternativas disponibles, además de sus ventajas en seguridad de abastecimiento.

En la actualidad existen más de 130 plantas de gasificación en el mundo, con una capacidad de producción superior a 400 millones de Nm³ de gas de síntesis al día, equivalentes a más de 43.000 MW térmicos. No todas las aplicaciones del gas producido son para generación eléctrica como se muestra en la figura:



Esquema 2.3 Gasificación, usos del syngas producido.

En un principio el objetivo era producir un gas natural que pudiese transformarse en productos químicos (incluyendo combustibles líquidos).

En los últimos tiempos, ha aumentado la disponibilidad del gas natural. La gasificación del carbón, se ha centrado en el suministro de un combustible gaseoso limpio y flexible para la alimentación de plantas industriales, aisladas de suministros de gas natural y para centrales generadoras de energía de ciclo combinado.

Aunque se hayan desarrollado una gama de pequeños gasificadores de lecho fijo y lecho fluidizado con inyección de aire, su explotación se ha visto limitada por el precio relativamente bajo de los combustibles alternativos líquidos y gaseosos que se ofrecen en la actualidad.

2.2.2.1 Etapas de la gasificación.

2.2.2.1.1 La gasificación aplicada a la biomasa

La gasificación es un proceso aplicable a combustibles como la biomasa o el carbón. Las etapas del proceso aunque poseen ciertas diferencias, pueden esquematizarse de manera general.

Podemos distinguir para el caso de la biomasa dos familias de tecnologías:

-La de lecho móvil que, a su vez, se subdivide dependiendo del sentido relativo de las corrientes de combustible y agente gasificante. Cuando las corrientes son paralelas, el calificador se denomina "downdraft" o de corrientes paralelas; cuando circulan en sentido opuesto se denomina "updraft" o de contracorriente.

-La de lecho fluidificado, en la que el agente gasificante mantiene en suspensión a un inerte y al combustible, hasta que las partículas de éste se gasifican y convierten en cenizas volátiles y son arrastradas por la corriente del syngas.

Etapas y reacciones

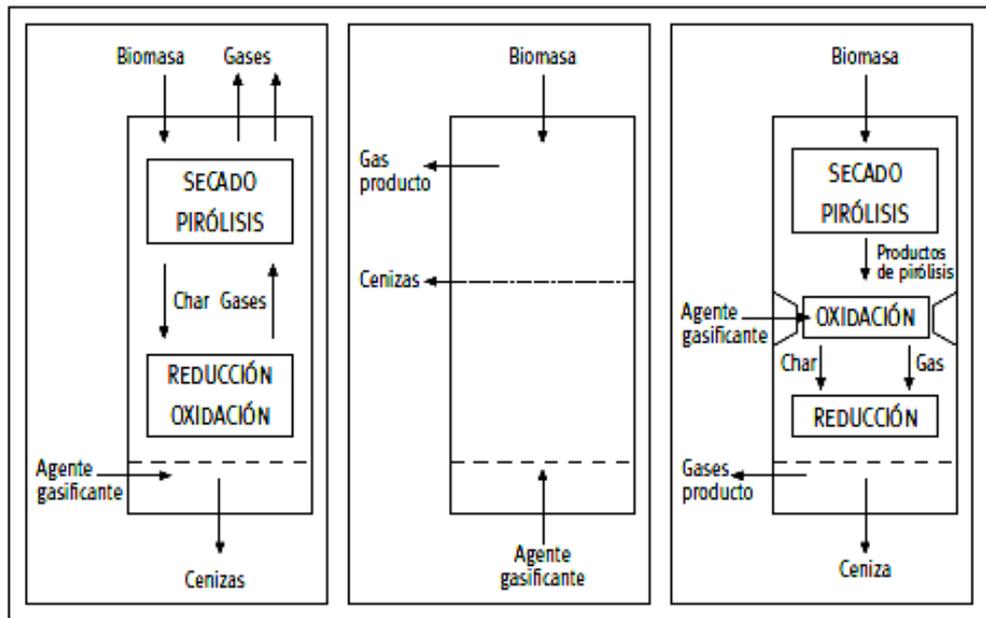
Con independencia de que el lecho sea fluidizado o móvil, en sus variantes, la biomasa pasa por:

1. Una primera etapa de calentamiento hasta 100 °C, que provoca el secado de la biomasa por evaporación del agua contenida en la misma, y que absorbe el calor sensible para elevar la temperatura, además del necesario para la evaporación del agua.

2. La segunda etapa, que también absorbe calor, es la de pirólisis (ruptura por calor) , en la que se rompen las moléculas grandes dando lugar a otras de cadena más corta que, a la temperatura del reactor, están en fase gaseosa.

3. En los reactores "updraft" la tercera etapa es la reducción, por combinación del vapor de agua producido en la primera etapa, con el dióxido de carbono que viene arrastrado por la corriente del gasificante, desde la cuarta etapa (oxidación)

4. La última etapa es la oxidación de la fracción más pesada (carbonosa) de la biomasa al entrar en contacto con el agente gasificante (aire, oxígeno, o vapor de agua).



De izquierda a derecha, esquemas de funcionamiento de gasificadores updraft, de lecho fluidizado y downdraft.

Esquema 2.4. Esquemas de funcionamiento de gasificadores.

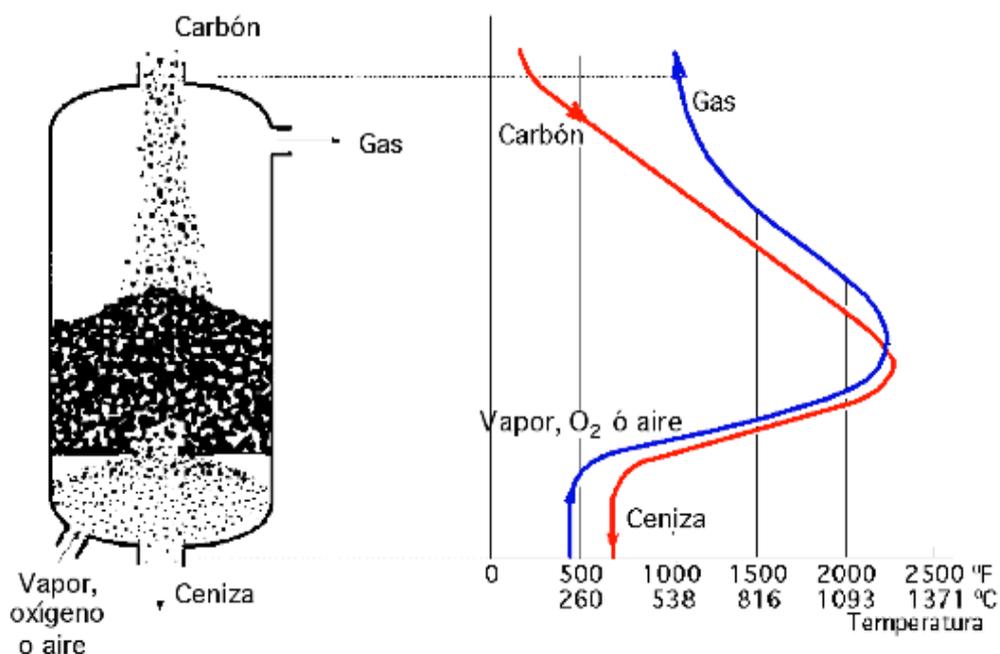
2.2.2.1.2 La gasificación del carbón

Como se ha explicado en apartados anteriores, el carbón es una de las principales fuentes de energía del planeta, y dada su importancia se realizará en el presente proyecto una descripción mas detallada del proceso de gasificación, así como una relación de las reacciones químicas que intervienen.

Existe un gran número de sistemas de gasificación diferentes. En función del régimen de flujo, se puede hablar de tres tipos de gasificadores:

- Lecho fijo o agitado.

El carbón se alimenta seco por la parte superior del reactor, y desciende lentamente reaccionando con los gases que fluyen en contracorriente a través del lecho. En su camino descendente, el carbón experimenta de forma sucesiva los procesos de secado, calentamiento, pirólisis, gasificación y combustión. Las cenizas pueden extraerse secas o fundidas. El gas producto tiene baja temperatura (400-500°C), y contiene cantidades importantes de alquitranes y aceites.

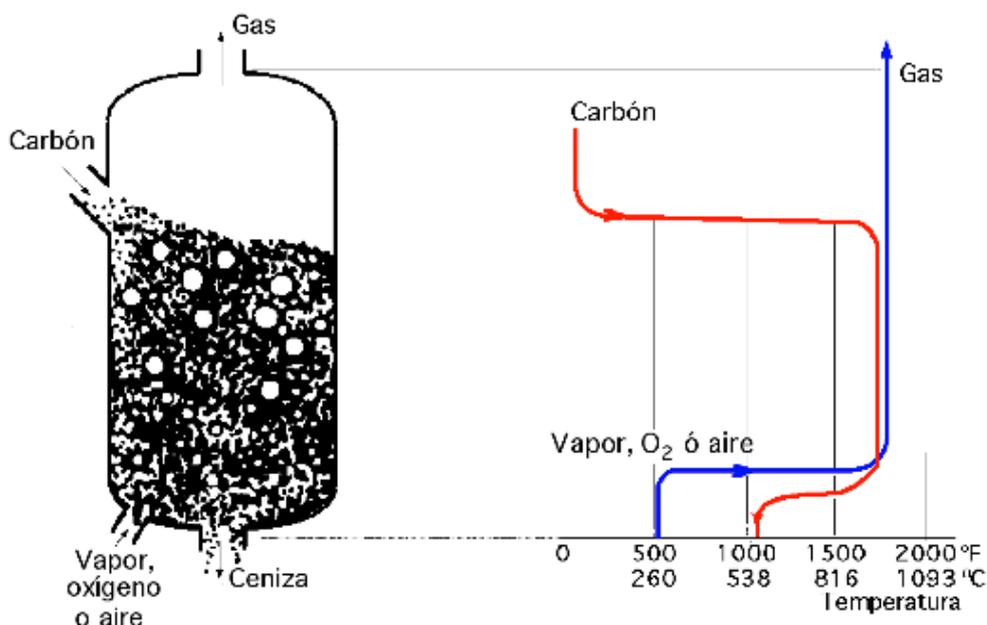


a) *Gasificador de lecho agitado*

Esquema 2.5. Gasificador de lecho agitado

- Lecho fluidizado

Las partículas de combustible se introducen en un flujo ascendente de gas, en el que se encuentran suspendidas mientras se produce la reacción. La temperatura de operación es inferior a la de fusión de las cenizas del combustible (800-1.050°C), para que éstas se puedan descargar en forma seca o aglomerada.

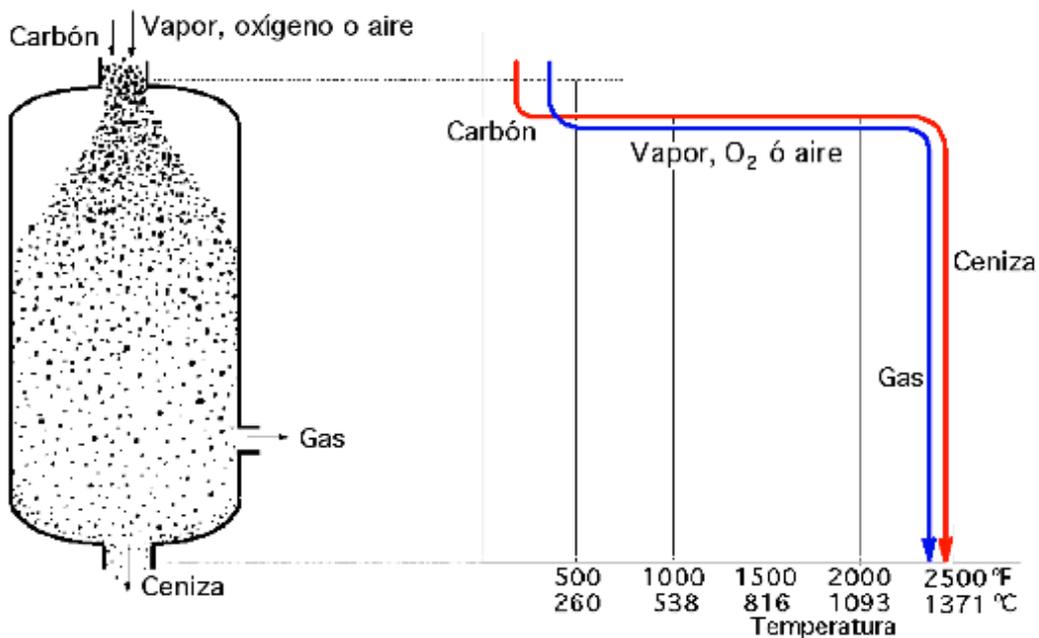


b) *Gasificador de lecho fluidificado*

Esquema 2.6. Gasificador de lecho fluidificado.

- Lecho arrastrado

El carbón y los agentes gasificantes fluyen en la misma dirección, con velocidades muy superiores a las que se dan en el resto de tipos de gasificadores. La alimentación del carbón pulverizado, que puede ser seca (con nitrógeno) o húmeda (en mezcla con agua), se realiza a través de quemadores de oxidación parcial. La temperatura de operación es muy elevada (1.200-1.600°C), y las cenizas se extraen fundidas por la parte inferior.



c) Gasificador de lecho arrastrado o suspendido

Esquema 2.7. Gasificador de lecho arrastrado o suspendido

2.2.2.2 Procesos químicos de gasificación del carbón:

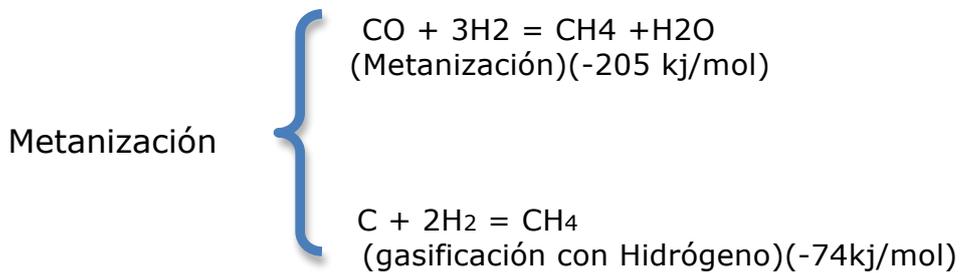
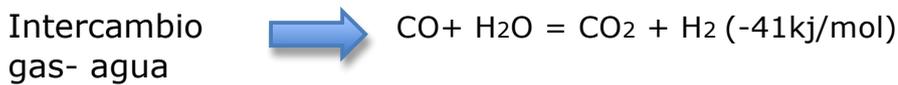
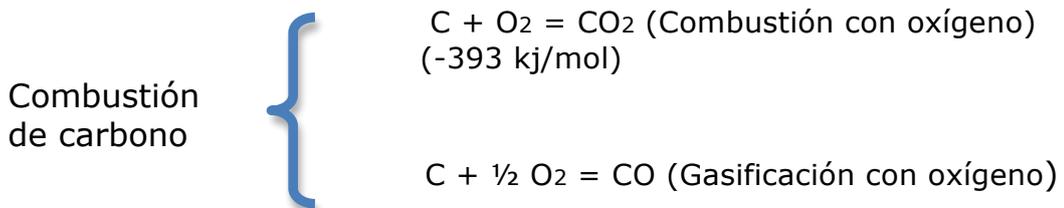
La reacción exotérmica entre el carbono y el oxígeno proporciona la energía térmica necesaria para impulsar la pirólisis y reacciones de gasificación de carbón. En contraste con las reacciones de combustión que tienen lugar con exceso de O₂, la gasificación consiste en una combustión incompleta con deficiencia de O₂, apareciendo el CO y el H₂ como gases combustibles procedentes de esta combustión. Sólo una fracción del C presente en el carbón se oxida por completo para formar CO₂.

El calor desprendido por la combustión parcial facilita la mayor parte de la energía necesaria para romper los enlaces químicos en el carbón y la elevación de la temperatura de todos los productos

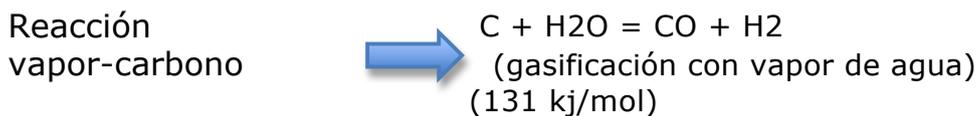
involucrados hasta su temperatura de reacción.

La química del proceso de la gasificación del carbón es compleja, por lo que aquí sólo se discuten algunas de las reacciones más importantes.

Reacciones exotérmicas



Reacciones endotérmicas



Las reacciones de metanización son importantes en sistemas de baja temperatura y se favorecen con las altas presiones. Las otras ecuaciones son predominantes en sistemas de gasificación a alta temperatura. La combinación de estas reacciones libera inicialmente el calor suficiente por las reacciones de combustión del C, para facilitar energía a las reacciones endotérmicas.

El S contenido en el carbón se convierte en sulfuro de hidrógeno H₂S, y una pequeña cantidad de S forma también sulfuro de carbonilo COS.

Las altas temperaturas y las altas presiones favorecen la conversión del nitrógeno a N₂, mientras que las condiciones contrarias favorecen la formación de algo de NH₃ y pequeñas cantidades de HCN.

En los procesos de baja temperatura, inferior a 1200 °F (650°C), las breas, los aceites y los fenoles no se destruyen ni descomponen y, por lo tanto, salen con el gas bruto.

Etapas de las reacciones.

Durante el proceso de gasificación hay dos etapas principales de reacción:

- *De desprendimiento de volátiles*
- *De gasificación del subcoque (char)*

La primera (pirólisis) es una etapa de transición, en la que se liberan los compuestos volátiles de los compuestos orgánicos por debajo de 1112°F (600°C); el carbón se convierte en subcoque de carbono fijo (char), conforme se eleva la temperatura; los débiles enlaces químicos se rompen y se forman breas, aceites, fenoles y también gases hidrocarburoados.

La segunda es una etapa en la que el subcoque (char) que queda tras la desvolatilización, se gasifica por medio de una reacción con O₂, H₂O, CO₂ e H₂.

Los gases reaccionan entre sí para producir la mezcla final; el tipo de proceso de gasificación tiene una notable repercusión sobre los productos de la desvolatilización:

- *En los gasificadores de lecho fijo y de lecho agitado, estos productos salen del gasificador con el gas producto objeto del proceso, debido a las bajas temperaturas y a la falta de O₂*
- *En procesos de lecho fluidificado y de flujo arrastrado, las elevadas y uniformes temperaturas provocan el fraccionamiento térmico*

(cracking) de los hidrocarburos, fragmentando las moléculas más complejas en otras más simples

- También hay O₂ disponible para reaccionar con los productos de la desvolatilización, produciendo H₂, CO y CO₂, reacciones que, en un proceso de flujo arrastrado, son más completas

El objetivo básico de la gasificación es convertir el carbón en gas combustible que contenga el máximo poder calorífico. Si el gas producto se utiliza para la síntesis química, en lugar de usarse para la combustión, su composición tiene que ajustarse a la estequiometría del producto sintetizado.

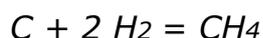
Por ejemplo, el H₂ para la producción de gas de síntesis se obtiene mediante la reacción vapor-C y el intercambio agua-gas.

La reacción del intercambio agua-gas se potencia:

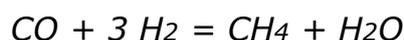
- Mediante un suministro adicional de vapor en el lecho de combustible
- En una etapa independiente de conversión catalítica situada aguas abajo.

En cualquier caso se produce así más H₂.

La influencia del producto final puede modificar la elección del proceso de gasificación. Cuando el único producto requerido es el H₂ hay que disminuir el CO₂ que es un producto inevitable, como procedente de la descomposición del agua mediante su reacción con el C. En el caso de producción de gas natural sintético (GNS), en procesos de lecho agitado a baja temperatura y alta presión, una gran parte del metano se puede producir en el lecho de combustible, mediante la hidrogenación del C, según la reacción:



La totalidad del metano no se puede producir directamente por hidrogenación, por lo que una fracción del metano se tendrá que producir de forma indirecta en una etapa catalítica independiente, por ejemplo mediante la reacción:



Balance energético de la gasificación

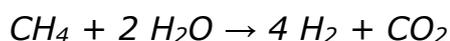
El valor del gas de síntesis radica en que contiene la mayor parte de la energía química presente en el carbón inicial. En los gasificadores modernos, con elevada conversión del combustible, se puede establecer de forma aproximada este reparto de la energía alimentada con el combustible:

- Poder calorífico del gas de síntesis: 75% del poder calorífico de carbón.
- Calor sensible en el gas de síntesis: 15%. Esta energía se recupera en el enfriamiento del gas, mediante la producción de vapor.
- Calor en el residuo sólido (escoria fundida y ceniza seca), y pérdidas de calor al ambiente: 10%.

2.2.3 Reformado por vapor de agua.

El reformado con vapor es un método para la obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos, y en particular gas natural. Este proceso requiere de una gran cantidad de energía para realizar el reformado y en el caso de algunos combustibles, se necesita una remoción de contenidos de azufre y otras impurezas.

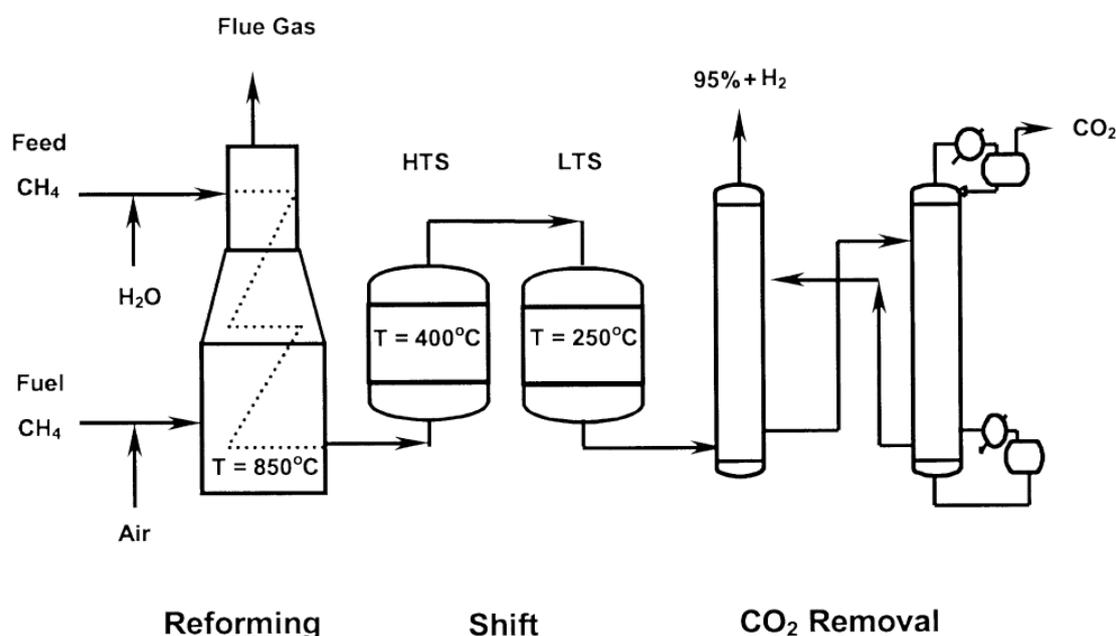
En general, el proceso consiste en exponer al gas natural, de alto contenido de metano, con vapor de agua a alta temperatura y moderada presión. Se obtienen como resultado de la reacción química hidrógeno y dióxido de carbono, y dependiendo la mezcla reformada, también monóxido de carbono, este proceso tiene un rendimiento de 65%, y en el caso de que el gas natural contenga azufre, este debe ser eliminado mediante la desulfuración. El proceso se lleva a cabo mediante dos reacciones, la primera es la reacción de Water Gas Shift entre el agua y el metano:



Esta primera reacción de reformado tiene lugar entre 800–900 °C a una presión de 25 bar, obteniéndose un gas rico en dióxido de carbono e hidrógeno y, en menor cantidad, monóxido de carbono. Se elimina primeramente el monóxido por medio de las reacciones de cambio de alta a baja temperatura a 400 y 200 °C respectivamente y se produce una mezcla gaseosa de H₂, CO₂, H₂O y un poco de CO y CH₄. Después de esta etapa se realiza una última purificación, mediante el proceso Pressure Swing Adsorption (PSA), el cual permite obtener hidrógeno puro al 99.99%, cuyo contenido energético es mayor que del gas natural del cual precede.

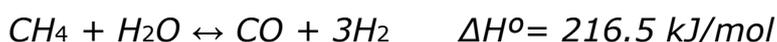
2.2.3.1 Reformado catalítico de CH₄ con vapor

El reformado catalítico de CH₄ con vapor de agua (conocido como Steam Methane Reforming, SMR) es el proceso de producción de H₂ más extendido en todo el mundo, y permite obtener una corriente con una pureza superior al 95 % de H₂ tras las correspondientes etapas de purificación. En la Figura A1.1 puede verse un esquema simplificado de este proceso.



Esquema 2.8 . Diagrama simplificado del proceso convencional de reformado de metano con vapor.

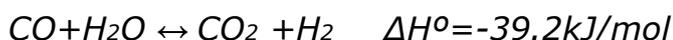
La primera de las etapas es el reformado (Reforming en la Figura 2.8). En esta etapa, el CH₄ y el vapor de agua reaccionan para formar H₂ y CO mediante la siguiente reacción de reformado:



Esta reacción se lleva a cabo a temperaturas muy elevadas (entre 800-900 °C) y a una presión entre 15 y 30 bar. La mezcla CH₄/H₂O entra al reformado ligeramente precalentada (aproximadamente a 500°C), y termina de calentarse en el interior del reactor hasta la temperatura de reacción. El reformado es una etapa muy endotérmica que va a requerir de una gran cantidad de energía externa. Por ello, la reacción se lleva a cabo en el interior de un reactor tubular que se encuentra localizado en el interior de un

combustor que suministra la energía necesaria para el proceso. Habitualmente, la energía procede de la combustión de parte del gas producto que se obtiene en la etapa de purificación o bien de CH₄ adicional. El reformado ocurre en el interior de los tubos del reactor sobre un catalizador de níquel (suele contener un 15-25 % (en peso) de NiO sobre alúmina (Al₂O₃)), que se encuentra depositado en la pared del tubo. A la salida de este reactor se tiene H₂, CO, CO₂, H₂O y CH₄ sin reaccionar.

En una segunda etapa (Shift en la Figura 2.8), el CO reacciona con el H₂O presente en el gas para formar H₂ adicional, de acuerdo con la siguiente reacción de desplazamiento o reacción shift:



Esta reacción exotérmica ocurre en el reactor de reformado en pequeña proporción, lo que explica la presencia de CO₂ a la salida del reformado. Tradicionalmente se han usado dos reactores shift a distinta temperatura con el fin de reducir la concentración de CO en el gas por debajo de un 0.2-0.3 % (base húmeda). La primera etapa ocurre a alta temperatura (350-400°C) en presencia de un catalizador de óxidos de hierro y cromo, y le sigue una segunda etapa de menor temperatura (200°C) sobre un catalizador de cobre-zinc, que sirve para aumentar la conversión del CO. A la salida de la segunda etapa shift se tiene una composición típica de 76% H₂, 17% CO₂, 4% CH₄ y 3% CO (en base seca).

A pesar de ser exotérmica, la reacción shift no produce energía que sea posible integrar en el reformado puesto que es un proceso que ocurre a menor temperatura. Habitualmente los dos reactores shift son adiabáticos, y la mezcla reactiva experimenta un calentamiento a su paso. Por ello, suelen existir etapas intermedias de enfriamiento entre las etapas shift, que sirven para precalentar la alimentación de CH₄ al reformado. El gas que sale del reformado a temperaturas en torno a los 850°C, y que tiene que enfriarse hasta aproximadamente 350°C antes de la siguiente etapa, se introduce en una caldera de recuperación para producir parte del vapor que se introduce con el CH₄ como alimentación.

Del equilibrio de las reacciones de reformado y de ajuste depende la producción de H₂, que se va a conseguir maximizar con bajas presiones, altas temperaturas en el reformado y elevado exceso de vapor de agua. La cantidad de vapor a añadir a la alimentación se cuantifica mediante el ratio S/C, que representa los moles de vapor introducidos por cada mol de carbono contenido en la corriente de hidrocarburos. Este ratio toma valores entre 2.5-6 dependiendo de la alimentación y de las condiciones de optimización del proceso. Valores altos del ratio S/C favorecen la formación de H₂,

al mismo tiempo que evitan la desactivación del catalizador por deposición de carbono, que se encuentra favorecida a valores bajos del ratio S/C. Sin embargo, existe una limitación en cuanto a la máxima cantidad de vapor que se puede introducir, tanto desde el punto de vista de penalización energética, puesto que se trata de vapor que no va a producir potencia, como económica, puesto que el coste de inversión se dispara. Cuando la alimentación es gas natural, suele ser habitual trabajar con ratios S/C en torno a 2.5-5.

Es importante destacar la desactivación del catalizador de reformado por la presencia de determinados agentes contaminantes en los gases que entran al reformador (arsénico, cobre, vanadio, plomo,...). En particular, el azufre afecta de forma drástica a la actividad del catalizador, aunque sea en muy baja concentración, por lo que suele ser habitual emplear sistemas de desulfuración previos basados en carbones activados como adsorbentes a temperatura ambiente. Sin embargo, estos sistemas suelen tener distinta eficiencia según el compuesto de azufre a separar y, por eso, hoy en día se emplean óxidos de zinc a 350-400°C como sistemas de desulfuración.

Purificación de la corriente de H₂

Con el fin de poder emplear la corriente enriquecida en H₂ como combustible libre de carbono en la cámara de combustión de una turbina de gas o en una pila de combustible, es necesario un proceso de purificación que elimine, fundamentalmente, CO₂. Existen diferentes métodos de limpieza en función de la pureza de H₂ deseada para su aplicación posterior.

Cuando se busca una corriente de H₂ de muy elevada pureza (> 99.9 %) se acude a un sistema de adsorción PSA (Pressure Swing Adsorption), en el que múltiples lechos empaquetados, que contienen alúmina, zeolitas o carbón activado, adsorben las distintas impurezas que contiene la corriente gaseosa. Suele ser muy común prescindir de la segunda etapa shift cuando se trabaja con esta tecnología PSA como purificación. Sin embargo, esta tecnología tiene el inconveniente de retener hasta un 20 % del H₂, que se pierde durante la limpieza de los lechos.

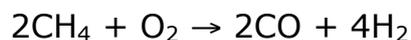
Otra posibilidad de limpieza consiste en emplear una disolución de monoetanolamina (MEA) en un absorbedor húmedo o scrubber. El CO₂ reacciona con la MEA formando un complejo MEA-CO₂, que se descompone en una etapa posterior (stripper) añadiendo vapor de agua para producir una corriente rica en CO₂ y regenerar la amina. Cuando se emplea este método de limpieza de gases, suele ser habitual una etapa posterior de metanación (reacción de CO con H₂, inversa Reacción $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$) o de oxidación preferencial

(PROX) para reducir el contenido de CO de los gases. Finalmente se consigue obtener una corriente con una pureza del 95 % en H₂, que contiene trazas de CO. Este ha sido el método tradicional de purificación de la corriente de H₂ obtenida en el reformado catalítico con vapor, y es el que se corresponde con la representación de la Figura 2.8. No obstante, en la actualidad el sistema de purificación mediante una unidad PSA está más extendido, ya que simplifica mucho más el proceso al necesitar un menor número de equipos y está mejor optimizado con las condiciones del reformado catalítico.

Durante los últimos años, han surgido muchos procesos para mejorar la producción y la pureza del H₂ obtenido mediante reformado, como por ejemplo los reactores de membrana, que separan el H₂ conforme se forma para favorecer los equilibrios hacia la conversión del CH₄.

Oxidación parcial (POX)

La oxidación parcial (POX, "Partial OXidation") consiste en una oxidación incompleta de un hidrocarburo, por ejemplo gas natural, donde sólo se oxida el carbono (y sólo hasta CO), quedando libre el hidrógeno, según la reacción siguiente. La entalpía estándar de reacción es de -36 kJ/Kmol, siendo por tanto una reacción exotérmica, pudiendo así prescindir de quemadores externos para mantener la temperatura de la reacción {39}.



La reacción se desarrolla con oxígeno puro o con aire en presencia de catalizadores y transcurre a temperaturas superiores a 800°C. La elevada presencia de CO en el gas obtenido presenta el riesgo de deposición de carbono atómico (carbonilla), especialmente si la reacción ocurre a presión elevada, lo que es deseable para lograr reformadores más compactos. Esta carbonilla depositada sobre los catalizadores inhibe la actividad de los catalizadores y por tanto frena el proceso.

El CO formado se puede eliminar oxidándolo para formar CO₂ o bien desplazándolo con agua según la reacción WGS para obtener más hidrógeno y nuevamente CO₂.

El hecho de que la reacción sea exotérmica y de que se active con facilidad abre una expectativa interesante a la POX como medio para producir hidrógeno en aplicaciones de transporte, al poder utilizar así la experiencia de vehículos alimentados con gas natural, aunque en este caso no sería factible la captura de CO₂.

La eficiencia de este proceso de producción de hidrógeno es de alrededor del 70% en grandes producciones industriales.

Reformado autotérmico (ATR)

El reformado autotérmico (ATR, "Auto-Thermal Reforming") es un proceso conocido que se aplica a instalaciones de gran capacidad. Sólo recientemente se ha trasladado esta tecnología a pequeños equipos. Se trata de un método que combina el reformado con vapor (SMR + WGS) y el POX, de modo que el calor liberado en el último se aproveche para el primero, dando lugar a un balance neto nulo de energía.

2.2.3.2 Reformado con captura in situ de CO₂

Este proceso de reformado propone introducir un sorbente cálcico en el reactor de reformado junto con el catalizador de níquel, de tal forma que la reacción de reformado, la reacción shift y la separación del CO₂ ocurren en una sola etapa. Al eliminar el CO₂ de la fase gas, los límites del equilibrio de las reacciones de reformado y shift se desplazan, y es posible obtener un producto gaseoso con más de un 97 % de H₂ (en base seca) en una sola etapa.

Conjuntamente a las reacciones de reformado y shift anteriores, ocurre la de eliminación del CO₂ por reacción con el CaO:



Tal y como se comprueba si se combinan las tres reacciones, la energía liberada en la retención del CO₂ reduce drásticamente el aporte de energía externa en el reactor de reformado, consiguiéndose un reactor prácticamente adiabático. Además, al retener el CO₂ formado, los equilibrios de las diversas reacciones químicas implicadas se desplazan hacia la formación de productos y la temperatura necesaria va a ser menor que en el proceso tradicional de reformado (en torno a los 600-650°C). Al mismo tiempo, al llevar a cabo el reformado y la absorción del CO₂ en el mismo reactor, se reduce el número de etapas necesarias y no se necesitan catalizadores para la reacción shift.

La Figura 2.9 muestra una gráfica que compara el porcentaje de H₂ en fase gas en las etapas de reformado y shift en ausencia de un sorbente cálcico y cuando se introduce dicho sorbente en la misma

etapa, para una presión de 15 atm y un ratio S/C de 4. Se comprueba como en el reformado tradicional (Reforming and shift without CO₂ acceptor en la Figura 2.9), el porcentaje de H₂ en el gas aumenta con la temperatura, hasta alcanzar un máximo del 76 % (base seca) a 850°C. Sin embargo, en presencia de un sorbente cálcico, existen 2 comportamientos diferenciados en función de si se permite la formación de hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) o no. La línea inferior (with Ca(OH)₂ en la Figura 2.9) representa las condiciones de operación en las que tanto el CaCO₃ como el Ca(OH)₂ se forman, mientras que en la línea superior, el hidróxido no se forma. Tal y como puede verse, a partir de 600-630°C, ambas líneas convergen debido a que por encima de esa temperatura el Ca(OH)₂ se descompone. Este hecho es muy importante a la hora de seleccionar la temperatura adecuada del reformado, puesto que la formación de Ca(OH)₂ va a suponer un consumo de vapor de agua y perjudica a la formación de H₂. El máximo de H₂ se encuentra en torno a un 97 % (base seca), que se alcanza a 650°C. No obstante, se comprueba que existe un rango de temperaturas por debajo de 750°C, para las cuales la pureza del H₂ es igual o superior al 95 % (base seca).

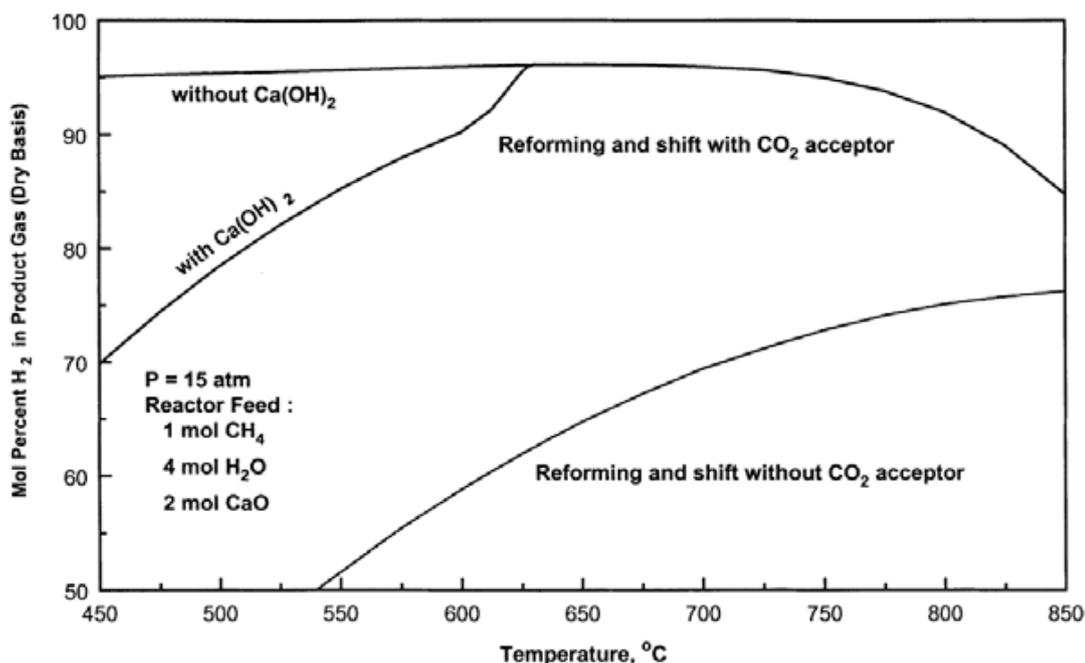


Gráfico 2.9 Fracción molar de H₂ en el equilibrio en función de la temperatura con y sin sorbente de CO₂

En un proceso comercial, el sorbente cálcico debe ser regenerado a la salida del reformado con el fin de que pueda emplearse a lo largo de múltiples ciclos de carbonatación-regeneración. Esta etapa de regeneración se lleva a cabo en un reactor adiabático en el cual se realiza un aporte de energía mediante la combustión de combustible adicional. Con el fin de que a la salida de la etapa de regeneración la

corriente esté lo más concentrada posible en CO₂, se plantea que dicho combustible adicional se queme con O₂. Esto obligaría a introducir una Unidad de Separación de Aire (ASU), cuyo consumo eléctrico se estima en 220 kWh/t O₂ producido. De forma que, una vez regenerado, el sorbente es recirculado de nuevo al reactor de reformado (ver Figura 2.10,)

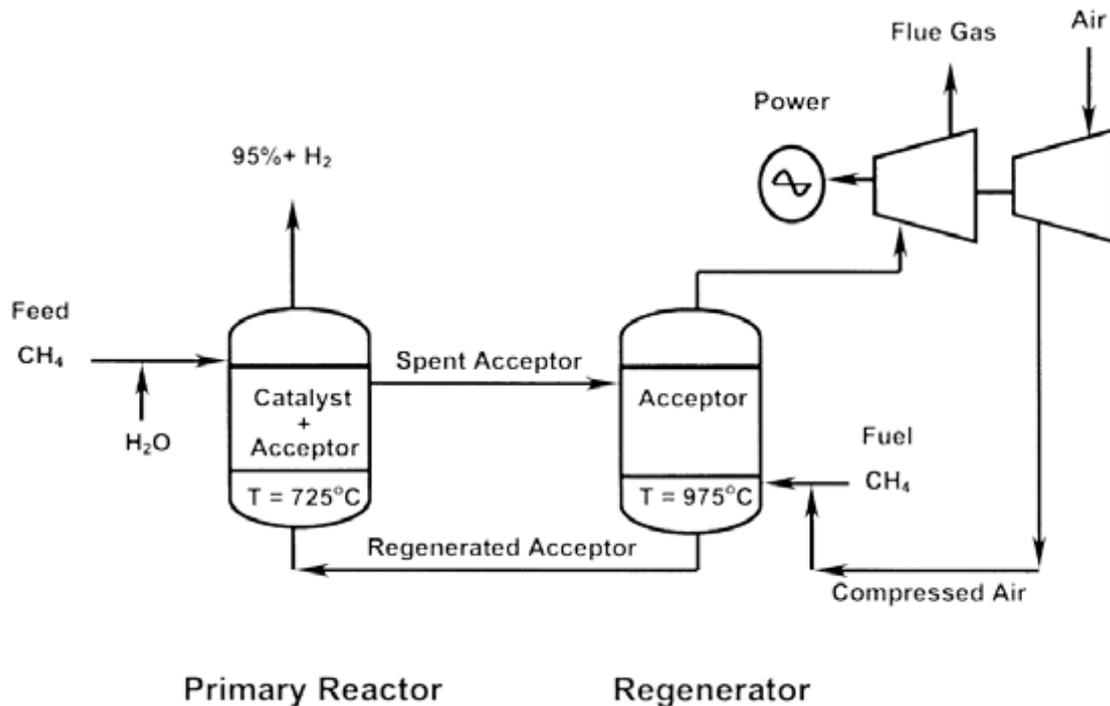
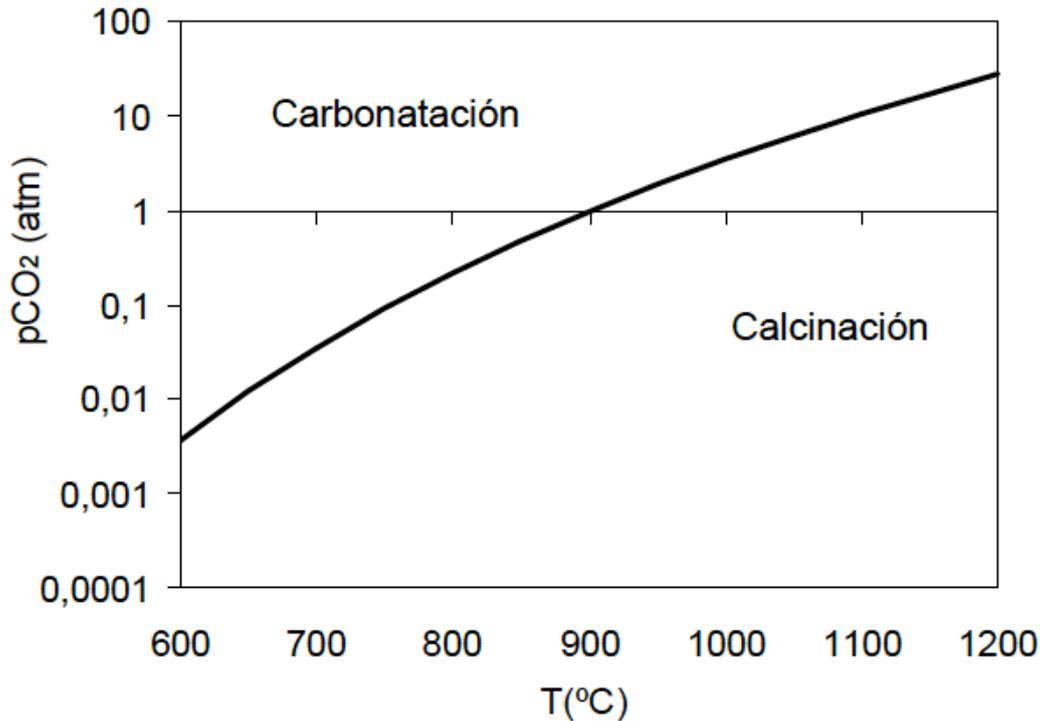


Gráfico 2.10 Representación esquemática del proceso de reformado con captura in situ de CO₂

Con el fin de tener una corriente de CO₂ lo más concentrada posible para su posterior compresión y almacenamiento, las condiciones necesarias en la etapa de regeneración son muy exigentes. Tal y como se puede ver en la Figura 2.10 , a presiones parciales de CO₂ de 1 atm se necesitan al menos 900°C en la calcinación del CaCO₃, mientras que a presiones de 15 atm la temperatura necesaria asciende a 1100°C.



Presión parcial de CO₂ en el equilibrio en función de la temperatura (1 atm)

La temperatura tan elevada en la etapa de regeneración es uno de los principales inconvenientes con los que cuenta este proceso, puesto que el sorbente sinteriza y pierde actividad con los ciclos. No obstante, y a pesar de la energía adicional necesaria para la regeneración del sorbente, estudios han demostrado que al integrar la etapa de eliminación del CO₂ en el reactor de reformado, se tienen ahorros de hasta un 20-25 % de energía con respecto del proceso tradicional de reformado.

Se ha demostrado recientemente que, en el proceso de reformado con captura in situ de CO₂, la pureza de H₂ en la corriente que abandona el reformador así como la cantidad de vapor necesaria depende fuertemente del sorbente que se introduzca en el reformador. Entre las propiedades deseables que debe cumplir el sorbente destacan su gran capacidad de reacción con el CO₂ y una cinética apropiada, así como una alta estabilidad con los ciclos. En función de si la regeneración del sorbente se realiza como efecto a un cambio de temperatura o a un cambio de presión, el sorbente más adecuado a introducir es diferente. En procesos en los que la regeneración se realiza aumentando la temperatura de los sólidos, los óxidos metálicos, como por ejemplo Li₂ZrO₃, Na₂ZrO₃ o CaO, resultan los más adecuados por su rápida cinética. Para procesos en los que la regeneración se realiza por cambio en la presión, se prefieren

materiales tipo hidrotalcita. La capacidad del CaO para reaccionar con el CO₂ incluso a bajas presiones parciales lo convierte en uno de los sorbentes más adecuados para este proceso, ya que permite trabajar con valores bajos del ratio S/C, lo que significa un bajo aporte de vapor al reformador y, como consecuencia, una mejor eficiencia térmica del proceso, así como menores tamaños del reformador. Sin embargo, el principal inconveniente del CaO es que se desactiva con los ciclos debido a las altas temperaturas a las que tiene lugar la etapa de regeneración. Sin embargo, estudios recientes llevados a cabo en el IFE (Institute for Energy Technology, Kjeller, Noruega), han demostrado que cuando el CaO va soportado sobre un material, como por ejemplo Al₂O₃ como en este proceso, mantiene su actividad química durante más de 200 ciclos sin existir apenas pérdida en la capacidad de captura, tal y como muestra la Figura 2.11.

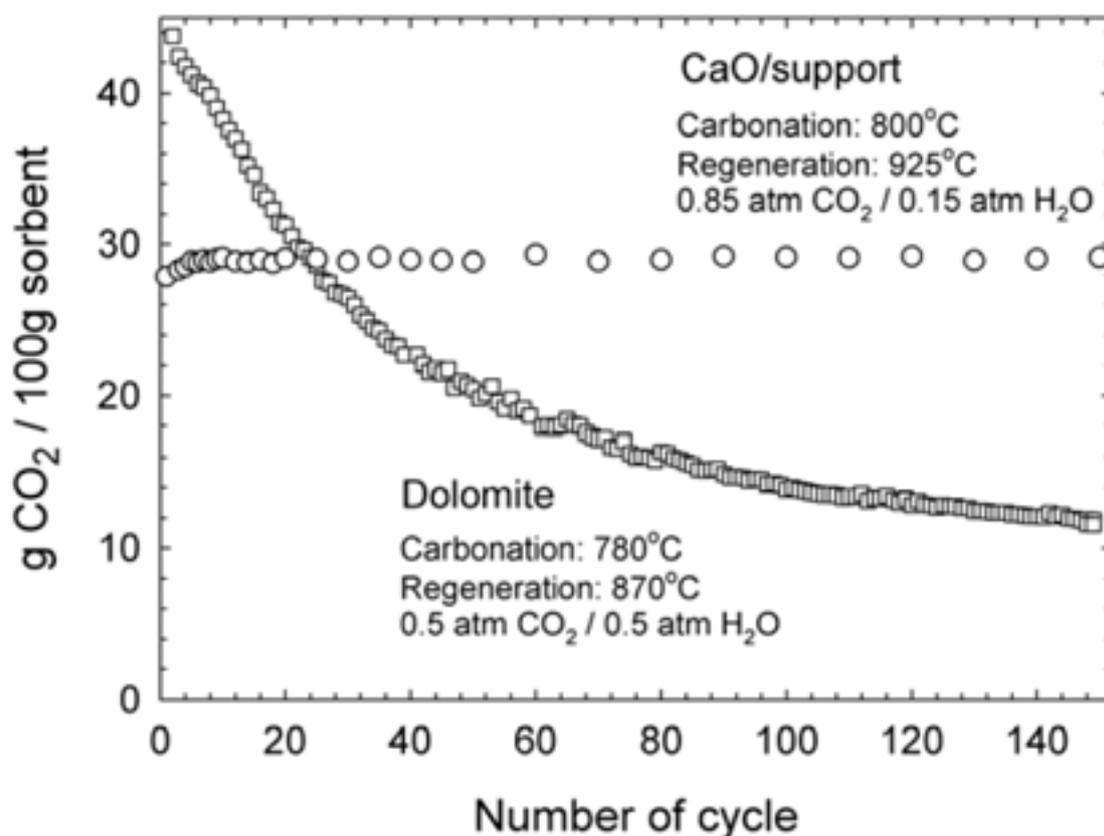


Grafico 2.11 Actividad del CaO soportado con los ciclos de carbonatación/calcinación

2.2.3.3 Comparación de los procesos de reformado convencional e "in situ"

Las ventajas principales de introducir un sorbente en el reformador para eliminar el CO₂ formado, y así desplazar las reacciones hacia la producción de H₂, son:

-La temperatura a la que trabaja el reformador está unos 200°C por debajo de la necesaria en el reformado catalítico de CH₄ tradicional. Esto permite trabajar con materiales más baratos en este reactor, no tan resistentes a las condiciones tan severas del reformado tradicional.

-Los reactores de ajuste o shift ya no son necesarios ya que se consiguen bajas concentraciones de CO en una sola etapa. Esto supone una simplificación del proceso, un menor número de equipos, y se prescinde de los catalizadores necesarios en estas etapas, con el consiguiente ahorro que esto supone.

-Para determinadas aplicaciones posteriores de la corriente de H₂, como por ejemplo su uso como combustible en turbinas de gas, las purzas obtenidas en el reformador son lo suficientemente elevadas como para poder prescindir de la unidad de purificación PSA. No obstante, en el caso de necesitar purzas de H₂ superiores a 99.9 %, se necesitaría una unidad PSA pero ésta sería de menor tamaño que las necesarias en el reformado catalítico convencional debido al menor contenido en impurezas de la alimentación. En cualquier caso, los costes de inversión se ven reducidos con respecto del reformado tradicional.

-La unidad de purificación PSA necesaria (sólo en el caso en el que se necesiten purzas de H₂ elevadas en aplicaciones posteriores) va a ser más pequeña puesto que la corriente enriquecida en H₂ que entra tiene un mayor contenido en H₂ que en el reformado catalítico.

-Se reduce e incluso se puede eliminar la deposición de carbono en el reactor de reformado.

-A pesar de la energía necesaria en la etapa de regeneración, se ha demostrado que la energía consumida por este proceso es 20-25 % inferior que la necesaria en el reformado catalítico. Hay que tener en cuenta que, mientras que en el reformado tradicional en torno al 50 % de la energía que se introduce en el proceso se usa en el reformador, cuando se introduce CaO en el reformador, éste es adiabático.

-El principal inconveniente que presenta este proceso de reformado con captura in situ de CO₂ es la sinterización y pérdida de actividad del sorbente con los ciclos debido a las altas temperaturas necesarias en la etapa de regeneración del sorbente. Se ha comprobado experimentalmente que determinados sorbentes naturales, como la dolomita, mantienen mejor su actividad con los ciclos. No obstante, mediante la reactivación del sorbente con vapor de agua o soportándolo sobre un material inerte, se puede mantener

gran parte de la actividad inicial. A pesar de ello, va a ser necesario añadir sorbente fresco al sistema, y realizar la correspondiente purga de sólidos, para mantener la actividad del sorbente que circula por el sistema y la pureza de producto deseada.

2.2.4 Análisis de eficiencia en pre-combustión

Uno de los elementos mas importantes al considerar para determinar la mejor opción entre las distintas técnicas de captación es la eficiencia. A continuación haremos un análisis estimatorio de la eficiencia energética para la captación en precombustión para una planta generadora de potencia, y se expondrán gráficos que reflejan el efecto de aplicar dicha tecnología.

Debido a la necesidad de convertir el combustible fósil en gas sintético, a la demanda de vapor/oxígeno para la conversión de combustible y reacciones de evaporación de agua, así como a los requerimientos de potencia en la producción de oxígeno y la compresión de CO₂, oxígeno y combustible la eficiencia de las plantas con captura en precombustión es baja.

$$\eta_{pre-captura} = \eta_{CCH_2} \cdot \eta_{conversión} - \frac{\sum Q_n \cdot \alpha_n}{E} + \frac{\sum Q_m \cdot \alpha_m}{E} - \frac{W_\alpha}{E}$$

$\eta_{pre-captura}$ = Rendimiento total de la planta.

η_{CCH_2} = Rendimiento del ciclo combinado despedido en gas rico en hidrógeno.

$\eta_{conversión}$ = Rendimiento de la conversión de combustible fósil en gas sintético.

Q_n = Calor requerido por procesos en cada una de las etapas.

Q_m = Calor aportado por procesos exotérmicos (enfriamiento de gas sintético)

α = Radio de incremento de reducción de potencia a incremento de la salida de calor.

$C_{compresión}$ = Requerimiento de potencia de la compresión del CO₂.

W_{misc} = Requerimientos alternativos de potencia como en la compresión del oxígeno/gas de combustible.

E = Caudal másico de combustible fósil.

2.3 Captura en oxi-combustión:

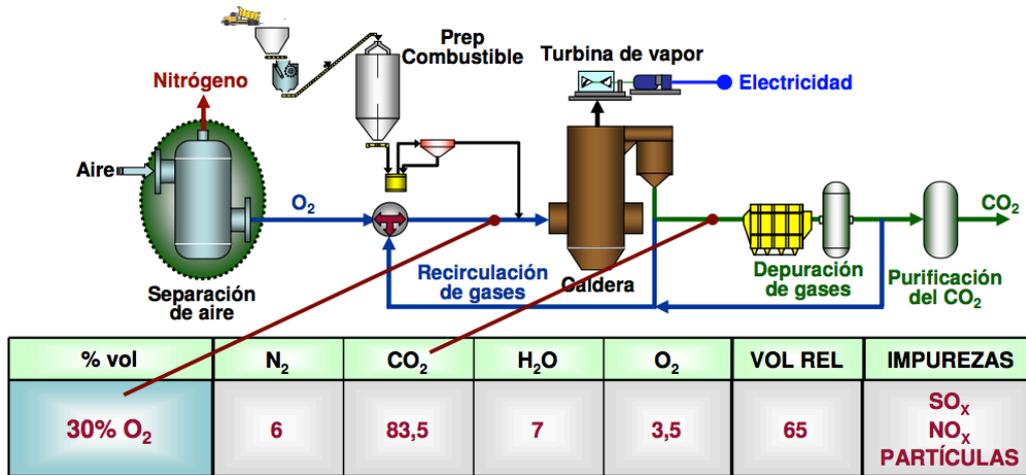
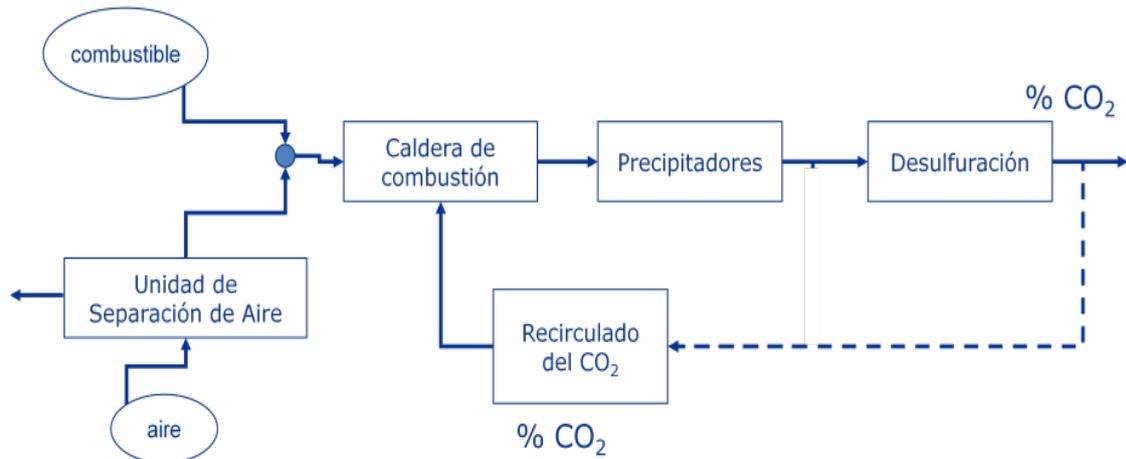


Gráfico 2.12 Esquema funcionamiento de captura en oxi-combustión
(Datos procedentes de la actividad I+D de la plataforma tecnológica española del CO₂)

Este proceso se realiza durante la combustión y tiene un largo recorrido como tecnología aplicada. Básicamente consiste en la utilización de oxígeno en lugar de aire para la combustión, de ahí que los gases de escape estén compuestos principalmente de H₂O y CO₂, que puede separarse fácilmente del vapor de agua mediante condensación. Para separar el nitrógeno presente en el aire del O₂, se utiliza un separador de aire de los cuales existen diferentes tecnologías, algunas muy usadas.

Se denomina de oxi-combustión porque tiene lugar durante el mismo proceso de combustión, y permite obtener un gas con más de un 90% de CO₂ que permitirá su almacenamiento directo.

Combustión en oxígeno (oxi-combustión)



Esquema 2.13 Esquema funcionamiento del sistema de oxicombustión

Aunque inicialmente este proceso se desarrolló utilizando fuel como combustible, también sería de aplicación para el carbón lo que exigiría un esfuerzo adicional en evitar la entrada de aire en los sistema de alimentación al mismo tiempo que exigiría la implantación de un sistema de eliminación de óxidos de azufre. En todo caso se trata de una tecnología no madura que necesita resolver problemas importantes en el diseño de quemadores y turbinas para oxígeno, inquemados, temperaturas, materiales, etc.

Otro proceso para combustibles gaseosos que también se está desarrollado es el conocido como el de los transportadores metálicos de oxígeno. Como su nombre indica, se trata de usar un metal que en forma de óxido transfiera el oxígeno desde el carburante hasta el combustible. En el reactor de aire se produce la oxidación del metal base (hierro, níquel, cobalto) mientras que en el reactor de combustible se produce la reducción del óxido metálico que aporta el oxígeno necesario para la oxidación del combustible obteniendo CO₂ y agua. La posterior condensación del agua permite obtener el CO₂ con muy alta pureza. Esta tecnología no la contemplaremos por no ser aún viable.

La separación del aire es un proceso fundamental para la aplicación de esta tecnología. Se realiza tres pasos fundamentales:

-Purificación

El aire se puede depurar, separando las impurezas a la temperatura señaladas en la tabla anterior, solidificándose en forma

de: hielo, vapor de agua, dióxido de carbono, vapor de agua e hidrocarburos. El más peligroso es el acetileno que al depositarse en los repartidores puede causar explosiones.

-Refrigeración

El aire primero se somete a un enfriamiento moderado a una temperatura de -100°C y luego a un enfriamiento profundo a temperatura más bajas hasta alcanzar la temperatura crítica para su licuación.

-Rectificación

Una vez obtenido el aire líquido se procede a la destilación fraccionada para producir la separación de sus componentes.

Los componentes más importantes en la separación del aire son el oxígeno y el nitrógeno por ser los de mayor proporción con un 78,09% y 20,95%, respectivamente, pero en la práctica el Argón con un 0,93% no puede ser ignorado porque hoy en día las plantas han sido modificadas permitiendo recuperar este gas raro por toneladas.

Los demás gases raros constituyentes del aire son Helio, Kriptón y Xenón, están presentes en pequeñas cantidades que tienen puntos de ebullición bastantes lejanos al Oxígeno y Nitrógeno, por lo tanto, no ocasionan complicaciones importantes.

2.4 Captura en Post-combustión

2.4.1 Introducción

Se trata de la familia de tecnologías más maduras, recogida de la experiencia de separación desarrollada en procesos industriales muy conocidos de obtención de: gases, acero, amoniaco, etc. También en la industria del petróleo es un proceso habitual para purificación del gas o petróleo.

Un sistema totalmente implantado a nivel industrial es el de la absorción química mediante aminas (monoetanoamina MEA o similares). Los radicales libres de la amina hacen que el CO₂ se

combine con ella dando un compuesto que necesita muy poca energía para descomponerse y regenerar la amina.

Los principales inconvenientes del uso de este procedimiento en las centrales de generación de energía son tres:

- Uso de oxígeno por encima del estequiométrico lo que hace que este reaccione con la amina produciendo efectos corrosivos importantes.
- Reacción de las aminas con los óxidos de nitrógeno y azufre productos de la combustión, dando lugar a sales que aumentan la pérdida de absorbente.
- Salida de humos a altas temperaturas que producen la degradación de la amina y reduce su rendimiento.

Los dos últimos puntos se pueden aminorar situando la absorción por aminas después del proceso catalítico de reducción de óxidos de nitrógeno (necesita 350 °C) y la desulfuración de gases con lo que la temperatura baja en torno a los 50 °C. El problema de corrosión se solventa utilizando concentraciones bajas de la disolución de amina (20-30%) y mediante el uso de inhibidores.

Como tecnologías menos desarrolladas pero que representan líneas emergentes que habrá que considerar en un futuro próximo se encuentran los sólidos regenerables y las membranas.

La primera de ellas se basa en el proceso de fisisorción que se puede producir al pasar una corriente de mezcla de gases a través de un sólido poroso con una gran superficie específica como puede ser el carbón activo con más de 1000 m² de superficie por gramo. Una vez producida la adsorción del CO₂, el sólido se puede regenerar mediante variaciones de presión y/o temperatura. Los principales problemas que presenta este sistema son la baja capacidad de adsorción de estos sólidos lo que exigiría grandes instalaciones y, sobre todo, la falta de capacidad selectiva del absorbente.

El uso de membranas semipermeables para la separación de CO₂ de otros gases con mayor tamaño de molécula puede representar un sistema sencillo y de bajo coste aunque la experiencia actual es muy limitada para el CO₂ aunque no es así para separación de otros gases como CO₂ e hidrógeno.

Otro proceso en vías de desarrollo es la criogenización o destilación del CO₂. Básicamente, el proceso consiste en el enfriamiento de gases hasta llegar a su licuación y posterior separación de estos. La experiencia está basada en la industria del nitrógeno. La principal ventaja de este sistema consiste en la obtención de CO₂ en estado líquido lo que facilitaría su posterior transporte y almacenamiento. Por el contrario, el gran consumo energético sería su principal inconveniente.

2.4.1.1 Alternativas

Hay muchas posibilidades para separar un componente de una mezcla gaseosa, como son la absorción física o química, la adsorción o procesos de difusión a través de membranas.

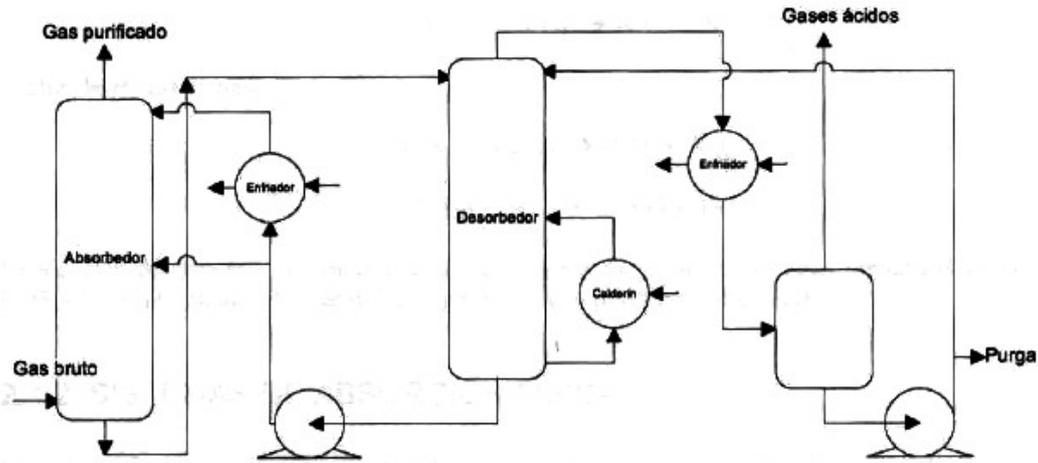
Caudal, composición, temperatura y presión de la mezcla así como selectividad y rendimiento respecto al componente a separar son los criterios básicos para decidir que tecnología emplear en nuestro caso, captación de CO₂, es muy importante su presión parcial y la proporción de otros compuestos de naturaleza similar.

2.4.1.1.1 Absorción

El CO₂ se puede captar por la absorción a contracorriente en un líquido que discurre por una columna de platos o relleno. La disolución se regenerará por desorción ("stripping") en otra columna que opera a vacío o con una corriente ascendente de gas o vapor. Estos procesos pueden ser divididos en absorción física o química.

Absorción química

Utilizan un reactivo alcalino que reacciona químicamente con los gases ácidos. El diagrama de flujos puede ser muy simple. Consiste en un absorbedor, un desorbedor, una bomba de recirculación, un calderín y un condensador como se muestra en el siguiente esquema.



Proceso típico de absorción química de gases ácidos [Meyers, 1984].

Fig. 2.14 Esquema de proceso de absorción química

La corriente gaseosa puede introducirse desde el exterior o generando una ebullición del líquido en el fondo de la columna.

La mayoría de los procesos químicos emplean el carbonato potásico o una alcanolamina. La monoetanolamina (MEA) y la dietanolamina (DEA) formarán soluciones alcalinas más fuertes que el carbonato de potasio, por lo que reducen en mayor grado el contenido de los gases ácidos. La capacidad de absorción es también mayor para las alcanolaminas.

En el caso del carbonato potásico para mejorar la transferencia de masa en la absorción e inhibir la corrosión, se añaden activadores e inhibidores. Estos sistemas son conocidos como "activated hot potassium carbonate" (AHPC). La licencia más extendida es la del proceso Benfield de UOP y "Catacarb Process" de Eickmeyer&Associates. Estos procesos están diseñados para la captación de CO₂ en grandes cantidades, de corrientes a alta presión, produciéndose un CO₂ de alta pureza.

Las curvas de equilibrio para la presión parcial de CO₂ frente la carga de CO₂ para varios activadores muestran que la capacidad de carga máxima para las soluciones utilizadas en estos procesos requieren una presión parcial de CO₂ de la corriente a tratar de unos 700 kPa.

Los procesos de Benfield y Catacarb ofrecen una necesidad mínima de presión parcial de CO₂ de 210 a 345 kPag (1449 a 2380 kPa) y el Benfield es propuesto para el tratamiento de gases de combustión aunque todos los datos muestran que la presión parcial óptima de trabajo será 700kPag (4830 kPa).

No obstante, la mejor capacidad de absorción de la amina está mezclada por que se necesita más energía térmica para regenerar la solución de MEA o DEA debido a su mayor afinidad por los ácidos. También ocurre que las alcanolaminas pueden dar lugar a reacciones químicas no deseadas, formándose productos que degradan la solución e incrementan la corrosión.

Un aspecto importante de la absorción química y que se comentará más adelante es el hecho de que se vea afectada favorablemente por una presión parcial baja de los gases ácidos a tratar en contra de lo que pasará con la absorción física que se trata a continuación.

Algunos de los procesos de absorción química más conocidos se muestran en la tabla 2.4.2.

PROCESO	ABSORBENTE(en solución acuosa)
Con Aminas	
Adip (Shell Dev. Co.)	Diisopropanolamina
Amine Guard (Union Carbide)	MEA+inhibidores de corrosión
DEA	Dietanolamina
Econamine(Fluor Corp)	Diglicolamina
Con Carbonatos	
Benfield(Union Carbide)	K ₂ CO ₃ +aditivos
Catacarb(Eickmeyer&Ass)	K ₂ CO ₃ +aditivos
Gianmarco-Vetrocoke(Gianmarco..)	K ₂ CO ₃ +aditivos

Fig. 2.14. Procesos típicos de absorción química y absorbentes en solución acuosa

Absorción física

En estos procesos no hay reacción química entre los gases y la disolución. La absorción depende únicamente de la solubilidad del gas, y por lo tanto de la presión parcial del mismo.

A baja presión parcial, la capacidad de absorción de los absorbentes físicos es considerablemente inferior a la de los químicos, pero la cosa cambia cuando la presión parcial es suficientemente alta. Por lo tanto la absorción física se suele emplear en procesos a alta presión. También hay que tener en cuenta que la temperatura influye en la solubilidad de los gases en los líquidos, siendo mayor a menor temperatura.

Otra ventaja de la absorción física es su habilidad para eliminar trazas de otros compuestos no deseados, tales como hidrocarburos de alto peso molecular y compuestos orgánicos sulfurados, sin la formación de productos de reacción no deseados.

La desventaja es que el proceso de absorción física puede complicarse debido a la presencia de absorción selectiva en etapas, desorción en varias etapas, los recirculaciones, etc.

Desde el punto de vista económico las bajas temperaturas de operación y la resistencia a la corrosión hacen que el material de construcción de la planta pueda ser el acero al carbono.

Dado que no existen reacciones químicas entre el solvente y el soluto, se necesita un menor consumo de energía para desorber los gases ácidos.

2.4.1.1.2 Adsorción

No es un método adecuado para separar grandes cantidades por lo que no se considerará como forma primaria de captación. Su campo de aplicación típico es la separación de componentes minoritarios con miras a la purificación de la corriente principal. Puede servir para purificar el CO₂ una vez obtenido de modo que cumple con las especificaciones indicadas de cualquier uso posterior.

2.4.1.1.2 Membranas

La utilización de membranas se ve afectada por el alto coste de compresión necesario para obtener una alta presión en la alimentación del proceso. Por ejemplo un sistema de separación por membranas que ofrece UOP opera a unos 30bares (3000kPa). También influye negativamente la presencia de contaminantes como SO_x, NO_x o HCl.

Actualmente no existen aplicaciones comerciales para la recuperación del CO₂ de los gases de combustión, aunque el proceso ha sido utilizado en muchos proyectos de EOR (mejora de la recuperación del petróleo) para reciclar el CO₂ del gas asociado.

En la práctica, la mayoría de las aplicaciones de membranas se dan en pequeñas plantas sobre plataformas móviles donde el CO₂ con cierta impureza es aceptable para aplicaciones que pueden obtener ventajas de su tamaño compacto y su bajo peso. También existen plantas que utilizan sistemas híbridos: Membrana-Aminas y Membrana-separación criogénica que también tendrían interés por su tamaño compacto y su bajo peso.

2.4.1.2 Comparación de los métodos

A continuación se muestra una tabla resumen de la figura 2.4.3 donde se comparan los métodos según la cantidad de gas que se puede tratar y la presión parcial de CO₂ requerida.

Tipo de proceso	Cantidad de gas a tratar	Presión parcial
Absorción en solución alcalina	Alta	Baja
Absorción física	Alta	Alta
Membranas	Baja	Alta
Adsorción	Baja	Baja

Fig 2.15. Comparativa respecto cantidad y presión parcial de CO₂ del gas

Observando los métodos comentados podemos observar que todos menos la absorción química necesitan para un buen desarrollo

de la operación, unas presiones parciales altas de los gases ácidos a tratar.

Por otro lado teniendo en cuenta que los gases de escape que provienen de la mayoría de los procesos de combustión están a baja presión (normalmente cerca de la atmosférica), hace que nos centremos en la absorción química como solución a nuestro objetivo.

Como ya se ha comentado en el apartado que habla acerca de la absorción química, las soluciones de alcanolaminas son las más reactivas por su fuerte carácter alcalino y su capacidad de carga de gases ácidos será mayor que en las soluciones de carbonato potásico (alternativa más cercana también evaluada). Por este motivo, en posteriores capítulos se hará un estudio amplio de las soluciones de alcanolaminas como solvente para la captación de CO₂.

2.4.2 Alcanolaminas para la captación de CO₂

En esta sección se va a hacer una evaluación de la utilización de las alcanolaminas como solución para la absorción del CO₂. Las aminas que han despertado un mayor interés para la purificación de gases son:

- Monoetanolamina (MEA)
- Dietanolamina (DEA)
- Metildietanolamina (MDEA)

Es habitual la adición de aditivos a las soluciones de alcanolaminas formándose así fórmulas propias para cada distribuidor. Los principales ofertantes son: Dow Chemical (GAS/SPEC), UOP, Union carbide, Huntsman Corporation, Texaco, TEXTREAT y BASF (activated MDEA).

2.4.2.1 Química básica

En la figura se muestran las estructuras de las alcanolaminas más comúnmente utilizadas.

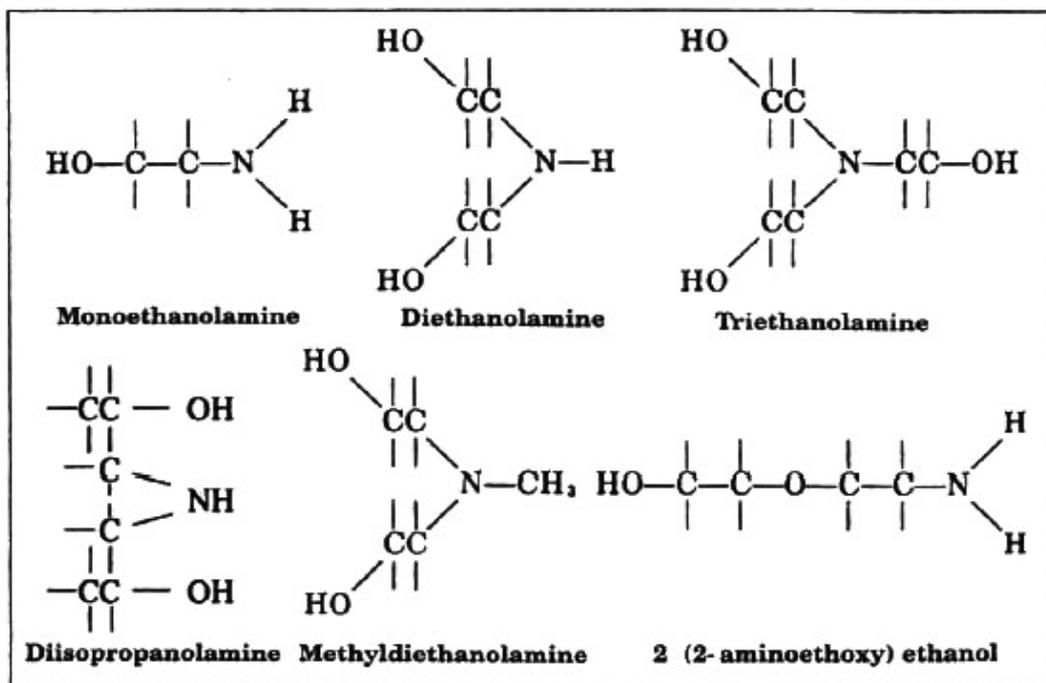


Fig. 2.16. Estructuras de las alcanoaminas típicas

Cada una de ellas al menos tiene un grupo hidroxilo y otro amina. En general se puede considerar que el grupo hidroxilo sirve para reducir la presión de vapor e incrementar la solubilidad en agua, mientras que el grupo amina da la alcalinidad necesaria a la solución para causar la absorción del gas ácido.

Las aminas que tienen dos átomos de hidrógeno enlazados directamente a un átomo de nitrógeno como la MEA y la 2-(2-aminoethoxy) etanol (DGA), se denominan aminas primarias y son generalmente las más alcalinas.

Dietanolamina (DEA) y Diisopropanolamina (DIPA) tienen un átomo de hidrógeno directamente enlazado al nitrógeno y son denominadas aminas secundarias.

La trietanol amina (TEA) y Metildietanolamina (MDEA) tienen la molécula de nitrógeno completamente substituida sin ningún átomo de hidrógeno enlazado a éste y son denominadas aminas terciarias.

Las principales reacciones que ocurren cuando la solución de una amina primaria se utiliza para la absorción de CO₂ son:

Ionización del agua



Hidrólisis e ionización del CO₂ disuelto



Protonización de la alcanolamina



Formación del carboanión



Otras reacciones adicionales pueden ocurrir produciéndose otras especies que son importantes para el proceso básico de la absorción y desorción. Un ejemplo de éstas sería la disociación del bicarbonato para producir iones carbonato y la reacción del CO₂ con algunas aminas para producir compuestos no regenerables.

Aunque las reacciones anteriores Re.3 y Re.4 son específicas para aminas primarias, como la MEA, pueden ser aplicables a aminas secundarias como DEA. Las aminas terciarias pueden realizar todas las reacciones aquí expresadas menos la Re.4 donde la alcanolamina reacciona directamente con el CO₂.

Las concentraciones de equilibrio del CO₂ molecular son proporcionales a la presión parcial en la fase gas (según la ley de Henry). Por ejemplo la reacción Re.2 es conducida a la derecha por el incremento de la presión parcial del gas ácido.

Las reacciones de equilibrio son sensibles a la temperatura aumentando la presión de vapor del gas ácido a medida que aumenta la temperatura. Todas estas sustancias se caracterizan por liberar el gas ácido absorbido por la solución de amina al aplicar calor lo que permite la regeneración.

Si la reacción Re.4 es la predominante como en el caso de las aminas primarias, el ión carbonato enlaza con el ión alcanoamonio por la reacción Re.3 y la capacidad de la solución se limita a 0,5 moles de CO₂ por mol de amina, teniendo el gas a tratar una alta presión parcial. La razón de esta limitación es la alta estabilidad del ión carbonato y su bajo ratio de hidrólisis a bicarbonato.

Las aminas con impedimento estérico se definen estructuralmente como una amina primaria donde el grupo amino se enlaza a un átomo de carbono terciario o una amina secundaria donde el grupo amino se enlaza a un átomo de carbono secundario o terciario. Este tipo de sustancias se caracteriza por ser muy adecuado para la captación del CO₂ por su alta selectividad, su gran capacidad para cargar gas ácido y su alta pureza en productos, pero su utilización se ve limitada por el factor económico ya que su tecnología es aun muy cara para su aplicación industrial.

2.4.2.2 Selección de la solución de proceso

La selección de la solución de proceso está determinada por las condiciones de presión y temperatura en las que el gas está siendo tratado, composición del gas y nivel de recuperación al que se quiere llegar.

Aunque no existe una solución ideal para unas condiciones de operación concretas existen amplios estudios para llegar a utilizar una solución de alcanolaminas que se adecue bastante bien a nuestras condiciones.

A continuación se muestra un resumen de propiedades físicas y coste aproximado de las principales alcanolaminas utilizadas.

Physical Properties of Alkanolamines						
Property	MEA*	DEA*	TEA*	MDEA*	DIPA*	DGA**
Mol. weight	61.09	105.14	149.19	119.17	133.19	105.14
Specific gravity, 20/20°C	1.0179	1.0919 (30/20°C)	1.1258	1.0418	0.9890 (45/20°C)	1.0550
Boiling point, °C						
760 mmHg	171	decomp.	360	247.2	248.7	221
50 mmHg	100	187	244	164	167	—
10 mmHg	69	150	208	128	133	—
Vapor pressure, mmHg at 20°C	0.36	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Freezing point, °C	10.5	28.0	21.2	-21.0	42	-9.5
Solubility in water, % by weight at 20°C	Complete	96.4	Complete	Complete	87	Complete
Absolute viscosity, cps at 20°C	24.1	380(30°C)	1,013	101	198(45°C)	26(24°C)
Heat of vaporization, Btu/lb at 1 atm	355	288(23 mm) (168.5°C)	230	223	184.5	219.1
Approximate cost, \$/lb***	0.59	0.60	0.61	1.40	—	0.93
<i>Notes:</i> *Data of Union Carbide Chemicals Company (1957) except for pricing. **Data of Jefferson Chemical Company, Inc. (1969) except for pricing. ***Kenney (1995). Prices are for bulk sales. Add \$0.10 per pound for drum sales.						

Fig. 2.17. Propiedades y precios de aminas típicas

Monoetanolamina (MEA)

Las soluciones acuosas de monoetanolamina, las cuales han sido utilizadas durante mucho tiempo en la eliminación del CO₂ y H₂S del gas natural, han sido reemplazadas por otros sistemas más eficientes; particularmente para el tratamiento de gas natural a alta presión. No obstante, la monoetanolamina es aún el solvente preferido para el tratamiento de gases que contienen una baja concentración de CO₂. Este es especialmente óptimo cuando el gas se trata en condiciones de baja presión y se requiere una alta captura de CO₂. Otras ventajas de su aplicación son su alta alcalinidad y su facilidad de descarga que hace que pueda ser regenerado fácilmente.

Esta solución se caracteriza por la formación de productos irreversibles al reaccionar con COS y CS₂ habiendo de esta manera pérdidas de MEA importantes que imponen un límite al contenido de estos contaminantes.

También es apreciable un mayor índice de corrosión que en la mayoría de las otras aminas, especialmente si la solución excede del 20% en peso y está altamente cargada de gas ácido. Este hecho limita la carga de la MEA con el gas ácido en el caso en que exista una presión parcial alta de gas ácido. Este hecho se contrarresta con el uso de inhibidores de la corrosión. En general estos inhibidores son

efectivos para la captura del CO₂, permitiendo que se puedan utilizar soluciones de MEA de hasta un 30% en peso.

Otra desventaja de la MEA es el alto calor de reacción con el CO₂ (sobre un 30% más que las soluciones de DEA). Esto hace que se necesite mayor energía para la regeneración en los sistemas de MEA y seguido por otro lado su relativa alta presión de vapor causa pérdidas por vaporización; aunque este problema puede ser fácilmente subsanado con un tratamiento de lavado sobre el gas tratado.

Dietanolamina (DEA)

Las soluciones acuosas de dietanolamina (DEA) han sido también utilizadas para el tratamiento de gases de refinerías que contengan una cantidad apreciable de COS y CS₂.

La baja presión de vapor de la dietanolamina la hace adecuada para la operación a baja presión ya que sus pérdidas por vaporización son mínimas. Esta solución necesitará que se aplique vacío en la destilación para la regeneración cuando la solución está contaminada, lo que da lugar a numerosas reacciones irreversibles con el CO₂ formando productos de degradación corrosivos. Por este motivo la DEA no sería adecuada para el tratamiento del CO₂ como gas ácido sin el uso de inhibidores.

Mezclas de MEA-GLICOL

Las mezclas de monoetanolamina con di- o trietilenglicol han sido utilizadas intensamente para la eliminación de gases ácidos y deshidratación del gas natural.

Este proceso conocido comúnmente como proceso de glicolamina tiene su principal ventaja en el hecho de la purificación y deshidratación simultáneas además del bajo consumo de vapor comparándolo con algún método que utiliza soluciones simples por separado.

Un hecho a puntualizar es que para que esta disolución sea efectiva como deshidratante es que el contenido en agua de la disolución ha de mantenerse por debajo del 5%, requiriéndose altas temperatura en la regeneración. Estas altas temperaturas conllevan que se den problemas de corrosión en los intercambiadores, en el "reboiler" y dependiendo de las condiciones en el propio "stripper".

Otro hecho destacable de este método son las altas pérdidas por evaporación de la solución. Además de la baja presión del glicol, una solución de amina-glicol contaminada no puede ser regenerada por simple destilación como un sistema acuoso.

Diglicolamina

El uso de soluciones acuosas de Diglicolamina, 2-(2-aminoetoxi) etanol, fue comercializado conjuntamente por Fluor Corporation (ahora Fluor Daniel), El Paso GAS NATURAL y Jefferson Chemical Company Inc..

El proceso que utiliza este solvente es denominado 'Fluor Econamine'. Este solvente es en muchos aspectos muy similar a la MEA excepto en que su baja presión de vapor permite su uso en concentraciones mayores, típicamente entre el 40% y el 60%; por lo tanto necesitan un menor ratio de circulación y un menor consumo de vapor al compararlo con la MEA. En la tabla se puede observar como se comparan datos de operación de 2 instalaciones comerciales que utilizan soluciones de glicolmonoetanolamina y diglicolamina que tratan gas natural que contiene el 2% y el 5% de gas ácido a presión de 850 psig.

Comparison of Typical Operating Data of MEA-DEG and DGA Systems		
	MEA-DEG	DGA
Gas volume, MMscfd	121.2	121.3
Solution rate, gpm	714	556
Reboiler steam, lb/hr	50,700	40,100
Solution loading, scf acid gas/gal	4.0	5.5
H ₂ S in treated gas, grain/100 scf	0.25	0.25
CO ₂ in treated gas, Mol%	0.01	0.01

Source: Holder (1966)

Fig. 2.18. Comparativa de aminas MEA-DEG

En la comparación de este proceso con sistemas que utilizan soluciones de MEA se nota una reducción en el capital y en el coste de operación a parte de mejorarse la operación con relativa baja presión.

Disopropanolamina

La Diisopropanolamina (DIPA) fue utilizada en los procesos de ADIP y SULFINOL, ambos bajo la licencia de SHELL. En el proceso de sulfinol, el solvente DIPA es utilizado junto con un solvente orgánico.

Este solvente ha sido ampliamente aceptado en Europa para el tratamiento de gases y líquidos de refinerías limpiándolos de H₂S y CO₂. Se caracteriza por tener bajos requerimientos de vapor para la regeneración de la solución y no ser corrosivo.

Gradualmente se ha ido reemplazando el uso de DIPA por MDEA.

Metildietanolamina

Este solvente se caracteriza por utilizarse para la absorción selectiva de H₂S en presencia de CO₂, especialmente en el caso de que el ratio de CO₂ sobre H₂S sea muy alto. Las aminas terciarias pueden absorber el H₂S con una gran selectividad bajo condiciones de operación adecuadas y suponiendo tiempos de contacto bajos. Ha adquirido un interés importante en la purificación de gases que no provienen de hidrocarburos, como son los resultantes de la gasificación del carbón. Principalmente, son procesos de Fluor Daniel.

Aminas con impedimento estérico (Sterically Hindered Amines)

Aunque las aminas con impedimento estérico no son necesariamente alcanolaminas sus características como purificadores de gas son bastante parecidas a las de las alcanolaminas para ser incluidas en este capítulo.

Una familia de solventes basados en aminas impedidas están bajo la licencia de Exxon bajo el nombre genérico de Flexsorb Solvents.

Las "hindered" aminas se utilizan como promotores en los sistemas de carbonato potásico caliente, como componente en sistemas que combinan componentes orgánicos/aminas y es el principal agente para soluciones acuosas encargadas de la absorción selectiva de H₂S en la presencia de CO₂. Cada sistema utilizará una amina con una configuración molecular específica.

2.4.2.3 Concentraciones de aminas en solución

La elección de la concentración de amina puede ser bastante arbitraria y normalmente se hace a partir de la experiencia en operación.

Típicamente el rango de concentración de la MEA varía del 12% en peso a un máximo del 32% en peso. Se ha de anotar que para utilizar una solución con una concentración mayor del 32% se han de añadir inhibidores de la corrosión a ésta y el gas a tratar ha de ser únicamente CO₂.

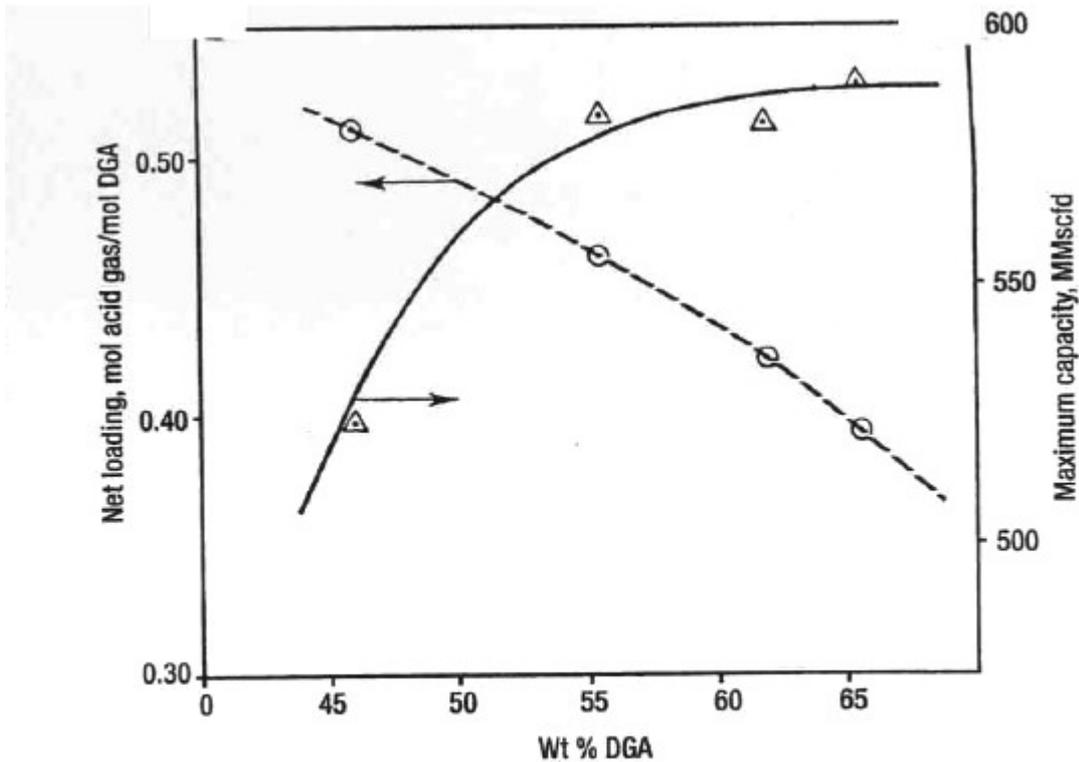
Las soluciones de DEA que se utilizan para el tratamiento de gases de refinería contienen el 20% y el 25% en peso. Estas concentraciones aumentan entre el 25 y el 30% en la purificación del gas natural.

Las soluciones de DGA normalmente contienen de un 40 a 60% en peso y las de MDEA oscilan en un rango de 35 a 55 % en peso.

Es importante destacar que aumentando la concentración de la amina generalmente se reduce el ratio de circulación de la solución de la planta y por lo tanto los costes de operación de ésta. Sin embargo el efecto no es tan grande como cabe esperar, la principal razón es que la presión de vapor del gas ácido es mayor sobre una solución más concentrada para ratios molares de gas ácido/amina equivalentes.

Por otra parte cuando se intenta absorber la misma cantidad de gas ácido con un volumen más pequeño de solución el calor de reacción hace aumentar la temperatura y en consecuencia aumenta la presión de vapor del gas ácido sobre la solución.

El efecto de aumentar la concentración de amina en una planta de operación específica que utiliza DGA al 15% para la captura de gas ácido se muestra en la figura 2.19.



Effect of DGA concentration on maximum plant capacity and net solution loading in a large commercial plant (Huval and van de Venne, 1981)

Fig. 2.19. Efecto de la concentración en la efectividad de absorción

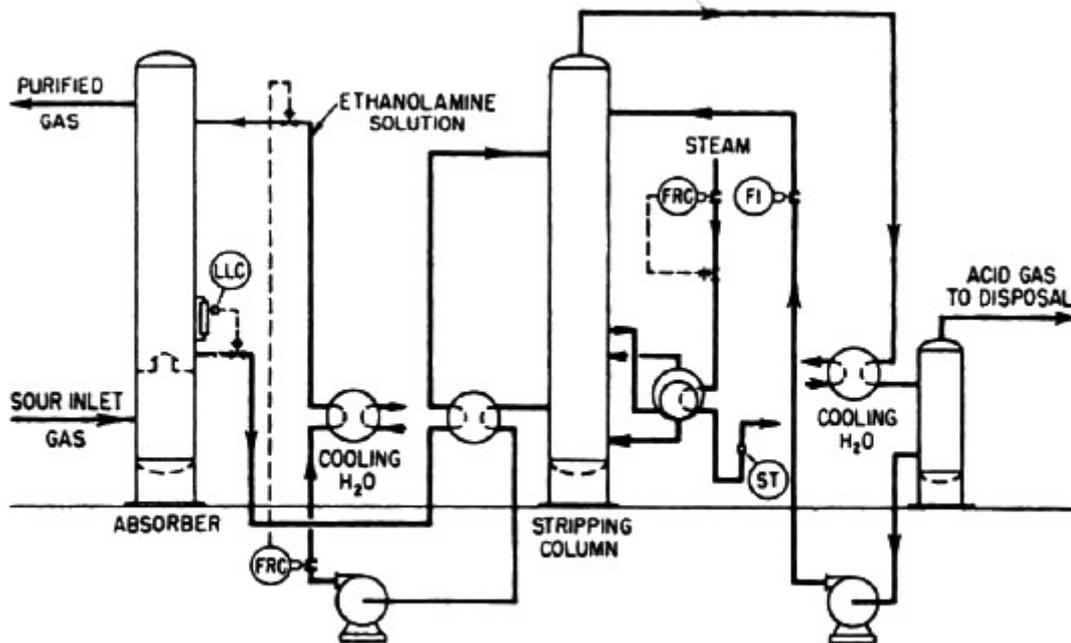
Se puede observar que la concentración óptima para este caso estaría alrededor del 50% ya que el efecto del aumento de la concentración se ve compensado por la pérdida de solubilidad del ácido.

2.4.2.4 Características del proceso

Esquema básico

El diagrama básico para todos los procesos de absorción con alcanolaminas se muestra en la figura 3.8. El gas a tratar pasa a través del absorbedor, donde se encuentra la solución a contracorriente. La solución rica que sale por colas del absorbedor es

calentada a través del intercambio de energía cedida por la solución pobre que sale por colas del "stripper", y es introducida como alimentación en algún punto de la parte superior del "stripper".



Basic flow scheme for alkanolamine acid-gas removal processes.

Fig. 2.20. Esquema básico de un proceso de absorción de aminas

La solución pobre después de un enfriamiento parcial en el intercambiador antes mencionado se hace pasar por otro que enfría mediante aire o agua y la solución pobre alimenta cabezas del absorbedor para así completar el ciclo.

El gas ácido que es eliminado de la solución en el stripper, se enfría condensando así la mayor parte del vapor de agua que arrastra. Esta agua condensada se devuelve al circuito para evitar que la solución de amina se vaya concentrando cada vez más. Generalmente toda esta agua o la mayor parte de ella se introduce al sistema por la parte superior del stripper, por encima de la alimentación de la solución rica, porque de esta manera se absorbe y se devuelve los vapores de amina que son arrastrados con la corriente de gas ácido.

Se han propuesto muchas modificaciones de este esquema básico para reducir el consumo de energía o el coste de los equipos. Una modificación mínima que aspira a reducir el coste de la columna de absorción es la utilización de múltiples puntos de alimentación de la solución pobre. La mayoría de la solución pobre se alimenta al absorbedor por el punto medio para eliminar así la mayor parte de gas ácido en la parte baja de la unidad. Sólo una pequeña parte de la corriente pobre se introduce por la parte superior para hacer un

limpiado final del gas, pudiéndose reducir de esta manera el diámetro del absorbedor.

Otra modificación que ha sido utilizada satisfactoriamente para aumentar la carga de gas ácido en la solución rica (y por lo tanto disminuir el ratio del caudal de solución) es la instalación de un enfriador para reducir la temperatura del absorbedor. La localización para este enfriador sería en la parte inferior, donde se libera la mayor parte del calor de reacción.

Lavado con agua para la recuperación de la amina

Una modificación simple en el diagrama de flujo que representa la figura anterior es la inclusión de un lavado con agua por la parte superior del absorbedor para evitar las pérdidas de amina con el gas tratado. Este sistema de lavado se utiliza principalmente en los sistemas de MEA especialmente cuando operan a baja presión, porque relativamente a alta presión de vapor de la MEA puede causar considerables pérdidas por evaporación.

Las otras aminas normalmente tienen la presión de vapor suficientemente baja para que no sea necesario en el proceso un lavado con agua. El agua utilizada para este propósito es la obtenida de la condensación de la corriente de gas ácido que sale por cabezas del "stripper". Además, este agua es necesario que vuelva al circuito en algún punto aunque se debe tener en cuenta que el agua obtenida de la condensación está saturada de gas ácido con lo que este gas ácido se volverá a introducir al sistema.

Si el volumen de gas a tratar es muy grande comparado con el agua de lavado no habrá consecuencias. A pesar de esto si los estudios indicasen que la cantidad de gas ácido que se reintroduce es excesiva, se podría utilizar un "stripper" para purificar el agua utilizada en el proceso.

El número de platos utilizados para un lavado con agua varía de 2 a 5 en las instalaciones comerciales. La experiencia indica que con unos 4 platos se puede recuperar un 80% de la amina vaporizada que acompaña al gas tratado.

División de las corrientes circulantes (SPLIT-STREAM CICLES)

Una modificación que ha sido propuesta para las soluciones acuosas de aminas con el fin de disminuir la demanda de vapor se muestra en la figura 2.21.

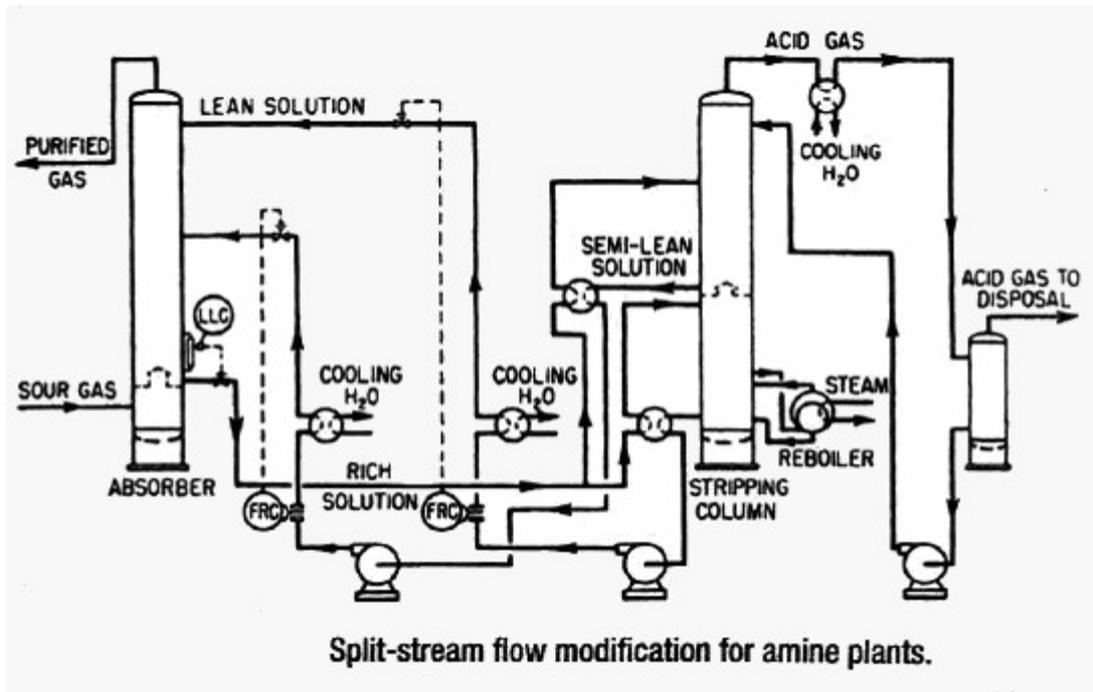


Fig. 2.21. Esquema modificado de un proceso de absorción de aminas

La solución rica de la parte inferior del absorbedor se divide en dos corrientes. Una de ellas alimenta la parte superior del "stripper" y otra el punto medio de éste. El flujo introducido por la parte superior fluye a contracorriente con los vapores que suben hasta un punto que está por encima de la segunda entrada donde, se retiran. El líquido retirado de la parte superior del "stripper" no está completamente regenerado y se recicla al absorbedor para absorber la mayor parte del gas ácido en la parte baja de la columna de absorción.

La parte de solución que es introducida cerca del punto medio del "stripper" fluye a través del "reboiler" y la amina libera la mayor parte de los gases ácidos capturados. Esta solución se devuelve a la parte superior del absorbedor donde reacciona con el gas ácido hasta alcanzarse unos niveles bajos deseados de concentración.

En este sistema la cantidad de vapor que sube a través del "stripper" es menor que en una planta convencional. No obstante, el ratio de líquido a vapor es menor en las dos secciones porque ninguna de ellas carga la corriente total de líquido.

Los inconvenientes de esta modificación del proceso es el incremento del coste inicial. El "stripper" tiene una altura superior y está compuesto de un sistema más complejo. Por otra parte la separación de las dos corrientes requiere dos sistemas de tuberías, dos bombas y más intercambiadores y enfriadores.

Una forma más sencilla de hacer una división de corriente sería dividir la solución pobre antes de introducirla en el absorbedor en dos corrientes diferentes. La corriente mayor en masa alimenta el punto medio del absorbedor mientras que la pequeña alimenta la parte superior de la columna. En el caso en que se trata una alta concentración de gas ácido este esquema es más económico que el básico porque el diámetro de la sección superior del absorbedor puede ser considerablemente más pequeño que la parte inferior.

Además, la solución pobre alimentada en la parte media del absorbedor no ha de ser enfriada a temperatura tan baja como el flujo de la parte superior de la columna, reduciéndose de esta manera la superficie de intercambio de calor.

2.4.2.5 Aspectos de diseño

En este apartado se quiere dar una visión general de los factores que se han de tener en cuenta para el diseño preliminar de una planta de captación de CO₂ con aminas. El diseño de una planta de aminas se centra alrededor del absorbedor y el sistema de "stripping" el cual debe proveer, adecuadamente regenerado, el solvente al absorbedor.

Después de seleccionarse el tipo de amina y las concentraciones, es necesario conocer el ratio de flujos necesario, el tipo de absorbedor y "stripper"; alturas y diámetros del absorbedor y "stripper", así como las necesidades térmicas para todos los equipos.

El método que se va a utilizar es la comparación de las condiciones de trabajo obtenidas de plantas similares, a partir de las cuales se pueden obtener relaciones extrapolables para la evaluación de otras plantas.

2.4.2.5.1 Comparación de columnas de platos frente columnas de relleno para columnas de absorción y "stripper"

Aunque los platos con campana de borboteo y el empaquetado con anillos Raschig son los sistemas de trabajo más comunes, las plantas modernas se diseñan para utilizar platos más efectivos, por ejemplo perforados o con válvulas, o un empaquetado con formas mejoradas por ejemplo "Pall rings".

La elección entre relleno o platos es un poco arbitraria ya que ambas elecciones pueden ser diseñadas para hacer un trabajo adecuado y rara vez el factor económico es decisivo.

Por otra parte las columnas de platos perforados son probablemente las más populares para absorbedores y "strippers" en grandes plantas convencionales de tratamiento de gases con aminas, mientras que las columnas de relleno son utilizadas para mejorar la capacidad o la eficiencia de aplicaciones especiales.

Las columnas de platos son particularmente aplicables para procesos de alta presión donde las especificaciones de pureza del gas tratado pueden ser conseguidas con unos 20 platos.

El relleno es a menudo específico para las columnas de captura de CO₂, en la que se desea un alto grado de captura de CO₂, ya que la baja eficiencia de los platos haría necesariamente torres muy altas. También en procesos donde puede existir problemas de espumación y elevada pérdida de carga se requerirá la utilización de columnas de relleno.

La tabla siguiente es una comparación de capacidades y eficiencias según la utilización de rellenos o platos. En la tabla a los platos de válvula de separación de 24" se les asigna el índice de capacidad y eficiencia de 100 y los otros tipos de formas internas de columna, se evalúan a partir de la referencia del 100.

Los datos muestran que la columna puede ser modificada hasta alcanzar un 132% de la capacidad original con la misma eficiencia convirtiendo de platos a con minianillos del n^o3 dispuestos al tresbolillo.

Alternativamente la eficiencia de la columna de platos puede ser aumentada con la misma capacidad poniendo minianillos de n^o 2 o n^o 2,5.

Por otra parte, aunque el relleno desordenado no muestre ninguna ventaja de capacidad ni eficiencia sobre los platos, sí que lo hará en lo que a pérdidas de carga se refiere.

Performance Comparison of Trays and Packing		
	Capacity Index	Efficiency Index
<i>Valve Trays</i>		
24-in. spacing	100 (1)	100 (1)
18-in. spacing	83	133
30-in. spacing	114	80
<i>Conventional Random Packing (Ballast Rings)</i>		
1.5-in.	83	123
2-in.	91	100
3.5-in.	121	88
<i>High-Performance Random Packing (Cascade Mini Rings)</i>		
#2	98	143
#2.5	109	120
#3	132	100
<i>Structured Packing (Gempak)</i>		
4A	88	385
3A	109	268
2A	125	188
1A	167	109
<i>Note:</i>		
1. Basis for comparison, valve trays at 24-in. spacing = 100.		
Source: Gangriwala (1987)		

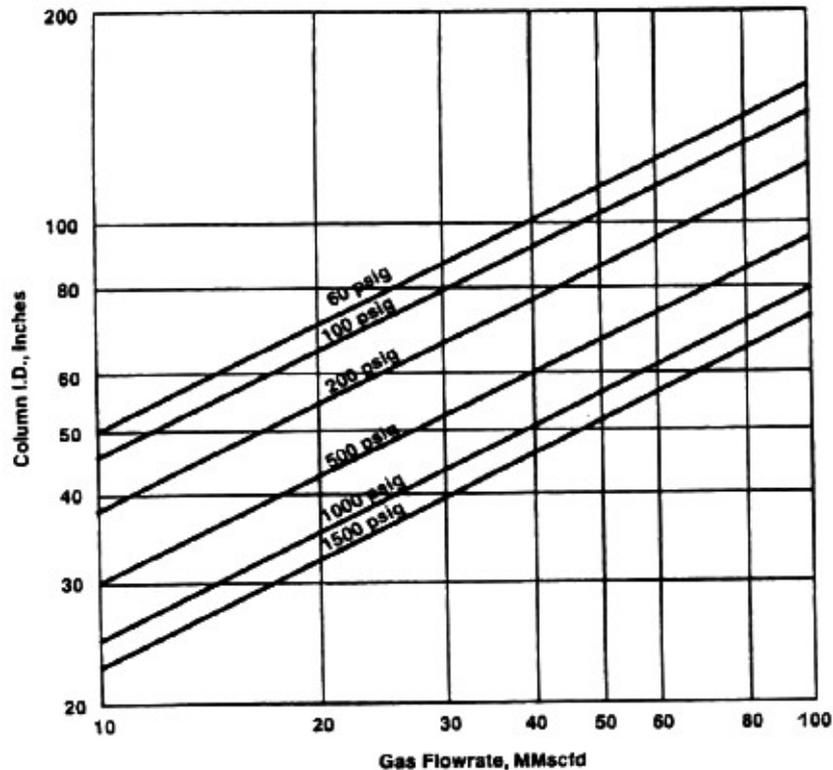
Fig. 2.22. Comparación de capacidades y eficiencias según la utilización de rellenos o platos. (*Packing*: distribución de anillos internos que contienen las sustancias reaccionantes; *Random Parking*: distribución aleatoria o al tresbolillo; *Structural parking*: distribución ordenada)

2.4.2.5.2 Diámetro de la columna

Después de determinar los ratios de líquido y gas, las condiciones de operación de la columna y las propiedades físicas de las dos corrientes se puede determinar los diámetros del absorbedor y el stripper por técnicas convencionales.

Es usual utilizar un factor de seguridad en conjunción con las correlaciones de agrupamiento publicadas para prever los efectos de la espumación y las deposiciones de sólidos.

La curva representa un esquema simplificado para estimar el diámetro requerido en el absorbedor de platos de plantas de aminas. El diámetro del "stripper" podrá ser determinado de la misma forma que el absorbedor.



Approximate diameter required for tray-type amine plant absorbers. (Khan and Manning, 1985)

Fig. 2.23. Estimación del diámetro requerido para absorbedores de platos/bandejas

2.4.2.5.3 Altura de la columna

La altura de los absorbedores y "strippers" en las plantas de aminas se establece normalmente a partir de la experiencia de plantas similares. La mayoría de las instalaciones que utilizan aminas primarias y secundarias para una captura completa de gas ácido son diseñadas con unos 20 platos (o si es de relleno la altura equivalente a 20 platos) en el absorbedor.

Para condiciones de trabajo estándar es suficiente con emplear columnas de absorción de 20 platos, aunque puede ser necesario un mayor número de platos si el CO₂ en la solución pobre está muy cerca del equilibrio. Esto es debido a que se tiene un sistema de regeneración que no es eficaz.

En el absorbedor típico de 20 platos, la mayoría del gas ácido es absorbido en la parte inferior de la columna mientras que la parte superior sirve para captar sólo una fracción mínima de ácido. Con el número de platos y el caudal de amina necesario la purificación dependerá y estará limitada por el equilibrio con la solución pobre a la temperatura de salida del gas.

Cuando el lavado con agua es necesario para minimizar las pérdidas de amina (por ejemplo al utilizar MEA) se pondrán de 2 a 4 platos adicionales por encima de la sección de absorción.

Los "strippers" normalmente tendrán de 12 a 20 platos debajo del punto de alimentación y de 2 a 6 platos por encima para captar la amina vaporizada. En caso de plantas con corrientes divididas se necesitarán más platos de los antes mencionados.

Las aminas menos volátiles como la DEA y MDEA requieren menos platos por encima del punto de alimentación para recuperar los vapores de amina. Típicamente los "strippers" que utilizan DEA y MDEA utilizan de 2 a 4 platos mientras que los sistemas de MEA utilizan 4 a 6 por encima del punto de alimentación.

2.4.2.5.4 Etapas teóricas y eficiencia de las etapas

Por etapas teóricas se entiende las divisiones en el proceso completo de absorción, que realmente se desarrolla de forma continua. La aproximación de etapas teóricas se utiliza aún en muchos procesos de diseño. Es particularmente útil en el diseño de plantas para la captación o eliminación de CO₂ donde se desea una alta eficiencia y para el diseño de "strippers", donde se busca una alta eficiencia de cada plato.

Se sugiere que el absorbedor y el "stripper" han de ser dimensionados de forma gráfica evaluando el número de etapas teóricas necesarias y la eficiencia necesaria de cada plato.

En la tabla que se muestra a continuación se dan datos empíricos de eficiencias de platos y alturas teóricas equivalentes.

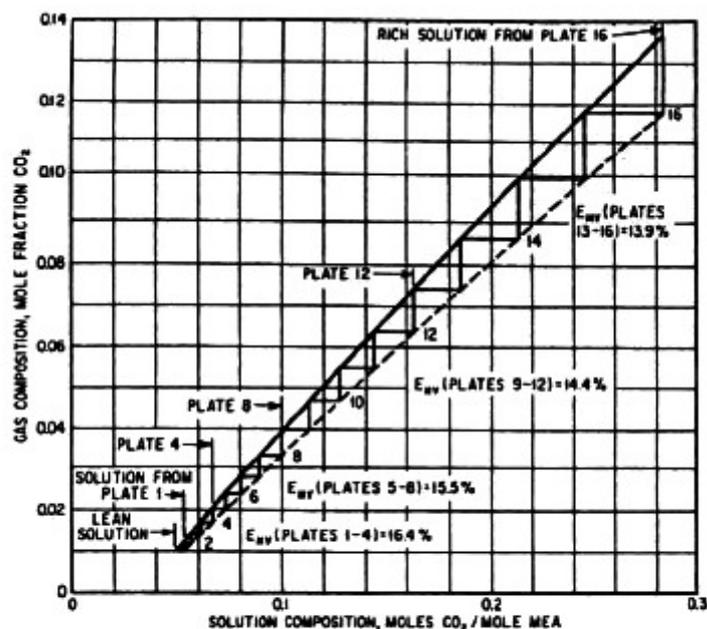
HETP and Tray Efficiency Ranges for CO ₂ Removal Plants Operating on Hydrogen or Synthesis Gas		
Service	Type of Packing	Typical HETP Ranges, ft
HETPs		
Absorber	1½-in. high eff. rings	10
Absorber	2-in. high eff. rings	12
Absorber	Saddle packing	10-16
Stripper	1½-in. high eff. rings	2-3
Stripper	2-in. high eff. rings	3-4
Stripper	Saddle packing	3-6
Tray Efficiencies		
Absorber		15-30%
Stripper Column		<70%
<i>Source: Gagliardi et al., 1989</i>		

Fig. 2.24. Eficiencias de platos para alturas teóricas

La figura 2.25 muestra un diagrama de etapas para la absorción de CO₂ con solución de MEA. Esta figura está basada en datos de una planta actual de 16 platos con campana de borboteo que trabaja a presión atmosférica en un proceso de recuperación de CO₂ en gases de escape.

En el diagrama se indica para cada uno de los platos situados a 16 alturas de la columna de absorción cual es el contenido de CO₂ en el gas ácido que se está tratando y en la disolución de aminas. La bandeja 1 está situada a mayor altura (la parte superior capta sólo una fracción mínima de ácido) y la bandeja 16 a menor altura (normalmente es en la parte inferior de la columna donde se absorbe más cantidad de ácido), y además, la disolución que sale de esta bandeja tiene una gran concentración de CO₂ ya que está en contacto con más gas ácido.

A causa de los bajos valores de carga de la solución, la línea de equilibrio es casi coincidente con el eje x, y no se muestra. En cambio se ha trazado una pseudolínea de equilibrio para mostrar la composición de líquido y gas para cada etapa. La eficiencia de platos mide la fracción absorbida de CO₂ de cada bandeja y en esta columna varía del 14% en la parte baja de la columna al 16% en la parte alta (en este proceso, es habitual que la eficiencia de platos no se mantenga constante a lo largo de toda la columna).



Graphical analysis of plate-efficiency data for CO₂ absorption with 14.5% aqueous monoethanolamine in an atmospheric pressure bubble-cap column. *Data of Kohl (1956)*

Fig. 2.25. Análisis de platos frente eficiencia

La figura 2.26 muestra un diagrama de etapas aproximado del "stripping" de CO₂ de una solución de MEA al 17%. La curva de equilibrio está basada en la extrapolación de datos disponibles sobre presión de vapor. La concentración en el líquido se expresa como fracción molar de CO₂ respecto agua y MEA porque el contenido en agua de la solución varía entre el punto de alimentación y el "reboiler".

Las condiciones asumidas para el "stripper" son:

- Presión de 24 psia y temperatura de 116°C en el "reboiler".
- Presión de 20 psia y temperatura de 98°C en cabeza de columna.

Se puede observar que las etapas teóricas son 8 para un vapor de cabeza que contiene 2.1 moles de H₂O por mol de CO₂. Para estas condiciones de operación, la solución pobre carga 0,14 moles de CO₂ por mol de MEA.

Al ejemplo expresado en la figura le corresponde "strippers" que contienen de 12 a 16 platos por debajo de la alimentación, indicando entonces una eficiencia de etapa de un 50% a un 67%.

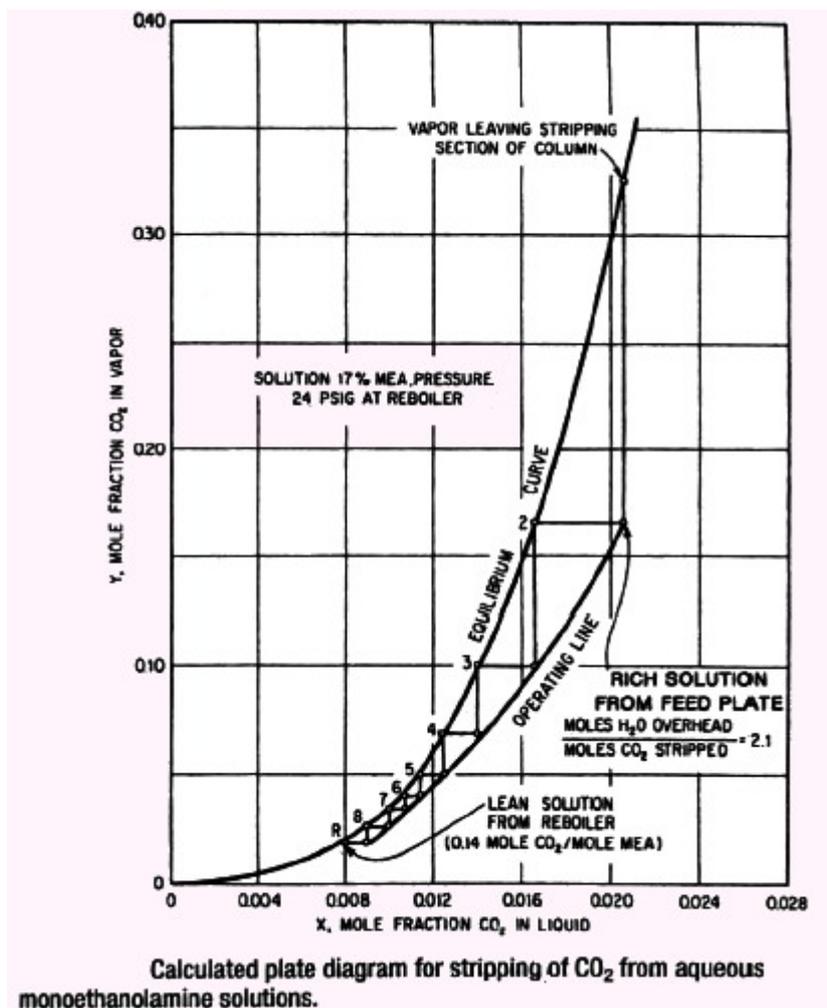


Fig. 2.26. Diagrama de etapas aproximado del "stripping" de CO₂ de una solución de MEA

2.4.2.5.5 Efectos térmicos en el absorbedor

El absorbedor actúa como reactor y como intercambiador. Una considerable cantidad de calor es liberada en el proceso de la absorción y en las subsiguientes reacciones del gas ácido en la solución de amina. Además otra pequeña cantidad de calor puede ser liberado (o absorbido) por la condensación (o evaporación) de vapor de agua.

En la forma habitual de operación la solución pobre se alimenta por la parte superior del absorbedor, con una temperatura ligeramente más alta que la del gas que entra, por la parte inferior. Como resultado el calor será transmitido del líquido al gas en ausencia de absorción de gas ácido.

El calor de reacción es generado en la fase líquida, lo cual hace aumentar la temperatura del líquido y se fomenta la transferencia de calor al gas. Dado que la mayoría de la absorción (y por tanto la

generación de calor) ocurre normalmente cerca de la parte inferior de la columna, el gas es calentado por el líquido cercano a los bajos de la columna y luego se va enfriando por la solución pobre que entra por la parte superior.

Cuando el gas a tratar contiene una gran fracción de gas ácido (sobre el 5%) la cantidad de solución que se requiere es normalmente tan grande que el gas tratado que sale por la cabeza de la columna lo hace de la columna a una temperatura muy cercana a la de la solución pobre. En estos casos la mayoría del calor de reacción es extraído por la solución rica.

El perfil de temperaturas en el absorbedor puede ser con un simple balance de energía alrededor del absorbedor a partir de las temperaturas de solución pobre, gas de alimentación y gas tratado, ya que el calor liberado se puede conocer a través de datos disponibles sobre las soluciones. Un perfil típico de temperatura para un absorbedor de este tipo se muestra en la figura 2.4.15.

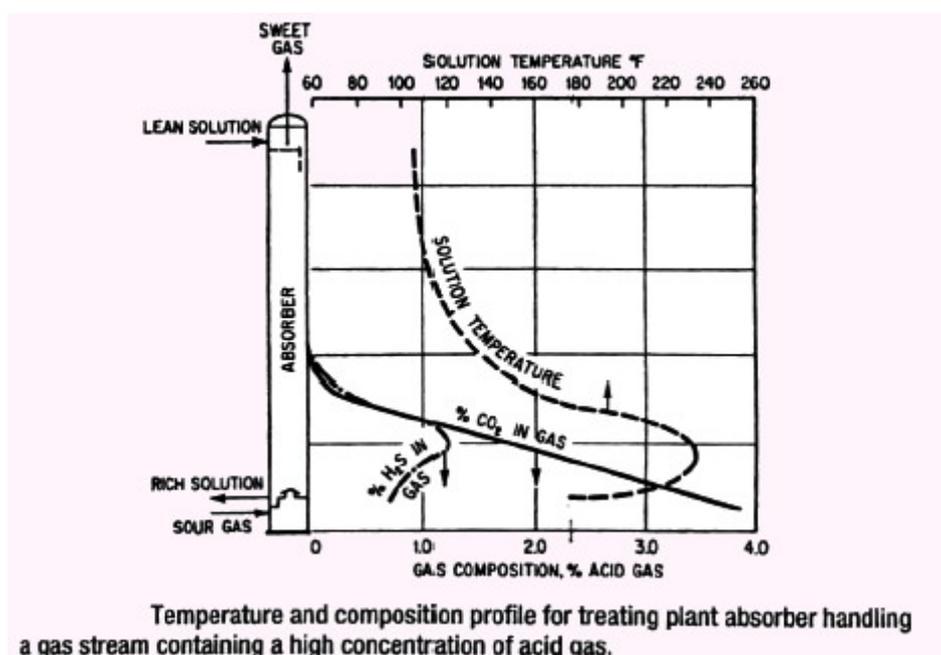


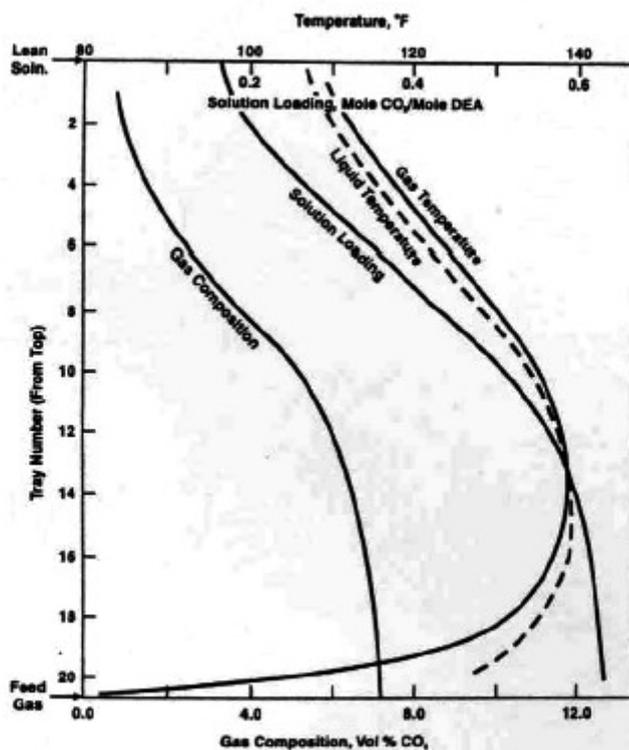
Fig. 2.27. Perfil de temperaturas para columna de absorción

El perfil mostrado es de un sistema, de glicol-amina, aunque perfiles muy similares han sido observados para plantas que utilizan MEA y DEA. El máximo de temperatura es el resultado del enfriamiento de la solución rica con el gas de entrada, y el enfriamiento de la solución pobre a medida que se asciende por la columna al ceder calor al gas tratado.

El tamaño, la forma y la localización de la curva depende de en qué zona del absorbedor es absorbida la mayor parte del gas ácido, el calor de reacción y de los caudales relativos de gas y líquido que fluyen a través de la columna.

En general para la absorción de CO₂, la curva es aguda y baja en la columna para las aminas primarias, ancha para las aminas secundarias, y muy ancha para las aminas terciarias, las cuales absorben el CO₂ de forma bastante lenta y con un bajo calor de reacción.

Como el calor es transferido del líquido caliente al gas frío en la parte inferior de la columna y en la dirección opuesta en la parte superior, los perfiles de temperatura del gas y del líquido se cruzan cerca de la zona de mayor absorción. Este efecto se puede observar en la figura 2.28.



Composition and temperature profile of absorber employing 27% DEA solution to absorb CO₂ from high pressure natural gas based on computer simulation. Data of Sardar and Weiland (1985)

Fig. 2.28. Perfil de composiciones y temperatura en absorbedor

Cuando el gas de alimentación contiene poco gas ácido, la cantidad de solución requerida debe ser menor, pero en relación, porque si no el gas que deja la zona de contacto cargará con más

calor de reacción que lo que se lleva el líquido. Un caso extremo se muestra en la figura 3.4.17. La solución rica es enfriada aproximadamente a la temperatura del gas de entrada antes de dejar la columna y la mayoría del calor de reacción es eliminado de la columna por el gas tratado, que aumenta de temperatura en la parte superior de la columna.

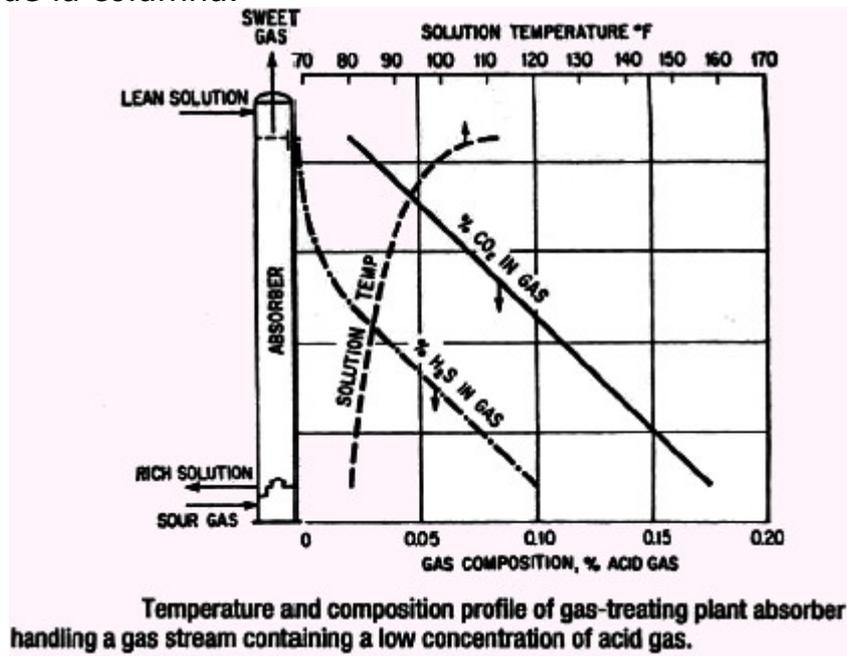


Fig. 2.29. Perfil de temperatura cuando la carga del gas ácido es muy baja

2.4.2.5.6 Consideraciones del "stripping"

En las operaciones de "stripping" convencionales, el calor es suministrado por vapor o a través de un sistema de tubos que se encuentran en el interior del "reboiler" y ceden la energía necesaria (contacto directo o indirecto).

El calor debe ser el suficiente para:

- Suministrar el suficiente calor sensible para aumentar la temperatura de la solución de alimentación hasta la temperatura de solución pobre que deja el "reboiler".
- Suministrar la suficiente energía para hacer reversibles las reacciones de amina-gas ácido y disociar los componentes que forman la amina gas-ácido.
- Suministrar el calor latente y sensible necesario para convertir el agua de recirculación en vapor el cual servirá como vapor de "stripping".

La cantidad de vapor de "stripping" requerida dependerá de qué nivel de purificación de la solución se demanda, la altura de la columna de "stripping", la naturaleza de solución, el ratio de CO₂ capturado en la solución rica, y la presión de operación del regenerador.

El vapor de agua que sale de la columna de "stripping" con el gas ácido es normalmente condensado y devuelto a la columna como agua de recirculación.

El ratio de molar de agua/gas ácido que sale de la columna se emplea en el diseño como una medida conveniente de la cantidad de vapor que se ha de suministrar al proceso.

La proporción molar de recirculación típicas en las columnas comerciales van desde 3:1 a menos de 1:1. En general las soluciones acuosas de MEA requieren el mayor recirculación, es típico que este esté entre 2:1 y 3:1; si se opera con DGA y DEA puede ser operada con ratios apreciablemente menores mientras que la MDEA requiere el menor recirculación. En este último caso, la experiencia con soluciones de DEA indican que una recirculación de 1.5 moles de agua por mol de gas ácido es satisfactoria para un "stripping" adecuado. Para MDEA las recirculaciones van desde 0,3 a 1 mol de agua por mol de gas ácido siendo estos valores bastante efectivos.

La operación de una columna típica de "stripping" se puede observar en la figura 3.18, que muestra los perfiles de composición y temperatura de una columna utilizada para el "stripping" de CO₂ en una solución de MEA. La figura representa una columna con 37 ft (12 m) de altura con anillos Pall de 2" (5 cm) que opera a una presión de 12.8 psig (). La alimentación consiste en una solución de MEA al 20% con una carga de CO₂ de 0,5 mol/mol.

La solución rica es alimentada a la columna a 4 ft (1.32 m) por debajo de la parte superior del relleno a una temperatura de 105°C (221°F). El agua de recirculación se añade a la columna por la parte superior a 55°C (130°F).

En un tramo corto de 10 ft (30 m) se produce un calentamiento muy brusco hasta 116°C (240°F). A partir de este punto y hasta la llegada al "reboiler" es más suave hasta los 120°C (248°F) finales.

La carga de CO₂ de la solución comienza a decrecer por debajo del punto de alimentación y finalmente deja el "reboiler" con una carga de CO₂ de 0,12 mol/mol.

Como es de esperar, las curvas de composición de líquido y vapor tienen la misma forma, se aprecia que por encima del punto de

alimentación la fase vapor contiene un tercio de CO₂ y dos tercios de agua, representado una recirculación de 2:1 mol H₂O/mol CO₂.

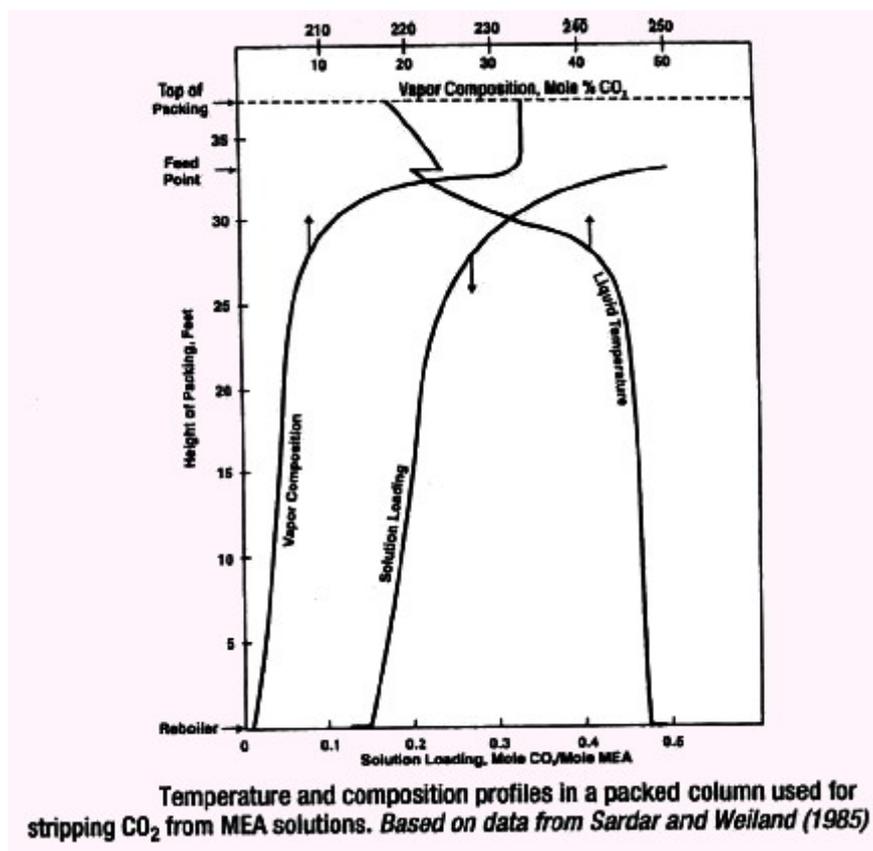
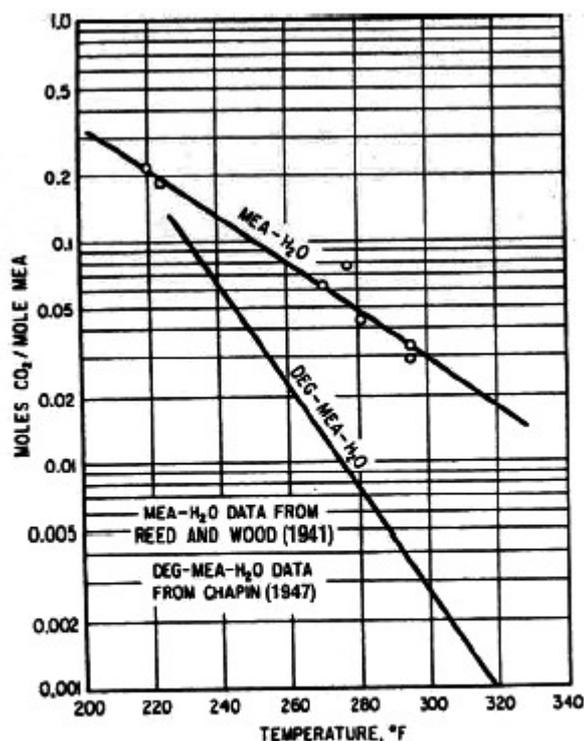


Fig. 2.30. Composición de vapor y de líquido dentro del "stripper"

Este ejemplo es interesante porque muestra cómo evolucionan las composiciones y el proceso de descarga del CO₂ a medida que nos movemos por la columna. Los resultados pueden ser comparados con la figura 2.4.19, la cual también muestra la salida de vapor del "stripper" de una unidad de MEA-CO₂ con un reflujo de 2:1 molH₂O/mol CO₂.

Para aumentar el grado de la temperatura de operación puede incrementarse la presión o reducir el contenido de agua de la solución mediante la adición de compuestos volátiles como el glicol. En el caso de la figura se ha optado por incrementar la presión.

El motivo de que el "stripping" del CO₂ de la solución de MEA aumente con el aumento de la presión del "reboiler" se debe al efecto de la temperatura en la presión de vapor. La presión de vapor del CO₂ sobre una solución de amina generalmente aumenta con la temperatura más rápidamente que lo que aumenta la presión de vapor de la mezcla agua/amina sobre la misma solución.



Effect of temperature on degree of stripping obtainable for monoethanolamine solutions. Temperature increased for aqueous MEA solution by increasing regenerator operating pressure. (Reed and Wood, 1941; Chapin, 1947)

Fig. 2.31. Efecto de la temperatura en el grado de "stripping"

La demanda de vapor para el proceso de "Stripping" se suele expresar en Kg de vapor por litro de solución circulante (libras de vapor por galones de solución circulante). Este valor esta próximo a la relación de recirculación, que también depende de la temperatura de la solución rica, de la fracción recirculada y de la temperatura de la solución pobre que cede de la columna. Los valores típicos de libras de vapor por galones de solución van desde menos de 1 a 1,5 (1.72 a 2.58 Kg/l). En la mayoría de los casos, un ratio de 1 lb/gal es suficiente para obtener una solución con un grado de pureza aceptable para el tratamiento cuando se utilizan soluciones de monoetanolamina.

2.4.2.6 Características del proceso de operación

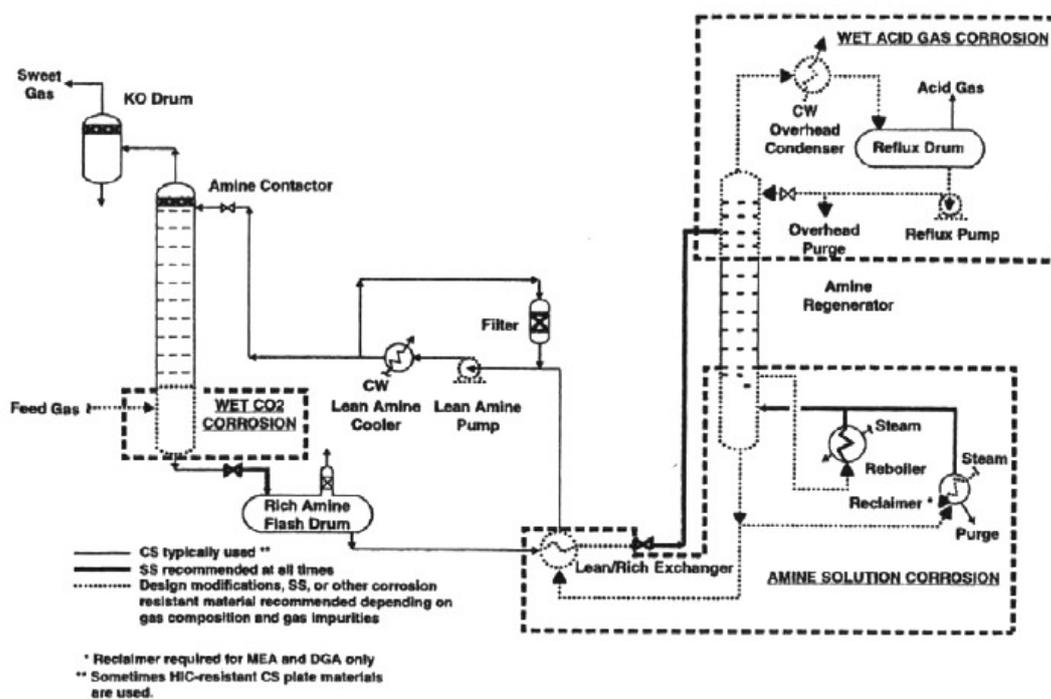
Una de las razones por las que el proceso de captación del CO₂ se hace con las alcanolaminas es por las pocas dificultades que presenta el proceso de operación. No obstante, hay que tener en consideración una serie de aspectos que afectan habitualmente a todas las plantas de este estilo y que pueden alterar en gran medida a explotación económica. Los aspectos abordados a lo largo de este

capítulo son: la corrosión, espumación, pérdidas de solvente y su degradación de la solución.

a) Corrosión

El problema más serio encontrado en las plantas de alcanolaminas es el de la corrosión causada por el CO₂ presente en la fase vapor de la solución. A continuación se describirá dónde se produce la corrosión en las plantas, los mecanismos de corrosión y las prácticas preventivas para minimizar la corrosión.

La figura 2.4.20 representa una planta típica de tratamiento con alcanolaminas. El gas de alimentación que contiene CO₂, se hace pasar a través de una columna de relleno donde contacta con la solución de amina. El componente ácido del gas se elimina por reacción química con la amina. El gas purificado se deja escapar a la atmósfera mientras que la solución rica de amina se hace pasar por un intercambiador para que coja temperatura antes de entrar a un regenerador. La energía cedida por el intercambiador es la de la solución pobre que se ha de enfriar antes de llevarla de nuevo al absorbedor.



Flow diagram of a typical amine plant showing principal areas of corrosion and suggested materials of construction.

Fig. 2.32. Zonas de mayor corrosión

En la figura 2.32 se muestra que la mayoría del equipo y tuberías de la planta tipo están construidas de acero al carbono. De

hecho sería posible construir toda una planta de este material pero las condiciones de operación en el regenerador, el nivel de temperatura, la concentración de solución y la captura de gas ácido habrían de ser bajas. La práctica habitual es la construcción de ciertas partes o secciones de la planta con acero inoxidable u otros materiales más resistentes a la corrosión.

El uso selectivo de materiales resistentes a la corrosión permite trabajar con concentraciones de aminas más altas y carga de gas ácido más elevada mejorándose de esta forma el tratamiento. Las líneas remarcadas de la figura indican donde el acero al carbono se suele sustituir por el acero inoxidable. Las líneas punteadas indican donde modificaciones en el diseño o la utilización de materiales resistentes a la corrosión dependerá de la composición del gas tratado y las condiciones de operación.

Corrosión del gas ácido húmedo

Las soluciones de gas ácido con mayor actividad corrosiva aparecen en la cabeza del regenerador y por colas del absorbedor si el gas de alimentación está saturado de agua. En esta zona la solución que contiene gas ácido y un poco o nada de amina, que está en contacto directo con la superficie del metal.

Corrosión de la solución de amina-CO₂

Las aminas puras y las mezclas de estas con agua o con otras aminas no son corrosivas porque tienen una conductividad baja y un pH elevado. A pesar de esto, la solución rica de amina (combinación de la amina con el gas ácido) tiene una alta conductividad y un pH significativamente menor que la solución de amina pobre, por lo que puede presentar carácter corrosivo.

Control de la carga de gas ácido

La carga de gas ácido se puede controlar regulando las condiciones de operación en la absorción y en el "stripping". Para controlar el "stripping" el primer factor a variar es el caudal de vapor. La cantidad de vapor utilizada en el "stripping" se expresa normalmente en ratio de recirculación (moles de vapor de agua por gas ácido que abandona el "stripper") o los kg de vapor que entran en el "reboiler" por unidad de volumen de solución de amina rica.

Existen dos métodos comunes para controlar el grado de "stripping" de la amina. El primer método se muestra en la figura 2.4.21 y utiliza la regulación del caudal de recirculación para controlar el calor cedido en relación al caudal de la amina rica. La mayoría de las aminas ricas pueden ser regeneradas adecuadamente usando entre 110 y 133 kg de vapor por m³ de solución de amina rica.

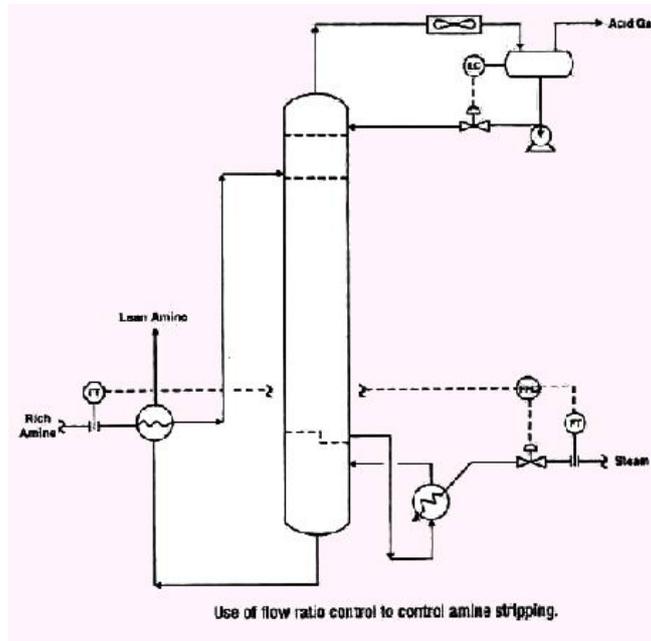


Fig. 2.33. Control del stripping por regulación del caudal de recirculación

El segundo método de control se observa en la figura 2.34 y utiliza la temperatura en la cabeza de la columna para regular el gasto de vapor aportado al proceso.

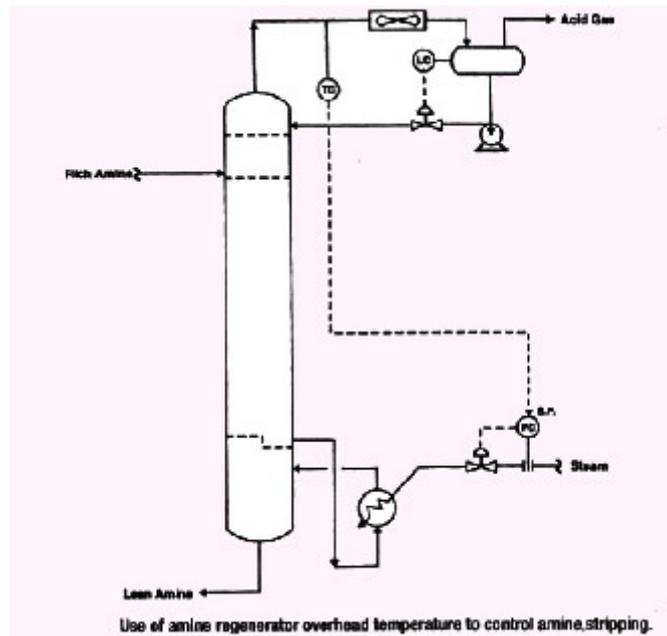


Fig. 2.34. Control de "stripping" por regulación de la temperatura en cabeza de columna

Este sistema controla el caudal molar de agua de recirculación frente al caudal molar de gas ácido que sale por la cabeza del "stripper", porque para una presión de operación fija la temperatura por encima de la última etapa del "stripper" es directamente proporcional al tanto por ciento de agua en el gas ácido que abandona la torre. El ratio usual es de 1 a 2 moles de agua por mol de gas ácido para la mayoría de aminas.

La temperatura en el absorbedor puede utilizarse para controlar el flujo de la solución de amina y la carga de gas ácido que adquiere. En un absorbedor típico de aminas la mayoría del calor de reacción se libera en la parte inferior de la torre. Si hay poca amina en relación con el gas ácido el máximo de la curva se desplazará más a la parte superior de la torre. Si la solución de amina es excesiva la temperatura máxima se desplazará más a la parte inferior de la torre bajando la carga de gas ácido en la amina.

Una carga de amina rica constante hace que se minimice la corrosión producida por la sobre carga de la amina rica y el coste del "stripping".

b) Espumación

La espumación en las soluciones de alcanolaminas es probablemente el problema de operación más común. Suele suceder en el absorbedor, aunque también en ocasiones puede suceder en el stripper.

Causas de la espumación

La espumación en las unidades de aminas es causada por contaminantes de las soluciones, los más comunes son hidrocarburos condensados si no hubiera buena combustión y la degradación de aminas ácidas. El gas de combustión también puede intervenir arrastrando aceites lubricantes y sustancias anticorrosivas.

Otras causas de la espumación pueden provenir del proceso de operación y mantenimiento, por ejemplo una excesiva utilización de antiespumantes o sustancias provenientes de la regeneración del carbón activo usado para eliminar los productos de degradación de las aminas.

Existen otros elementos como serían las incrustaciones de tuberías que no causan espumación sino que estabilizan la espuma que se ha formado.

Síntomas indicativos de que un sistema presenta espumación

Cuando en una planta de aminas sufre de espumación presenta las características siguientes:

- Un alto grado de pérdidas de aminas y un remanente de éstas dentro de los equipos.
- Reducción de la eficiencia en la captura del gas ácido.
- Nivel alto o erróneo en las diferencias de presión medidas a lo largo del absorbedor o el stripper.
- La solución de amina presenta aspecto opaco y presenta sólidos en suspensión.
- Más de un 10% de la amina está formando sales estables.

- Aumento en el coste de operación (electricidad, vapor, costes de filtración).
- Instrumentos obturados con partículas.

Formas de prevenir la espumación

La espumación puede ser reducida o controlada a partir de poner en práctica estas técnicas:

- Un lavado con agua del gas de entrada puede eliminar aerosoles y partículas ultra finas que éste arrastre.
- Filtración mecánica y con carbón activo. Una filtración mecánica de 10 micras a una parte de la solución de entre el 10% y el 20% es suficiente. También se puede combinar la actuación de un filtro mecánico y uno de carbón activo.
- Se recomienda que la fracción de solución que se desvía al regenerador térmico no sea mayor del 10%.
- Asegurarse que la temperatura de la solución de amina pobre que alimenta al absorbedor está de 9.5°C a 12°C (10°F a 15°F) por encima de la temperatura del gas que entra.
- Las plantas que lleven trabajando un largo periodo de tiempo están habitualmente contaminadas con aceites, residuos de soldadura y inhibidores de la corrosión. Para estos casos un lavado del sistema con sosa cáustica y un lavado posterior con condensados puede eliminar estas impurezas y prevenir la formación de espuma.

La espumación puede ser en muchos casos controlada por la utilización de un inhibidor de la espumación, más conocidos como antiespumantes. Los antiespumantes más utilizados son los compuestos de silicona o los alcoholes de alto punto de ebullición. En los sistemas donde se utilizan aminas, las siliconas son generalmente las más utilizadas.

En la instalación de un equipo de adición de antiespumante los puntos típicos de inyección están antes de la bomba de recirculación del regenerador y antes de la bomba que lleva la amina pobre al absorbedor.

En el caso que el filtro de carbón activo esté aguas abajo de la bomba de amina pobre, el antiespumante se colocará aguas abajo del filtro de carbón activo.

Normalmente el antiespumante se aplica de forma intermitente aunque en algunas plantas grandes se ha añadido en continuo.

Por otro lado para cada planta funcionará con mayor efectividad un antiespumante u otro, dependiendo de su estructura y componentes. También se puede dar el caso de que un antiespumante que ha funcionado bien en el pasado pierde su efectividad habiéndose de cambiar a otro producto.

c) Pérdidas de solvente

En todas las plantas de aminas es habitual que se den pérdidas de solvente, los dos motivos principales son la volatilidad intrínseca de las alcanolaminas y la degradación inevitable de la solución.

Pérdidas por volatilidad

Las pérdidas de aminas por volatilidad no son normalmente significativas porque tienen una presión de vapor baja en las condiciones normales de trabajo del absorbedor o del "stripper". No obstante, la MEA tiene substancialmente mayor presión de vapor que otras aminas y las pérdidas por volatilidad en absorbedores que trabajan a poca presión puede llegar a ser significativas. En muchos casos un lavado con agua es suficiente para evitar las pérdidas.

Degradación de la solución

La degradación de la solución viene determinada por reacciones irreversibles de la alcanolamina con las especies que intervienen en el proceso. A continuación se comentan estas reacciones típicas.

d) Reacciones con el Oxígeno

Las alcanolaminas se degradan con el contacto con el oxígeno libre. Se dan varias reacciones pero la principal es la oxidación directa de las alcanolaminas a ácidos orgánicos.

La MEA es más vulnerable a la oxidación que las aminas secundarias o terciarias, ya que, al degradarse por oxidación, puede formar ácido fórmico, amoníaco, amidas o polímeros de alto peso molecular.

e) Reacciones irreversibles con el CO₂

La mayoría de las aminas comerciales reaccionan con la presencia de CO₂ para formar productos de degradación. Los productos degradados pueden reducir la capacidad de absorción de las soluciones de amina, aumentar la viscosidad de la solución, formar espumas y, en algunos casos contribuir a la corrosión.

Las reacciones de degradación de las aminas con el CO₂ son relativamente lentas, pero ocurren con una velocidad significativa bajo las condiciones que se dan en la sección de regeneración de una planta. Para evitar este tipo de reacciones se deben evitar las temperaturas elevadas para lo que limita la temperatura del "reboiler" y el caudal de recirculación.

2.4.2.7 Purificación de la solución degradada

Como ya se ha comentado las soluciones de amina se degradan por la reacción con CO₂, oxígeno, compuestos sulfurados y otras impurezas del gas a sales estables y productos procedentes de la degradación de las aminas. Estos contaminantes causan corrosión y disminución de la capacidad de tratamiento de la solución de amina.

Las plantas de recuperación de CO₂ tienen normalmente como límite que la concentración de productos de descomposición no debería exceder del 10% de la amina activa. Una vez la amina degradada alcanza estos niveles se tendrá que actuar haciendo una purga, realizando un cambio de la solución o utilizando un sistema de purificación.

Las unidades de purificación serán las encargadas de mantener unas concentraciones máximas aceptables de productos degradados y evitar una acumulación excesiva de estos. Las técnicas utilizadas para purificar las soluciones de aminas incluirán:

Filtración mecánica

Para grandes sistemas se recomienda la filtración en continuo de un mínimo del 10% al 15% de solución circulante. La mayoría de los filtros mecánicos se colocan en la solución pobre aguas abajo de la bomba y el enfriador.

Filtración con carbón activo

Cuando la espumación es causada por contaminantes de carácter tensioactivo, disueltos o componentes orgánicos de alto peso molecular, estas sustancias pueden ser eliminadas haciendo pasar la solución a través de un lecho de carbón activo.

No todos los carbones activos son adecuados para la filtración de soluciones de aminas. Se recomienda que el carbón activo tenga un bajo contenido en fósforo, ya que un alto contenido podría ser causa de espumación. Por otro lado un carbón activo con un alto índice de yodo es efectivo en recoger productos degradados de las aminas, mientras que un índice bajo será óptimo para eliminar hidrocarburos líquidos en solución.

Destilación al vacío o a baja presión (regeneración térmica)

La filtración mecánica y la adsorción son utilizadas para la eliminación de partículas sólidas (filtración) y compuestos orgánicos de alto punto de ebullición con carácter tensioactivo que favorecen la formación de espuma (adsorción). Los productos que provienen de la descomposición térmica pueden ser eliminados de las soluciones de amina a través de un proceso de destilación de una parte de corriente, normalmente entre el 0,5 y 2 % de la corriente total. Esta solución es retirada del reboiler alimentando a un regenerador por vapor o por fuego directo.

Normalmente para las soluciones de MEA el regenerador trabaja a la misma presión que el reboiler permitiéndose así que los vapores del regenerador sean utilizados directamente por el reboiler, minimizando así el coste por eliminar la necesidad de un condensador.

En las plantas que utilizan específicamente MEA la purificación se realiza con un proceso de destilación semicontinua. En dicho proceso, es habitual adicionar carbonato sódico o hidróxido sódico para liberar la amina de la sal estable y aumentar el pH, minimizando así la corrosión.

Después de la carga inicial del calderín del regenerador y habiendo transcurrido un tiempo la solución de amina ya tendrá una concentración tal que el vapor en equilibrio que va saliendo del regenerador puede adicionarse directamente a la solución limpia ya que contiene la misma cantidad de amina que ésta.

3- Transporte y almacenamiento del CO₂

Salvo en los casos donde las plantas estén colocadas sobre un lugar de almacenamiento geológico, el CO₂ debe ser transportado desde su punto de captación hasta el lugar de almacenamiento. En esta sección se examinan los principales métodos de transporte del CO₂ y se evalúan los aspectos relacionados con la salud la seguridad y el medio ambiente, así como los costos.

3.1 Métodos de transporte

En la actualidad, los gaseoductos funcionan como una tecnología de mercados maduros y son el método mas común de transporte de CO₂. Por lo general, el CO₂ gaseoso es comprimido a una presión superior a los 8 MPa con el fin de evitar regímenes de flujo de dos fases y aumentar su densidad facilitando y abaratando así su transporte. También puede ser transportado en forma líquida en buques, o en camiones o vagones que transportan el CO₂ en cisternas isotérmicas a una temperatura mucho menor que la temperatura ambiente y a una presión mucho mas alta.

El primer gaseoducto de CO₂ de larga distancia entró en funcionamiento en los primeros años de la década de los 70. En los Estados Unidos, en el 2005, mas de 2500 km de gaseoductos transportaban mas de 40 Mt de CO₂ al año desde fuentes naturales y antropógenas hasta emplazamientos, principalmente en Texas donde el CO₂ es utilizado para la recuperación mejorada de petróleo. Estos gaseoductos operan en modo de "fase de condensación" (en la que tiene lugar un progresión continua del gas al líquido, sin que se produzca un cambio de fase bien definido), a la temperatura ambiente y a alta presión. En la mayor parte de esos gaseoductos, el flujo es impulsado por compresores en el tramo inicial, si bien algunos gaseoductos tienen estaciones de compresión intermedias.

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

Los camiones y vagones cisternas también son opciones técnicamente viables. Estos sistemas transportan CO₂ a una temperatura de -20°C y a una presión de 2 MPa. Sin embargo son costosos en comparación con los gaseoductos y los buques, salvo a una escala muy reducida y es poco probable que sean de utilidad para la CAC a gran escala.

3.2 Aspectos relacionados con el medio ambiente, la seguridad y los riesgos.

Al igual que se aplican normas para la admisión de gas natural en los gaseoductos, también deberían formularse normas mínimas para el CO₂ de "calidad de gaseoducto" a medida que se desarrolla la infraestructura de los mismos. Las normas vigentes, elaboradas en gran parte en el marco de aplicaciones de recuperación mejorada de petróleo, no son forzosamente idénticas a las que se necesitarían para la CAC. EN cambio, un gaseoducto de CO₂ que atravesará zonas habitadas podría necesitar un contenido máximo específico de H₂S mas bajo. El transporte de CO₂ por gasoductos que atraviesan zonas habitadas también requieren una selección detallada de la ruta, protección en caso de presión excesiva, detección de fugas y otros factores relativos al diseño. NO obstante, no se prevé ningún obstáculo importante respecto del diseño de gaseoductos para la CAC.

Durante el transporte, podrían producirse fugas de CO₂ a la atmósfera, aunque las fugas en los gaseoductos son muy pequeñas. El CO₂ seco (sin humedad) no es corrosivo para el acero al carbono-manganeso que se suele utilizar, incluso si el CO₂ contiene contaminantes como el oxígeno, el sulfuro de hidrógeno, y los óxidos de sulfuro o de nitrógeno. EN cambio, el CO₂ húmedo es sumamente corrosivo, de manera que, en este caso, un gaseoducto de CO₂ tendría que construirse con una aleación resistente a la corrosión, o su interior tendría que estar revestido con una aleación o una capa continua de polímeros. Algunos gasoductos se construyen con aleaciones resistentes a la corrosión, si bien el costo de los materiales es varias veces mayor que el del acero al carbono-manganeso. Para los buques, la pérdida total en la atmósfera se sitúa entre el 3 y el 4 por ciento por cada 1000 km, contando tanto los gases de escape de las máquinas del buque. Los gases de evaporación podrían disminuirse mediante la captación y la licuefacción, y la recuperación reduciría la pérdida a un nivel de entre el 1 y el 2 por ciento por cada 1000 km.

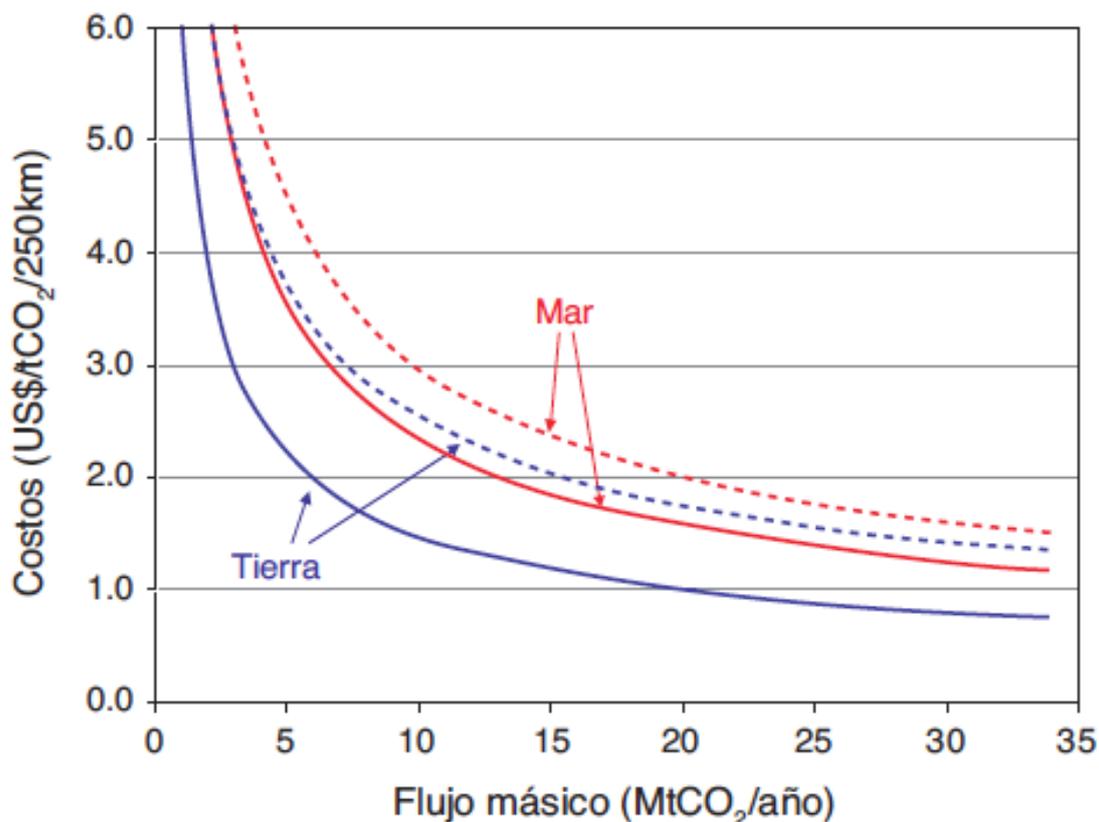


Gráfico 3.1- Costos de transporte para los gaseoductos terrestres y marítimos, en dólares de los EE.UU. por tonelada de CO₂ por cada 250 Km en función del flujo másico de CO₂. En el gráfico se muestran las estimaciones al alza (líneas punteadas) y a la baja (líneas continuas)

También pueden producirse accidentes. En el caso de los gaseoductos de CO₂ existentes, de los cuales la mayor parte está en zonas de baja densidad demográfica, se ha registrado menos de un incidente al año (0,0003 por km al año) y ninguna lesión o muerte. Esto concuerda con la experiencia con los gaseoductos de hidrocarburos y, probablemente, el impacto no sería mas grave que el producido en los accidentes con gas natural. En el transporte marítimo, los tanques para el gas de hidrocarburos pueden ser peligrosos, pero el reconocimiento de ese riesgo ha dado lugar a la aplicación de normas relativas al diseño, la construcción y el funcionamiento, y los incidentes graves son muy poco frecuentes.

3.3 Costos del transporte de CO₂

Se ha realizado una estimación de los costos tanto para el transporte por gasoductos como para el transporte marítimo de CO₂. En cada caso, los costos dependen en gran medida de la distancia y de la cantidad transportada. En el caso de los gasoductos, los costos dependen de si el gasoducto está situado en la tierra

o en el mar, si se trata de una zona muy congestionada, o si en su ruta hay montañas, grandes ríos o terrenos congelados. Todos estos factores podrían duplicar el costo por unidad de longitud, que aumentaría aún más en el caso de los gasoductos que atravesaran zonas habitadas. Todo costo adicional para la recompresión (estaciones de bombas reforzadoras) que pueda necesitarse para los gasoductos de mayor longitud se contarían como parte de los costos de transporte, que son relativamente bajos y que no están incluidos en las estimaciones aquí presentadas.

En el gráfico 3.1 se indica el costo del transporte por gaseoducto para una distancia nominal de 250 km, que, por lo general, es de 1 a 8 dólares de los EE.UU. por tonelada de CO₂ (de 4 a 30 dólares de los EE.UU. por tonelada de C). La figura muestra también cómo el costo del gasoducto depende del flujo másico del CO₂. El costo del acero representa una fracción significativa del costo de un gasoducto, por lo que las fluctuaciones de ese costo (como su duplicación entre los años 2003 y 2005) podrían afectar a la economía general de los gasoductos.

En el transporte por barco, el volumen del tanque y las características de los sistemas de carga y descarga son algunos de los factores determinantes del costo general de transporte. Los gastos relacionados con la compresión y la licuefacción del CO₂ están incluidos en los costos de captación presentados anteriormente.

En el gráfico 3.2 se comparan los costos de transporte marítimo con los del transporte por gasoductos, y se muestra la distancia con respecto a la rentabilidad. Si existe la opción marítima, ésta suele ser más económica que los gasoductos para las distancias superiores a unos 1 000 km y para las cantidades inferiores a unos pocos millones de toneladas de CO₂ al año. En el almacenamiento oceánico, el sistema de transporte más apropiado depende del método de inyección: desde un buque flotante estacionario, un buque en desplazamiento, o un gasoducto desde la costa.

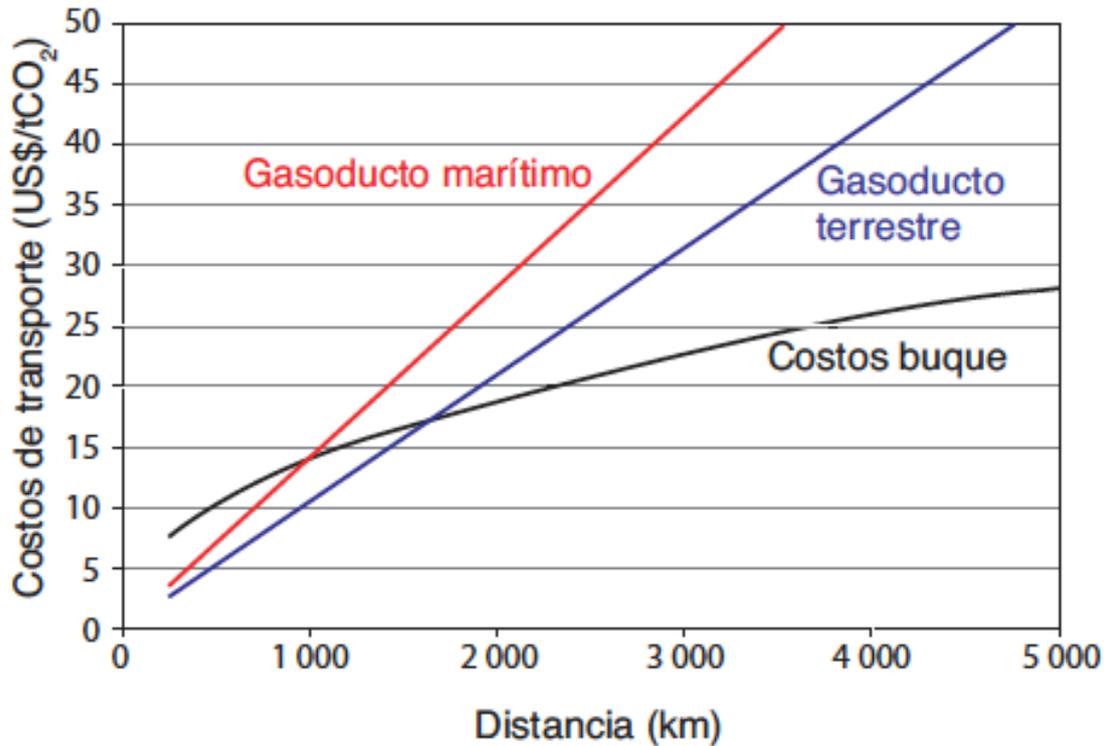


Gráfico 3.2-Costos, expresados en términos de dólares de los EE.UU. por tonelada de CO₂ transportado en relación con la distancia, para el transporte por gasoductos terrestres, gasoductos marítimos y buques. Los costos correspondientes a los gasoductos se refieren a un flujo másico de 6 Mt de CO₂ al año. Los costos correspondientes a los buques incluyen las instalaciones de almacenamiento intermedias, los derechos portuarios, los costos de combustible, y las actividades de carga y descarga. También comprenden los costos adicionales para la licuefacción en comparación con la compresión.

4 Almacenamiento de CO₂

4.1 Almacenamiento provisional

Entendemos por almacenamiento provisional de CO₂ a la retención del gas en tanques tras ser capturado en cualquiera de los procesos anteriormente descritos dentro de la misma central térmica. Se denomina provisional porque después el CO₂ debe ser transportado para darle un uso definitivo.

El dióxido de carbono es un gas no inflamable, no tiene color ni olor y se puede encontrar en estado líquido o gaseoso. Este gas es aproximadamente 1.5 veces más pesado que el aire, por lo que tiende a bajar a la superficie de la tierra. El dióxido de carbono es un componente minoritario de la atmósfera, en promedio, la atmósfera contiene 0.03% ó 300 ppm (partes por millón), por volumen. Debido a que el dióxido de carbono es un gas relativamente inerte, no se

requieren recipientes hechos de materiales especiales para su almacenamiento. Sin embargo, en altas concentraciones, ante la presencia de humedad se puede formar ácido carbónico, por lo que es necesario utilizar materiales resistentes a éste ácido.

El dióxido de carbono no es tóxico, pero puede producir asfixia al disminuir la cantidad de oxígeno en el aire a niveles inferiores a los requeridos para la vida. También puede crear atmósferas peligrosas de forma inmediata. En concentraciones superiores al 1.5%, este gas puede causar hiperventilación, dolor de cabeza, trastornos visuales, temblor, pérdida de la conciencia y en casos extremos, la muerte.

Cuando la velocidad del CO₂ en circulación es muy elevada, o la presión de almacenamiento muy baja, la temperatura del gas se acerca al punto de ebullición, situados a -78.5 °C, para una presión de 5,24 bar. Si este punto se rebasa, parte del gas condensa y puede aparecer lo que vulgarmente se conoce como hielo seco. Cuando se prevea estas condiciones de circulación de no usar materiales para tuberías de conducción o depósitos que se vuelvan quebradizos o frágiles a bajas temperaturas.

Las tuberías y recipientes para manejar el CO₂, deben estar diseñadas bajo las normas adecuadas, como la norma ASME (Asociación de Ingenieros Mecánicos), o de la DOT (Departamento de Transportación de EE UU), de acuerdo con la presión y temperatura a la que serán expuestos.

Por ejemplo siguiendo la norma ASME, el dióxido de carbono en estado líquido puede almacenarse en grandes recipientes con capacidades de 5 toneladas en adelante. El líquido dentro del tanque de almacenamiento se mantiene a presiones entre 17.22 kg/cm² (245 psig) y 21.44 kg/cm² (305 psig). Si la presión del tanque de almacenamiento sobrepasa los 21.44 kgs/cm², un sistema de refrigeración mecánica se activa para enfriar el contenido del tanque, reduciendo la presión hasta 20.74 kg/cm². Si la presión del tanque baja a un nivel inferior a 17.22 kg/cm², una parte del líquido pasa a una bobina de presurización que lo vaporiza y el vapor resultante se envía al espacio del vapor del tanque hasta que éste alcance una presión de 17.92 kg/cm².

Los tanques de almacenamiento de dióxido de carbono en grandes volúmenes se llenan utilizando pipas con dióxido de carbono líquido. El CO₂ también es bombeado en estado líquido a cilindros de alta presión que son llenados por peso. La cantidad de gas contenida en un cilindro, se obtiene multiplicando el peso del líquido por el volumen específico a 20 °C y a una presión de una atmósfera (0.5431 lt/gr = 8.7 pies³/lb).

La presión del vapor líquido almacenado en el cilindro a 20 °C es de 57.37 kg/cm² (816 lbs/pulg²).

El dióxido de carbono en grandes volúmenes es almacenado en tanques con capacidades de 6, 14, 26 y 50 toneladas. Estos tanques poseen un aislamiento de polieuretano con una barrera de vapor que provee protección contra el medio ambiente a la intemperie. Estos son fabricados en acero al carbón, de acuerdo a las normas ASME (Asociación de Ingenieros Mecánicos). El gas es mantenido a presiones inferiores a los 305 psig. (21.4 kg/cm²), con una bobina de presurización que le permite ser almacenado por un periodo de tiempo indefinido, sin tener que ser venteado a la atmósfera.

4.2 Almacenamiento geológico

En esta sección se examinan tres tipos de formaciones geológicas que han sido objeto de una amplia consideración para el almacenamiento geológico de CO₂: yacimientos de petróleo y gas, formaciones salinas profundas y capas de carbón inexplorables (gráfico 3.3). En cada caso, el almacenamiento geológico de CO₂ se consigue mediante su inyección en forma condensada en una formación rocosa subterránea. Las formaciones rocosas porosas que retienen o que (como en el caso de los yacimientos agotados de petróleo o de gas) han retenido fluidos anteriormente (como gas natural, petróleo o salmuera) son candidatos potenciales para el almacenamiento de CO₂. Las formaciones aptas para el almacenamiento pueden aparecer en cuencas sedimentarias terrestres y marítimas (depresiones naturales a gran escala situadas en la corteza terrestre que se llenan de sedimentos). Las capas de carbón también pueden utilizarse para almacenar CO₂ (véase el gráfico 4.1) cuando sea poco probable que el carbón sea explotado posteriormente y siempre que la permeabilidad sea suficiente. La opción de almacenar CO₂ en capas de carbón y mejorar la producción de metano aún está en la fase de demostración.

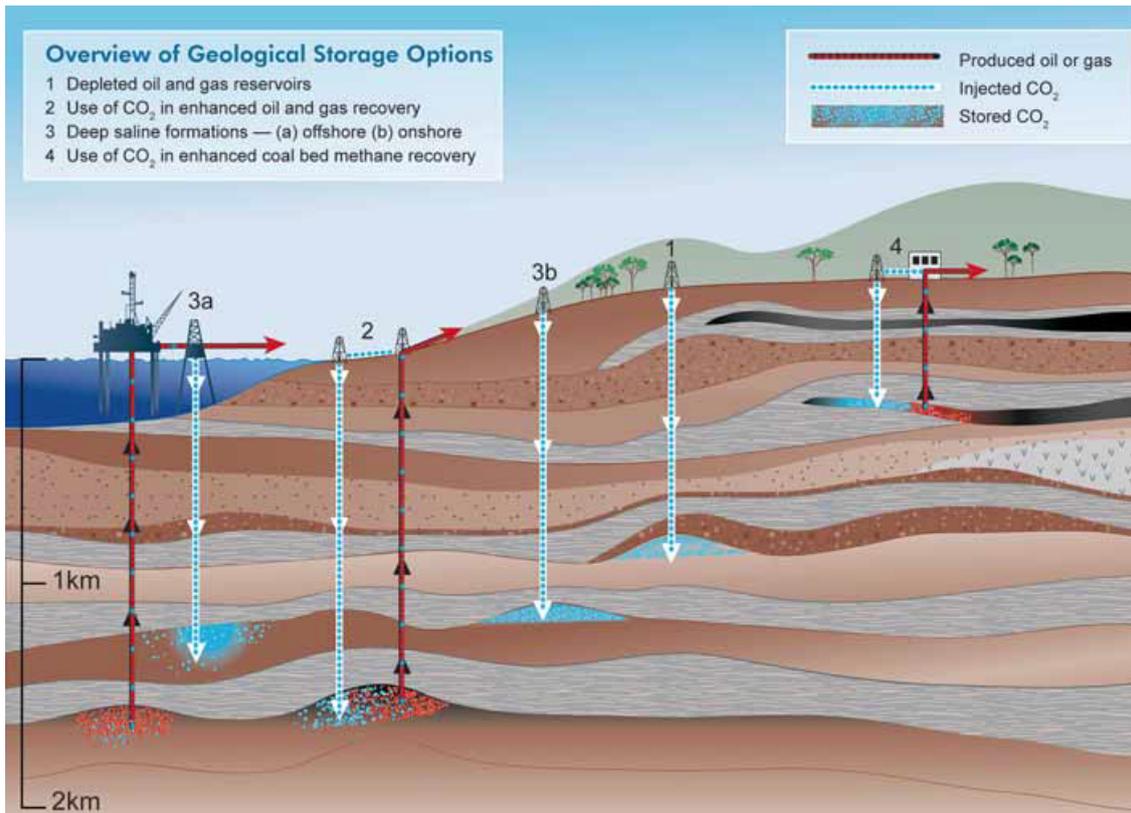


Gráfico 4.1- Métodos para almacenar CO₂ en formaciones geológicas subterráneas profundas. Pueden combinarse dos métodos con la recuperación de hidrocarburos: Recuperación mejorada de petróleo (2) y ECBM (4).

4.2.1 Tecnología y mecanismos de almacenamientos

La inyección de CO₂ en formaciones geológicas profundas comprende muchas de las tecnologías que se han desarrollado en la industria de la prospección y la producción de petróleo y gas. La tecnología de perforación de pozos, la tecnología de inyección, la simulación por ordenador de la dinámica de los depósitos de almacenamiento y los métodos de vigilancia de aplicaciones existentes siguen desarrollándose para el diseño y el funcionamiento del almacenamiento geológico. Otras prácticas de inyección subterránea también aportan una experiencia operativa útil. En particular, el almacenamiento de gas natural, la inyección en profundidad de desechos líquidos, y la eliminación de gas ácido (mezclas de CO₂ y H₂S) se han llevado a cabo en Canadá y en los Estados Unidos desde 1990, también a escala de megatonelada. Por lo general, se espera que el almacenamiento de CO₂ en depósitos de hidrocarburo o en formaciones salinas profundas tenga lugar a profundidades por debajo de 800 m, donde la presión y la temperatura ambiente normalmente darán lugar a que el CO₂ esté en

estado líquido o hiperocrítico. En estas condiciones, la densidad del CO₂ oscilará entre el 50 y el 80 por ciento de la densidad del agua. Este porcentaje se aproxima a la densidad de ciertos petróleos crudos, lo cual origina fuerzas ascensionales que tienden a impulsar al CO₂ hacia arriba. Por consiguiente, es importante que haya una roca de cubierta estanca sobre el depósito de almacenamiento seleccionado a fin de asegurarse de que el CO₂ permanezca retenido bajo tierra. Al ser inyectado bajo tierra, el CO₂ se comprime y llena el espacio poroso mediante el desplazamiento parcial de los fluidos que ya están presentes (los "fluidos in situ"). En los depósitos de petróleo y gas, el desplazamiento de los fluidos in situ por el CO₂ inyectado puede dar lugar a que la mayor parte del volumen poroso quede disponible para el almacenamiento de CO₂.

En las formaciones salinas, las estimaciones del volumen potencial de almacenamiento son más bajas y oscilan entre algunos puntos porcentuales y más del 30 por ciento del volumen total de la roca. Una vez inyectada en la formación de almacenamiento, la fracción retenida depende de una combinación de mecanismos de retención física y geoquímica. La retención física para bloquear el desplazamiento del CO₂ hacia arriba la proporciona una capa de pizarra y roca arcillosas sobre la formación de almacenamiento. Esta capa impermeable es conocida como "roca de cubierta". Puede lograrse una retención física adicional con fuerzas capilares que retienen CO₂ en los espacios porosos de la formación. No obstante, en muchos casos, uno o más lados de la formación permanecen abiertos, dando, así, cabida al desplazamiento lateral de CO₂ bajo la roca de cubierta. En estos casos, es importante contar con mecanismos adicionales para la retención a largo plazo del CO₂ inyectado. El mecanismo conocido como retención geoquímica surge cuando el CO₂ reacciona con los fluidos in situ y la roca hospedante.

Primero, el CO₂ se disuelve en el agua in situ. Una vez que esto ha sucedido (en escalas cronológicas de cientos a miles de años), el agua cargada de CO₂ adquiere densidad y, por tanto, se hunde en la formación (en lugar de ascender hacia la superficie). Entonces, las reacciones químicas entre el CO₂ disuelto y los minerales rocosos forman especies iónicas, de manera que una fracción del CO₂ inyectado se convertirá en carbonatos sólidos a lo largo de millones de años.

Otro tipo más de retención se produce cuando el CO₂ es adsorbido de forma preferencial por el carbón o por pizarras arcillosas ricas en sustancias orgánicas, reemplazando gases como el metano. En estos casos, el CO₂ permanecerá retenido mientras la presión y la temperatura se mantengan estables. Estos procesos, por lo general, tendrían lugar a menor profundidad que el almacenamiento de CO₂ en depósitos de hidrocarburos y formaciones salinas.

4.2.2 Distribución geográfica y capacidad de lugares de almacenamiento

Existen regiones con cuencas sedimentarias potencialmente aptas para el almacenamiento de CO₂ en todo el mundo, tanto en la tierra como en el mar. El presente informe se centra en los yacimientos de petróleo y gas, las formaciones salinas profundas y las capas de carbón inexplorables. Otras formaciones o estructuras geológicas posibles (como el basalto, las pizarras bituminosas y gaseosas, las cavernas salinas y las minas abandonadas) representan oportunidades de nichos, o aún no han sido lo suficientemente estudiadas en este momento para poder evaluar su potencial.

Las estimaciones del potencial técnico para las diferentes opciones de almacenamiento geológico se resumen en el cuadro 4.2.

Tipo de depósito	Estimación inferior de la capacidad de almacenamiento (GtCO ₂)	Estimación superior de la capacidad de almacenamiento (GtCO ₂)
Yacimientos de petróleo y gas	675 ^a	900 ^a
Filones de hulla inexplorables (ECBM)	3-15	200
Formaciones salinas profundas	1000	No es seguro, pero posiblemente 10 ⁴

Gráfico 4.2 -Capacidad de almacenamiento para diversas opciones de almacenamiento geológico. La capacidad de almacenamiento comprende opciones que no son económicas.

Las estimaciones y los niveles de confianza se basan en una evaluación de la bibliografía sobre las estimaciones ascendentes regionales y las estimaciones descendentes mundiales. En los estudios publicados no existe ningún enfoque probabilístico para evaluar las estimaciones de la capacidad, y ello sería necesario para cuantificar de forma fiable los niveles de incertidumbre. Las estimaciones generales, especialmente las del límite superior del potencial, varían en gran medida y entrañan un alto grado de incertidumbre debido a las divergentes metodologías utilizadas en los trabajos y a que nuestro conocimiento de las formaciones salinas es relativamente limitado en casi todas las regiones del mundo.

Para los yacimientos de petróleo y gas se dispone de mejores estimaciones, que están basadas en la sustitución de volúmenes de hidrocarburos por volúmenes de CO₂. Cabe señalar que, salvo en el caso de la recuperación mejorada de petróleo, esos depósitos no estarán disponibles para el almacenamiento de CO₂ hasta que los hidrocarburos se hayan agotado, y que los cambios de presión y los efectos geomecánicos causados por la producción de hidrocarburo en el depósito pueden reducir la capacidad real.

No obstante, otra forma de estudiar el potencial de almacenamiento consiste en preguntarse si es probable que sea adecuado para las cantidades de CO₂ que sería necesario evitar por medio de la CAC en el marco de diferentes escenarios de estabilización de los gases de efecto invernadero e hipótesis sobre la utilización de otras opciones de mitigación. El margen estimado del potencial económico para la CAC durante el próximo siglo es, aproximadamente, de 200 a 2 000 Gt de CO₂. Los límites inferiores que figuran en el cuadro 4.2 indican que, en todo el mundo, es prácticamente seguro que hay una capacidad de almacenamiento geológico para 200 Gt de CO₂, y es probable que haya, al menos, para 2 000 Gt de CO₂.

4.3 Almacenamiento oceánico.

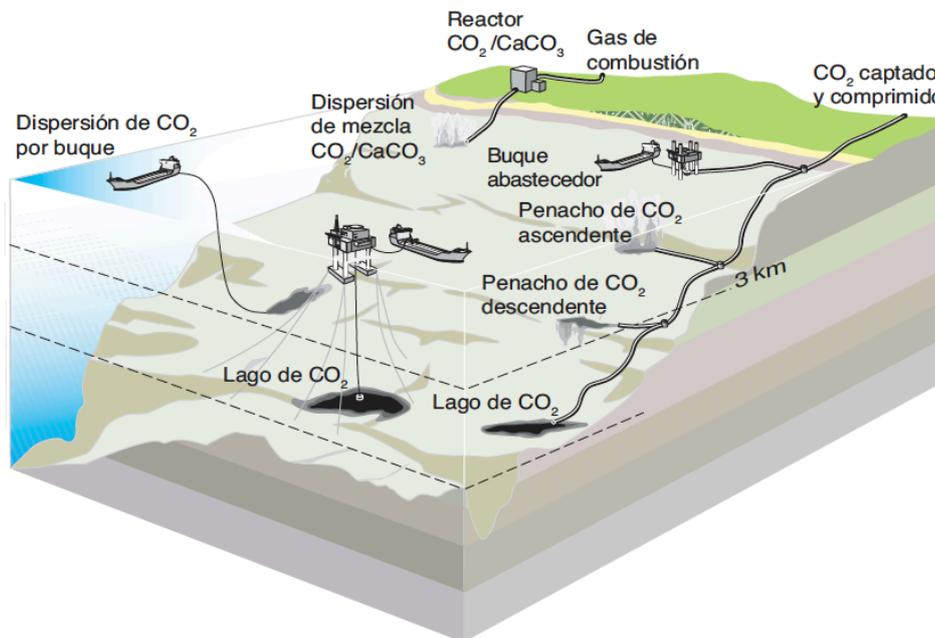


Gráfico 4.3- Métodos de almacenamiento oceánico.

Una posible opción de almacenamiento de CO₂ consiste en inyectar el CO₂ capturado directamente en los fondos oceánicos (a más de mil metros de profundidad), en que la mayor parte quedaría aislada de la atmósfera durante siglos. Ello puede lograrse mediante el transporte de CO₂ por gasoductos o buques a un lugar de almacenamiento oceánico, donde se inyecta en la columna de agua del océano o en los fondos marinos. Posteriormente, el CO₂ disuelto y disperso se convertiría en parte del ciclo global del carbono.

En el gráfico 4.3 se indican algunos de los principales métodos que podrían aplicarse.

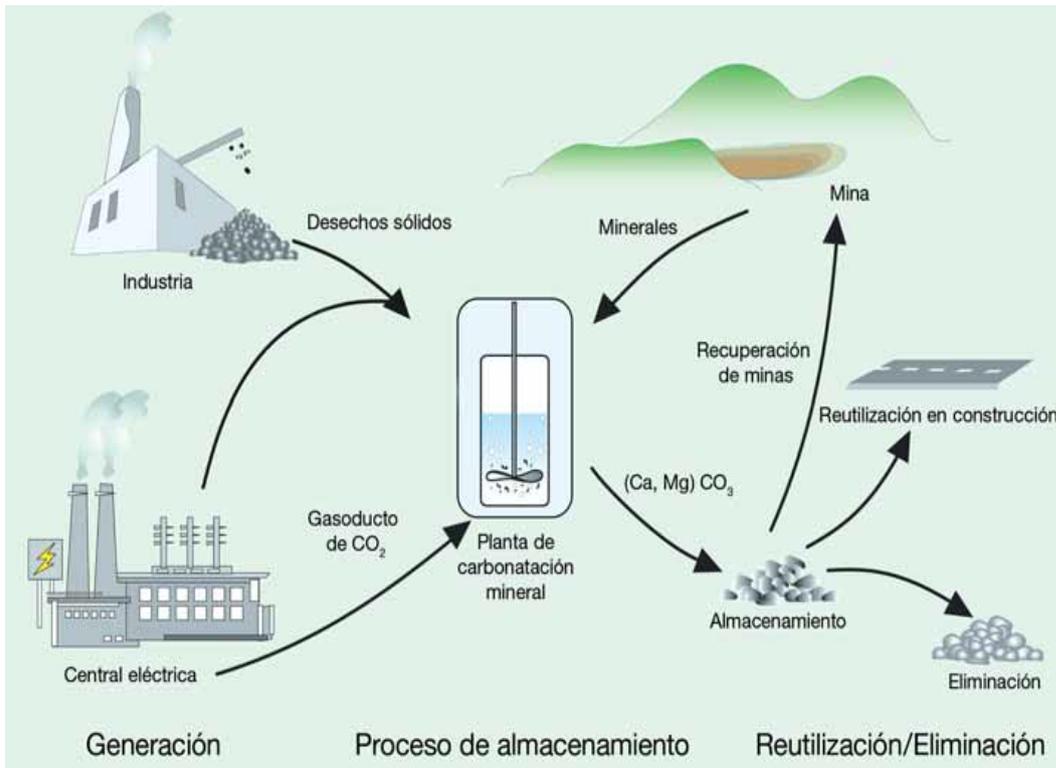


Gráfico 4.4 Flujos de materiales y fases del proceso relacionados con la carbonatación mineral de las rocas de silicatos o los residuos industriales (por gentileza del ECN).

El almacenamiento oceánico aún no se ha desplegado ni demostrado a escala experimental y sigue en la fase de investigación. No obstante, se han realizado experimentos sobre el terreno a pequeña escala, así como 25 años de estudios teóricos, de laboratorio y modelos de almacenamiento oceánico intencional de CO₂.

4.3.1 Mecanismos y tecnología de almacenamiento

Los océanos cubren más del 70 por ciento de la superficie terrestre y su profundidad media es de 3 800 metros. Debido a que el dióxido de carbono es soluble en el agua, se producen intercambios naturales de CO₂ entre la atmósfera y las aguas en la superficie oceánica hasta que se alcanza un equilibrio. Si la concentración atmosférica de CO₂ aumenta, el océano absorbe CO₂ adicional gradualmente. De este modo, los océanos han absorbido alrededor de 500 Gt de CO₂ (140 Gt de C) de un total de 1 300 Gt de CO₂ (350 Gt de C) de emisiones antropógenas liberadas en la atmósfera durante

los últimos 200 años. Como resultado del aumento de las concentraciones atmosféricas de CO₂ causadas por actividades humanas relativas a niveles preindustriales, actualmente los océanos absorben CO₂ con una intensidad de unas 7 Gt de C al año (2 Gt de C al año). La mayor parte de este dióxido de carbono reside ahora en las capas superiores del océano y, hasta la fecha, ha dado lugar a una disminución aproximada del 0,1 del pH en la superficie oceánica debido a la naturaleza ácida del CO₂ en el agua. No obstante, hasta ahora no se ha producido prácticamente ningún cambio en el pH de las profundidades oceánicas. Los modelos prevén que durante los próximos siglos los océanos absorberán, finalmente, la mayor parte del CO₂ liberado en la atmósfera a medida que el CO₂ se disuelve en la superficie oceánica y, posteriormente, se mezcla con las aguas de las profundidades oceánicas. No hay un límite físico práctico de la cantidad de CO₂ antropógeno que puede almacenarse en el océano. No obstante, en una escala cronológica milenaria, la cantidad almacenada dependerá del equilibrio oceánico con la atmósfera. La estabilización de las concentraciones atmosféricas de CO₂ entre 350 y 1 000 ppmv supondría que, con el tiempo, habría entre 2 000 y 12 000 Gt de CO₂ en el océano si no se realizara una inyección de CO₂ intencional.

Por tanto, este margen representa el límite superior de la capacidad del océano para almacenar CO₂ mediante una inyección activa. La capacidad también se vería afectada por los factores ambientales, como el máximo cambio de pH admisible. Los análisis de las observaciones y los modelos de los océanos indican que el CO₂ inyectado quedará aislado de la atmósfera durante, al menos, varios cientos de años, y que la fracción retenida tiende a ser mayor cuando la inyección se realiza a más profundidad como se muestra en el siguiente cuadro:

Año	Profundidad de la inyección		
	800 m	1 500 m	3 000 m
2100	0,78 ± 0,06	0,91 ± 0,05	0,99 ± 0,01
2200	0,50 ± 0,06	0,74 ± 0,07	0,94 ± 0,06
2300	0,36 ± 0,06	0,60 ± 0,08	0,87 ± 0,10
2400	0,28 ± 0,07	0,49 ± 0,09	0,79 ± 0,12
2500	0,23 ± 0,07	0,42 ± 0,09	0,71 ± 0,14

Cuadro 4.5. Fracción de CO₂ retenida para el almacenamiento oceánico en la simulación de siete modelos oceánicos correspondientes a 100 años de inyección continua a tres niveles diferentes de profundidad a partir del año 2000.

Las ideas para aumentar la fracción retenida comprenden la formación de hidratos de CO₂ sólidos y/o lagos de CO₂ líquidos en el fondo del mar, y la disolución de minerales alcalinos como la piedra caliza para neutralizar el CO₂ ácido. La disolución de carbonatos, en caso de que sea práctica, podría prolongar la escala cronológica del

almacenamiento hasta cerca de 10 000 años, minimizando, a un tiempo, los cambios del pH oceánico y de la presión parcial del CO₂. No obstante, este método requeriría cantidades importantes de piedra caliza y de energía para la manipulación de los materiales (aproximadamente, la misma magnitud que las cantidades por tonelada de CO₂ inyectado requeridas para la carbonatación mineral.

4.3.2 Impacto y riesgos ecológicos y ambientales

La inyección de algunas Gt de CO₂ produciría un cambio apreciable en la química de la región oceánica en que se llevara a cabo, mientras que la inyección de cientos de Gt de CO₂ produciría cambios más importantes en la región que hubiera recibido la inyección y acabaría por causar cambios apreciables en todo el volumen oceánico. Las simulaciones de modelos en que se supone una liberación desde 7 ubicaciones a 3 000 m de profundidad y un almacenamiento oceánico que aporta el 10 por ciento del esfuerzo de mitigación para la estabilización a un nivel de 550 ppmv de CO₂ prevén cambios en la acidez (cambios del pH) de más de 0,4 en un 1 por ciento del volumen oceánico, aproximadamente. En comparación, en un caso de estabilización a un nivel de 550 ppmv sin almacenamiento oceánico, se estimó un cambio del pH de más de 0,25 en la superficie oceánica debido a la estabilización con las elevadas concentraciones de CO₂ en la atmósfera. En cualquier caso, un cambio de 0,2 a 0,4 en el pH es considerablemente mayor que las variaciones preindustriales en la acidez oceánica. A lo largo de los siglos, la mezcla de los océanos dará lugar a la pérdida del aislamiento del CO₂ inyectado. A medida que una mayor cantidad de CO₂ fuera alcanzando las aguas de la superficie oceánica, se irían produciendo descargas graduales en la atmósfera desde grandes regiones del océano. No se conoce ningún mecanismo para la liberación repentina o catastrófica en la atmósfera de CO₂ inyectado en el océano.

Los experimentos muestran que la adición de CO₂ puede dañar a los organismos marinos. Los efectos de los niveles elevados de CO₂ han sido estudiados, principalmente, en escalas cronológicas de hasta varios meses en distintos organismos que viven cerca de la superficie oceánica. Los fenómenos observados incluyen la reducción de los índices de calcificación, reproducción, crecimiento, suministro de oxígeno circulatorio y movilidad, así como el aumento gradual de la mortalidad. En algunos organismos, estos efectos se observan como consecuencia de pequeñas adiciones de CO₂. Se prevé una incidencia de mortalidad inmediata en las proximidades de los puntos de inyección o los lagos de CO₂. Los efectos crónicos de la inyección directa de CO₂ en el océano sobre los organismos o ecosistemas en

amplias zonas oceánicas y durante largos períodos de tiempo aún no han sido estudiados. No se ha llevado a cabo ningún experimento controlado del ecosistema en las profundidades oceánicas, por lo que sólo puede ofrecerse una evaluación preliminar de los efectos potenciales sobre el ecosistema. Se prevé que las repercusiones en el ecosistema aumentarán con las crecientes concentraciones de CO₂ y el pH decreciente, pero aún no se conoce el carácter de tales repercusiones, y todavía no se han establecido criterios ambientales para evitar efectos desfavorables. En este momento, tampoco está claro, dado el caso, cómo se adaptarían las especies y los ecosistemas a los cambios químicos prolongados.

4.4 Usos industriales del CO₂

Los usos industriales del CO₂ comprenden los procesos químicos y biológicos en que el CO₂ actúa como reactivo, por ejemplo, los que se utilizan para la producción de urea y metanol, así como diversas aplicaciones tecnológicas que usan directamente el CO₂, como en el sector hortícola, la refrigeración, el envasado de alimentos, la soldadura, las bebidas y los extintores de incendios.

En la actualidad, la tasa aproximada de utilización de CO₂ es de 120 Mt de CO₂ al año (30 Mt de C al año) en todo el mundo, con exclusión de su uso con fines de recuperación mejorada de petróleo. La mayor parte (dos terceras partes del total) se utiliza para producir urea, que se emplea en la fabricación de fertilizantes y otros productos. Cierta cantidad de CO₂ es extraída de pozos naturales y otra proporción se origina en las fuentes industriales –principalmente, las fuentes altamente concentradas como las plantas de producción de amoníaco e hidrógeno que captan CO₂ como parte del proceso de producción.

En principio, los usos industriales del CO₂ pueden contribuir a mantenerlo fuera de la atmósfera mediante su almacenamiento en el “depósito químico de carbono” (a saber, las reservas de productos manufacturados carbonatados). No obstante, en tanto que medida de mitigación del cambio climático, esta opción únicamente tiene valor si la cantidad y la duración del CO₂ almacenado son significativas, y si se registra una reducción neta real de las emisiones de CO₂. La duración típica de la mayor parte del CO₂ utilizado actualmente para los procesos industriales corresponde a períodos de almacenamiento de tan sólo días a meses. Posteriormente, el carbono almacenado es degradado a CO₂ para ser emitido de nuevo a la atmósfera. Esas escalas cronológicas tan breves no aportan una contribución válida a la mitigación del cambio climático. Además, la cifra de 120 Mt de CO₂ al año, correspondiente al uso industrial total, es baja en comparación con las emisiones procedentes de las principales

fuentes antropógenas. Si bien en ciertos procesos industriales se almacena una pequeña proporción de CO₂ (que asciende a un total aproximado de 20 Mt de CO₂ al año) durante un período de hasta varios decenios, la cantidad total que se almacena a largo plazo (en términos de siglos) es, en este momento, igual o inferior a 1 Mt de CO₂ al año, sin perspectivas de que experimente grandes aumentos.

Otra importante cuestión que se plantea es si los usos industriales del CO₂ pueden dar lugar a una reducción neta general de las emisiones de CO₂ mediante la sustitución de otros procesos o productos industriales. Esto sólo puede evaluarse correctamente si se consideran contornos del sistema apropiados para el balance energético y de materiales de los procesos de utilización de CO₂, y si se lleva a cabo un análisis minucioso del ciclo de vida del uso del CO₂ propuesto. La bibliografía en este ámbito es limitada, pero muestra que es difícil estimar cifras exactas y que, en muchos casos, los usos industriales pueden causar un incremento de las emisiones globales en lugar de una reducción neta. Dada la baja fracción de CO₂ que es retenido, el exiguo volumen utilizado y la posibilidad de que la sustitución pueda provocar el aumento de las emisiones de CO₂, cabe concluir que es probable que la contribución de los usos industriales de CO₂ captado a la mitigación del cambio climático.

5 Planta piloto de investigación para la producción de potencia mediante gasificación de algas.

5.1 Antecedentes:

Que el imparable crecimiento de la demanda energética del ser humano, unido a la inevitable e inminente escasez de los recursos suponen unos de los mayores problemas a los que el hombre se ha enfrentado es un hecho indudable.

Si bien es cierto que actualmente existe una nueva familia de tecnologías emergentes en cuanto a la producción de energías sostenibles, aun no se ha llegado a la comprensión de la magnitud del concepto de la "insostenibilidad". Sin necesidad de emitir juicios mas allá de la simple semántica, aferrarse a métodos insostenibles con la intención de que sean duraderos, atenta contra la lógica mas simplista. El desarrollo de las energías y métodos sostenibles se nos plantea pues como la única alternativa a largo plazo.

En un contexto en el cual el consumo del petróleo crece de manera exponencial, aún cuando la ASPO (asociación para el estudio del cenit del petróleo y del gas) reconoce, que el cenit referido al consumo del petróleo convencional ya ha tenido lugar, y en el que la normativa referida a las emisiones de gases de efecto invernaderos como el CO₂ se endurece, la idea de encontrar una solución a ambos problemas de manera simultánea que además sea capaz de ser rentable económicamente se nos plantea casi utópica. No obstante, teniendo en cuenta los recientes avances tecnológicos en materia de energías renovables, es posible afirmar que la responsabilidad de la existencia del problema no radica en las limitaciones de la tecnología, sino en la gestión y administración de la misma.

Actualmente el 90 % del transporte mundial se realiza mediante la combustión de derivados del petróleo. Encontrar sustitutos adecuados para los motores de combustión en vehículos parece una solución mas coherente que la propia sustitución de los mismos.

El biodiesel es un combustible que se obtiene por transesterificación de triglicéridos a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales. El producto obtenido es muy similar al gasóleo obtenido del petróleo y puede usarse en motores de ciclo diesel en el peor de los casos con algunas modificaciones.

Sin embargo su producción puede ser nefasta para los países portadores de la materia prima. En primer lugar tenemos la

destrucción de bosques y otra vegetación originaria, tal como se describió anteriormente, pero además, la expansión masiva de estos cultivos significa un atentado a la soberanía alimentaria de los pueblos, porque estos dejan de producir alimentos para su población, con el fin de producir "combustible limpio" para los países europeos.

Así por ejemplo, en Argentina se planea incrementar la producción de soya a 100 millones de toneladas, lo que significará un altísimo costo ambiental y social para el pueblo argentino, como el despoblamiento del campo, la creciente deforestación y desertificación de los suelos, y por consiguiente a mayor hambre en las poblaciones por iniquidad social y crecientes desplazamientos de otros cultivos alimenticios.

Una agricultura a gran escala, como la que se requiere para cubrir la demanda por biocombustibles, es altamente demandante de insumos (derivados de petróleo), los que a más de producir mayores emisiones de CO₂ son contaminantes ambientales.

Las predicciones para Brasil son más alarmantes, pues este país podría convertirse en el líder mundial en la sustitución de los combustibles fósiles por fuentes de energía renovables, con todos los impactos que esto supone. Aunque en Brasil los biocombustibles han sido obtenidos de caña, la creciente expansión de la soya hará inevitable una sustitución hacia este cultivo.

Estados Unidos destina el 30 % de su producción total de vegetales como el maíz a la producción de biodiesel. No obstante esto plantea el dilema de usar suelo fértil para la producción de combustible.

No obstante actualmente es posible obtener biopetróleo a partir del cultivo de algas, cuyos únicos requerimientos son CO₂, agua y sol. El cultivo pues de estas algas no solo evitara la emisión de cientos de toneladas de CO₂ a la atmósfera, sino que también producirá el biopetróleo a partir del cual se podrán conseguir sustitutos para los distintos combustibles fósiles usados actualmente.

De este compuesto bruto podrán extraerse los siguientes derivados:

- **Bioetanol:** Etanol generado a partir de la biomasa o de una fracción biodegradable de residuos.
- **Biodiésel:** éster metílico generado a partir de un aceite vegetal, algas o animal de calidad similar al gasóleo.
- **Biogás:** combustible gaseoso generado a partir de la biomasa de vegetales y/o a partir de la fracción biodegradable de

los residuos.

- **Biometanol:** metanol generado a partir de la biomasa de vegetales.
- **Biodimetiléter:** dimetiléter generado a partir de la biomasa de vegetales.
- **BioMTBE (metil ter-butil éter):** combustible generado a partir del biometanol.
- **Biocarburantes sintéticos:** hidrocarburos sintéticos o sus mezclas, generados a partir de la biomasa vegetal.
- **Aceite vegetal puro:** obtenido a partir de plantas oleaginosas mediante presión, extracción u otros procedimientos comparables, crudo o refinado, pero sin modificación química.

Sin embargo, el alga en si misma también supone un componente útil, ya que posee, una vez seca, un poder calorífico similar al del carbón y será de vital importancia en la aplicación para el presente proyecto.

El 100% de las fuentes de energías actuales proceden directa o indirectamente de la energía solar, a excepción de la energía nuclear. El principal reto de las tecnologías emergentes consiste en extraer el mayor rendimiento posible a menor costo.

Pongamos por ejemplo el caso de las placas solares, fotovoltaicas o las plantas termosolares. Todas ellas plantean la problemática de limitar su producción a las horas de luz. Actualmente las principales líneas de investigación en cuanto a estas tecnologías se refiere, pasan por la acumulación de la energía durante las horas de sol para conseguir una producción uniforme mediante el calentamiento de sales. No obstante, dada su naturaleza, este proceso posee ciertas limitaciones en cuanto a su rendimiento, y un impacto ambiental considerable.

El sistema que aquí se expone consiste en utilizar la energía solar para la producción natural de algas para su combustión. Dado que se trata de un combustible, este permite su almacenamiento y en consecuencia un funcionamiento constante de la cámara de combustión y de la turbina, evitando así las limitaciones naturales de cualquier proceso dependiente de la luz solar.

5.2 Nuestra propuesta.

Como ya se ha expuesto con anterioridad en este proyecto, la verdadera innovación referida al tema de la energía y el ser humano radica en una correcta gestión de los recursos y las tecnologías ya existentes. En este contexto, parece que la solución es más bien una medida política que tecnológica. No obstante, para poder conseguir la sostenibilidad de los procesos es imperativo que existan posibilidades para que lo permitan. Es decir, si una planta de producción de potencia genera CO₂ podemos exigir la correcta gestión del mismo siempre y cuando existan posibilidades tecnológicas para gestionarlo.

Esta es la verdadera intención de este proyecto, fomentar la investigación en la línea de incrementar la sostenibilidad de los procesos ya existente en cuanto a las emisiones de CO₂, en este caso, mediante el cultivo de algas, y quizás con el tiempo conseguir de la gestión de desechos gaseosos, una continuación del proceso productivo, rentable y sostenible.

Nuestra propuesta consiste en la construcción de un sistema retroalimentado de combustión de alga seca en el que el mismo CO₂ producto de dicha combustión sirva de nutriente para el cultivo.

Para ello se optará por la tecnología de gasificación anteriormente descrita en este mismo proyecto, con el fin de facilitar la separación del syngas combustible y el CO₂ previo a la propia combustión.

Dado que se trata de una tecnología innovadora, las dimensiones de la instalación objeto de este proyecto son las propias de una planta piloto, con el fin de determinar datos empíricos y optimizar tiempos, espacios y recursos para su implantación.

5.3 El proceso

El proceso consiste en la generación de energía eléctrica mediante una turbina gas. Esta se alimenta del syngas combustible resultado de la gasificación del alga.

Hasta ahora las plantas de cultivo de algas se han adjuntado a industrias de cogeneración con el fin de captar el CO₂ emitido por ellas, y siempre orientadas a la producción de biopetróleo. En este

caso, el propio alga supondrá el combustible para la caldera ya que posee un poder calorífico similar al del carbón.

5.3.1 Primera fase: Cultivo.

La producción de biocombustibles mediante el cultivo de algas es un proceso novedoso que aun se encuentra en constante desarrollo. No obstante existen empresas que tras una larga experiencia en el sector ya han llegado a conclusiones empíricas satisfactorias y fácilmente asumibles por este proyecto. Oilfox (Argentina) es una de estas empresas, y tras 6 años de ensayos ha concluido que la forma de cultivo mas eficiente es el realizado en invernaderos. No obstante dichos datos empíricos no son directamente extrapolables a otras regiones del planeta, ya que cada una tiene su condición natural.

Entre los distintos elementos a tener en cuenta podemos destacar:

La iluminación:

Aunque existe una cantidad y calidad de la iluminación precisa para cada especie de alga y tipo de cultivo, por regla general el rendimiento del cultivo es directamente proporcional a la cantidad de luz.

La inyección de CO₂:

Es importante conseguir una saturación constante del CO₂ disuelto en el agua, ya que este no debe ser nunca un factor limitante en su producción. La disolución debe hacerse de manera simple y económica para no poner en peligro la sostenibilidad del proyecto.

En nuestro caso, el cultivo se realizará mediante una piscina-invernadero, respetando las conclusiones empíricas fruto de la experiencia de la empresa antes mencionada. Se requerirá para ello un plástico protector en forma de cúpula de características lumínicas similares a las de cualquier invernadero, con el fin de difuminar la luz penetrante lo máximo posible.

Con la intención de conseguir un proceso lo mas continuo posible, la piscina cuenta con una estructura alargada zigzagueante y existen aspas encargadas de producir corrientes superficiales a favor de la línea productiva.

A continuación, mediante un sistema de cintas transportadoras, una mesa a modo de filtro y un peine, separamos las partes mas sólidas de la superficie de la piscina, ya que es en ellas donde se encuentra mayor cantidad de alga, y se acumula en bañeras de

secado que alimentan directamente la cámara de combustión. El secadero cuenta con ventiladores y leve sistema de calefacción que sin incrementar el gasto de energía eléctrica de manera excesiva acelera considerablemente el proceso de secado. No obstante, la cúpula también es traslúcida permitiendo fomentar aun más un secado natural.

Este proceso de cultivo se lleva a cabo con una cantidad considerable de tiempo de antelación con respecto a la quema y en consecuencia a la puesta en marcha de la turbina, con el fin de conseguir una reserva constante de la biomasa y una producción uniforme de energía eléctrica.

5.3.2 Segunda fase: Cámara de gasificación.

Para la combustión del alga se ha adoptado el modelo de cámara a partir de un diseño de la empresa Dall Energy. Este modelo de cámara permite un margen de humedad de entre 0 y 60%, lo cual resulta muy ventajoso cuando las condiciones climatológicas no permitan un secado natural completo del combustible. La naturaleza de la investigación razón de ser de esta planta piloto es la retroalimentación, mediante el CO₂ emitido por la combustión, del propio cultivo. Por este motivo es necesario que la cámara de combustión incorpore sistemas de captación de CO₂ como los descritos al inicio de este proyecto.

La unidad está dividida en tres partes: la cámara de combustión, donde el combustible se transforma en gas de alta temperatura y cenizas; el sistema de refrigeración de alta temperatura donde los gases de escape son enfriados en seco; y el sistema de refrigeración de baja temperatura, donde los gases de escape son enfriados empleando la energía de condensación del vapor de agua.

Solo se introduce aire en los procesos que realmente necesiten oxígeno, como la semicombustión del material sólido y la del gas.

En el fondo de la cámara se ubica un gasificador updraft (en contracorriente) mediante aire. Aquí los sólidos se transforman en gas combustible y en cenizas. En la capa superior, el combustible es secado y pirolizado. El calor para estos dos procesos –secado y pirólisis- proviene de la gasificación de los gases, por debajo, y de la radiación de la combustión de los mismos, por encima. Los gases generados en el fondo son quemados en la sección superior, en un proceso de gran estabilidad.

El sistema está pensado para utilizar material con un contenido

en humedad del 60%. Cuando el combustible está más seco, se le añade vapor condensado procedente de la unidad de refrigeración de baja temperatura. Se consigue así una temperatura adiabática de llama de 1050-1100°C cuando el contenido de oxígeno en los gases de escape es del 4% (sobre materia seca). Este contenido corresponde a un gas de combustión con un valor lambda de 1.3 (mezcla pobre).

Así, independientemente del contenido de humedad del combustible, todo el sistema operará con un gas de composición igual a la debida a un combustible con un 60% de humedad.

Para obtener una eficiencia elevada, los gases de escape son enfriados hasta una temperatura de 35-40°C. La baja temperatura de humos junto con el bajo contenido en oxígeno de los gases de escape ofrecen como resultado una eficiencia muy elevada.

Así se consigue una separación de los distintos componentes gaseosos del combustible antes incluso de la propia combustión del gas resultante, posibilitando la canalización directa del CO₂ a la zona de cultivo. Cabe destacar que el objeto del presente proyecto es permitir la investigación de las técnicas mas eficientes.

5.3.3 Tercera fase: Turbina de gas

El syngas resultante de la gasificación del alga, es el combustible usado por una turbina de gas, donde su expansión produce el giro de los álabes y a través del grupo de transmisión, la producción de energía eléctrica.

5.4 Recirculación del CO₂ y del agua.

Una vez gasificada el alga, el CO₂ resultante es conducido por un sistema de tuberías e impulsado por una bomba específica de nuevo a la piscina de cultivo, donde servirá de alimento a las algas. Para facilitar la disolución progresiva del mismo, la piscina de cultivo cuenta con un sistema simple de inyección uniforme.

De la misma forma, el agua recogida por la tolva debajo de la mesa de filtrado es bombeada también a la piscina consiguiendo así la mayor eficiencia posible reduciendo al mínimo el consumo de materias primas.

6 Pliego de condiciones

Capítulo I- Descripción del proyecto

El presente proyecto tiene como objeto el diseño y estudio de una planta piloto de producción y combustión de algas cuya finalidad es la investigación y el estudio del rendimiento del proceso que se realiza en la misma, así como de su correcta ubicación y la correcta organización en el interior de la planta industrial de la maquinaria, la cual también será elegida y detallada según la capacidad de la planta.

Capítulo II- Condiciones generales

El presente Pliego forma parte de la documentación del Proyecto, que se cita y regirá en las obras para la realización del mismo.

Las dudas que se planteasen en su aplicación o interpretación serán dilucidadas por el Ingeniero Director de la obra.

Por el mero hecho de intervenir en la obra, se presupone que la Contrata y los gremios o subcontratas conocen y admiten el presente Pliego de Condiciones. Los trabajos a realizar se ejecutarán de acuerdo con el Proyecto y demás documentos redactados por el Ingeniero autor del mismo.

La descripción del Proyecto y los planos de que consta figuran en la Memoria. Cualquier variación que se pretendiere ejecutar sobre la obra proyectada deberá ser puesta, previamente, en conocimiento del Ingeniero Director, sin cuyo conocimiento no será ejecutada.

En caso contrario, la Contrata, ejecutante de dicha unidad de obra, responderá de las consecuencias que ello originase. No será justificante ni eximente a estos efectos, el hecho de que la indicación de variación proviniera del señor Propietario.

Asimismo, la Contrata nombrará un Encargado General, el cual deberá estar constantemente en obra, mientras en ella trabajen obreros de su gremio.

La misión del Encargado será la de atender y entender las órdenes de la Dirección Facultativa, conocerá el presente "Pliego de Condiciones" exhibido por la Contrata y velará de que el trabajo se ejecute en buenas condiciones y según las buenas artes de la construcción.

Se dispondrá de un "Libro de Ordenes y Asistencias" del que se hará cargo el Encargado que señale la Dirección. La Dirección escribirá en el mismo aquellos datos, órdenes o circunstancias que estime convenientes. Asimismo, el Encargado podrá hacer uso del mismo, para hacer constar los datos que estime convenientes.

El citado "Libro de Ordenes y Asistencias" se regirá según el Decreto 462/1.971 y la Orden de 9 de Junio de 1.971.

2.1- Condiciones generales de índole facultativa.

Es obligación de la Contrata, el ejecutar cuanto sea necesario para la buena construcción y aspecto de las obras, aún cuando no se halle expresamente estipulado en los Pliegos de Condiciones, siempre que, sin separarse de su espíritu y recta interpretación, lo disponga el Ingeniero Director y dentro de los límites de posibilidades que los presupuestos determinen para cada unidad de obra y tipo de ejecución.

Las reclamaciones que el contratista quiera hacer contra las órdenes emanadas del Ingeniero Director, solo podrá presentarlas a través del mismo ante la Propiedad, si ellas son de orden económico y de acuerdo con las condiciones estipuladas en los pliegos de condiciones correspondientes, contra disposiciones de orden técnico o facultativo del Ingeniero Director, no se admitirá reclamación alguna, pudiendo el Contratista salvar su responsabilidad, si lo estima oportuno, mediante exposición razonada, dirigida al Ingeniero Director, el cual podrá limitar su contestación al acuse de recibo que, en todo caso, será obligatorio para este tipo de reclamaciones.

Por falta en el cumplimiento de las Instrucciones de los Ingenieros o a sus subalternos de cualquier clase, encargados de la vigilancia de las obras, por manifiesta incapacidad o por actos que comprometan y perturben la marcha de los trabajos, el Contratista tendrá obligación de sustituir a sus dependientes y operarios, cuando el Ingeniero Director lo reclame.

Obligatoriamente y por escrito, deberá el Contratista dar cuenta al Ingeniero Director del comienzo de los trabajos, antes de transcurrir veinticuatro horas de su iniciación.

El Contratista, como es natural, debe emplear los materiales y mano de obra que cumplan las condiciones exigidas en las "Condiciones generales de índole técnica" del "Pliego General de Condiciones Varias de la Edificación" y realizará todos y cada uno de los trabajos contratados, de acuerdo con lo especificado también en dicho documento.

Por ello, y hasta que tenga lugar la recepción definitiva de la instalación, el Contratista es el único responsable de la ejecución de los trabajos que ha contratado y de las faltas y defectos que, en éstos, puedan existir, por su mala ejecución o por la deficiente calidad de los materiales empleados o aparatos colocados, sin que pueda servirle de excusa ni le otorgue derecho alguno la circunstancia de que el Ingeniero Director o sus subalternos no le haya llamado la atención sobre el particular, ni tampoco el hecho de que hayan sido valoradas en las certificaciones parciales de la obra que siempre se supone que se extienden y abonan a buena cuenta.

Como consecuencia de lo anteriormente expresado, cuando el Ingeniero Director o su representante en la obra adviertan vicios o defectos en los trabajos ejecutados, o que los materiales empleados, o que los aparatos colocados no reúnen las condiciones preceptuadas, ya sea en el curso de la ejecución de los trabajos, o finalizados estos y antes de verificarse la recepción definitiva de la obra, podrán disponer que las partes defectuosas sean demolidas y reconstruidas de acuerdo con lo contratado y todo ello a expensas de la Contrata.

Si el Ingeniero Director tuviese fundadas razones para creer en la existencia de defectos ocultos en las obras ejecutadas, ordenará efectuar, en cualquier tiempo y antes de la recepción definitiva, las demoliciones que crea necesarias para reconocer los trabajos que suponga defectuosos.

Los gastos de demolición y reconstrucción que se ocasionen, serán de cuenta del Contratista, siempre que los vicios existan realmente, y, en caso contrario, correrán a cargo del propietario.

No se procederá al empleo y colocación de los materiales y de los aparatos sin que antes sean examinados y aceptados por el Ingeniero Director, en los términos que prescriben los Pliegos de Condiciones, depositando al efecto, el Contratista, las muestras y modelos necesarios, previamente contraseñados, para efectuar con ellos las comprobaciones, ensayos o pruebas preceptuadas en el Pliego de Condiciones, Vigente en la obra.

Los gastos que ocasionen los ensayos, análisis, pruebas, etc., antes indicados, serán de cargo del Contratista.

Cuando los materiales o aparatos no fueran de calidad requerida o no estuvieren perfectamente preparados, el Ingeniero Director dará orden al Contratista para que los reemplace por otros que se ajusten a las condiciones requeridas por los Pliegos o, a falta de éstos, a las órdenes del Ingeniero Director.

Serán de cuenta y riesgo del Contratista, los andamios, cimbras, máquinas y demás medios auxiliares que para la debida marcha y ejecución de los trabajos se necesiten, no cabiendo, por tanto, al Propietario responsabilidad alguna por cualquier avería o accidente personal que pueda ocurrir en las obras por insuficiencia de dichos medios auxiliares.

La recepción de la instalación tendrá como objeto el comprobar que la misma cumple las prescripciones de la Reglamentación vigente y las especificaciones de las Instrucciones Técnicas, así como realizar una puesta en marcha correcta y comprobar, mediante los ensayos que sean requeridos, las prestaciones de contabilidad, exigencias de uso racional de la energía, contaminación ambiental, seguridad y calidad que son exigidas.

Todas y cada una de las pruebas se realizarán en presencia del director de obra de la instalación, el cual dará fe de los resultados por escrito.

A lo largo de la ejecución deberá haberse hecho pruebas parciales, controles de recepción, etc., de todos los elementos que haya indicado el director de obra. Particularmente todas las uniones o tramos de tuberías, conductos o elementos que por necesidades de la obra vayan a quedarse ocultos, deberán ser expuestos para su inspección o expresamente aprobados, antes de cubrirlos o colocar las protecciones requeridas.

Terminada la instalación, será sometida por partes o en su conjunto a las pruebas que se indican, sin perjuicio de aquellas otras que solicite el director de la obra.

Una vez realizadas las pruebas finales con resultados satisfactorios para el director de obra, se procederá, al acto de recepción provisional de la instalación. Con este acto se dará por finalizado el montaje de la instalación.

Transcurrido el plazo contractual de garantía, en ausencia de averías o defectos de funcionamiento durante el mismo, o habiendo

sido estos convenientemente subsanados, la recepción provisional adquirirá carácter de recepción definitiva, sin realización de nuevas pruebas, salvo que por parte de la propiedad haya cursado aviso en contra antes de finalizar el periodo de garantía establecido.

Es condición previa para la realización de las pruebas finales que la instalación se encuentre totalmente terminada de acuerdo con las especificaciones del proyecto, así como que haya sido previamente equilibrada y puesta a punto y se hayan cumplido las exigencias previas que haya establecido el director de obra tales como limpieza, suministro de energía, etc.

Como mínimo deberán realizarse las pruebas específicas que se indican referentes a las exigencias de seguridad y uso racional de la energía. A continuación se realizarán las pruebas globales del conjunto de la instalación.

Además de todas las facultades particulares, que corresponden al Ingeniero Director, expresadas en los Art. precedentes, es misión específica suya la dirección y vigilancia de los trabajos que en las obras se realicen, bien por sí o por medio de sus representantes técnicos y ello con autoridad técnica legal, completa e indiscutible, incluso en todo lo no previsto, específicamente, en el "Pliego General de Condiciones Varias de la Edificación", sobre las personas y cosas situadas en la obra y relación con los trabajos que, para la ejecución de las instalaciones u obras anejas, se lleven a cabo, pudiendo incluso, pero con causa justificada, recusar al Instalador, si considera que, el adoptar esta resolución es útil y necesaria para la debida marcha de la obra.

2.2- Condiciones generales de índole económica.

Como base fundamental de estas "Condiciones Generales de índole Económica", se establece el principio de que el Contratista debe percibir el importe de todos los trabajos ejecutados, siempre que éstos se hayan realizado con arreglo y sujeción al Proyecto y Condiciones Generales particulares que rijan la construcción del edificio y obra aneja contratada.

Si el Contratista se negase a hacer por su cuenta los trabajos precisos para utilizar la obra en las condiciones contratadas, el Ingeniero Director, en nombre y representación del Propietario, las ordenará ejecutar a un tercero, o directamente por administración, sin perjuicio de las acciones legales a que tenga derecho el Propietario.

Los precios de unidades de obra, así como los de los materiales o de mano de obra de trabajos, que no figuren entre los contratados,

se fijarán contradictoriamente entre el Ingeniero Director y el Contratista o su representante expresamente autorizado a estos efectos. El Contratista los presentará descompuestos, siendo condición necesaria la presentación y la aprobación de estos precios, antes de proceder a la ejecución de las unidades de obra correspondientes.

Si el Contratista, antes de la firma del Contrato, no hubiese hecho la reclamación u observación oportuna, no podrá, bajo ningún pretexto de error u omisión, reclamar aumento de los precios fijados en el cuadro correspondiente del presupuesto que sirve de base para la ejecución de las obras.

Tampoco se le admitirá reclamación de ninguna especie fundada en indicaciones que, sobre las obras, se hagan en la Memoria, por no ser este documento el que sirva de base a la Contrata. Las equivocaciones materiales o errores aritméticos en las cantidades de obra en su importe, se corregirán en cualquier época que se observen, pero no se tendrán en cuenta a los efectos de la rescisión del Contrato, señalados en los documentos relativos a las "Condiciones Generales o Particulares de índole Facultativa", sino en el caso de que el Ingeniero Director o el Contratista los hubieran hecho notar dentro del plazo de cuatro meses contados desde la fecha de la adjudicación. Las equivocaciones materiales no alterarán la baja proporcional hecha en la Contrata, respecto del importe del presupuesto que ha de servir de base a la misma, pues esta baja se fijará siempre por la relación entre las cifras de dicho presupuesto, antes de las correcciones y la cantidad ofrecida.

El Contratista deberá percibir el importe de todas aquellas unidades de obra que haya ejecutado, con arreglo a sujeción a los documentos del Proyecto, a las condiciones de la Contrata y a las órdenes e instrucciones que, por escrito, entregue el Ingeniero Director, y siempre dentro de las cifras a que asciendan los presupuestos aprobados.

Tanto en las certificaciones como en la liquidación final, las obras serán, en todo caso, abonadas a los precios que para cada unidad de obra figuren en la oferta aceptada, a los precios contradictorios fijados en el transcurso de las obras, de acuerdo con lo previsto en el presente "Pliego de Condiciones Generales de índole Económica" a estos efectos, así como respecto a las partidas alzadas y obras accesorias y complementarias.

En ningún caso, el número de unidades que se consigne en el Proyecto o en el Presupuesto podrá servir de fundamento para reclamaciones de ninguna especie.

En ningún caso podrá el Contratista, alegando retraso en los pagos, suspender trabajos ni ejecutarlos a menor ritmo que el que les corresponda, con arreglo al plazo en que deban terminarse.

No se admitirán mejoras de obra, más que en el caso en que el Ingeniero Director haya ordenado por escrito la ejecución de trabajos nuevos o que mejoren la calidad de los contratados, así como la de los materiales y aparatos previstos en el Contrato. Tampoco se admitirán aumentos de obra en las unidades contratadas, salvo caso de error en las mediciones del proyecto, a menos que el Ingeniero Director ordene, también por escrito, la ampliación de las contratadas.

El Contratista estará obligado a asegurar la instalación contratada, durante todo el tiempo que dure su ejecución, hasta la recepción definitiva, la cuantía del seguro coincidirá, en cada momento, con el valor que tengan, por Contrata, los objetos que tengan asegurados.

Si el Contratista, siendo su obligación, no atiende a la conservación de la instalación durante el plazo de garantía, en el caso de que el edificio no haya sido ocupado por el Propietario, procederá a disponer todo lo que sea preciso para que se atienda al mantenimiento, limpieza y todo lo que fuere menester para su buena conservación, abonándose todo ello por cuenta de la Contrata.

El Ingeniero Director se niega, de antemano, al arbitraje de precios, después de ejecutada la obra, en el supuesto que los precios base contratados no sean puestos en su conocimiento previamente a la ejecución de la obra.

2.3- Condiciones generales de índole legal

Ambas partes se comprometen, en sus diferencias, al arbitrio de amigables componedores, designados, uno de ellos por el Propietario, otro por la Contrata y tres Ingenieros por el C.O. correspondiente, uno de los cuales será forzosamente, el Director de la Obra.

El Contratista es responsable de la ejecución de las obras en las condiciones establecidas en el Contrato y en los documentos que componen el Proyecto (la Memoria no tendrá consideración de documento del Proyecto).

Como consecuencia de ello, vendrá obligado a la demolición y construcción de todo lo mal ejecutado, sin que pueda servir de excusa el que el Ingeniero Director haya examinado y reconocido la

construcción durante las obras, ni el que hayan sido abonadas en liquidaciones parciales.

Todos los trabajos o materiales empleados cumplirán la "Resolución General de Instrucciones para la Construcción", de 31 de Octubre de 1.986.

En todos los trabajos que se realicen en la obra se observarán y el encargado será el responsable de hacerlas cumplir, las normas que dispone el vigente Reglamento de seguridad en el Trabajo en la industria de la construcción, aprobado el 20 de Mayo de 1.952, y las Ordenes complementarias de 19 de Diciembre de 1.953 y 23 de Septiembre de 1.966, así como lo dispuesto en la Ordenanza general de Seguridad e Higiene en el Trabajo, aprobado por Orden de 9 de Marzo de 1.971.

Capítulo III- Condiciones particulares del equipo industrial

3.1- Objeto del pliego de condiciones particulares

El presente pliego recoge las prescripciones técnicas que regirán el suministro de un equipo industrial de cultivo y combustión de algas como biomasa.

3.2- Normativa aplicable

Normativa general (seguridad y salud, medioambiental y tramitación)

- Código Técnico de la Edificación. Documento Básico de Seguridad Estructural Acciones en la Edificación. CTE DB-SE-AE.
- Código Técnico de la Edificación. Documento básico de Salubridad. CTE DB-HS.
- Instrucción de hormigón estructural. Real Decreto 1247/2008, de 18 de Julio (EHE-98).
- Reglamento de los Servicios de Prevención, y el Real Decreto 1627/1997, de 24 de octubre, por el que se establecen las disposiciones mínimas de seguridad y salud en las obras de construcción. Real Decreto 604/2006, de 19 de mayo.
- Disposiciones mínimas de seguridad y salud en los lugares de trabajo. Real Decreto 486/1997, de 14 de abril.

- Industrias en General. Establece el procedimiento para la instalación, ampliación, traslado y puesta en funcionamiento de los establecimientos industriales, así como el control, responsabilidad y régimen sancionador de los mismos. Decreto 59/2005, de 1 de marzo. Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía.

- Real Decreto 72/1992, de 5 de mayo, por el que se aprueban las normas técnicas para la accesibilidad y la eliminación de barreras arquitectónicas, urbanísticas y en el transporte en Andalucía.

- Ley 7 del 2007, de 9 de julio, de Gestión Integrada de la Calidad Ambiental (GICA).

Normativa específica a la actividad

Real Decreto 2060/2008, de 12 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento de equipos a presión y sus instrucciones técnicas complementarias.

Al estar las instalaciones que se proyectan situadas en el término municipal de Sevilla, cumplirán en todo momento las ordenanzas reguladoras del Excmo. Ayuntamiento de Sevilla para dicho emplazamiento.

3.3- Características generales del equipo industrial.

El equipo se compone de:

Bomba de agua centrífuga autoaspirante multicelular.

Bomba de cuerpo y disco porta cierre fabricados en acero inox AISI 304. Turbina y difusores noryl. Eje de motor en acero inox AISI-416. Cierre metálico, cerámica y grafito. Motor de dos polos. Equipada con protección térmica con rearme automático. Bajo nivel de ruido.

Turbina de gas (paquete de turbina de gas empacotada Siemens)

Paquete de cogeneración de turbina de gas industrial de 5,25 MW(e), que incluye una turbina de gas SGT-100, un generador y equipos auxiliares, que proporciona calor y electricidad.

Quemadores de bajas emisiones (sistema en seco DLE) para minimizar emisiones de NO_x. Turbogrupos para generación de energía eléctrica y auxiliares. Combustible apropiado gas natural, a 50/60 Hz de frecuencia. Consumo específico 11.613 KJ/kWh y relación de compresión 15,6:1.

Cámara de gasificación de biomasa Dall Energy.

Cámara de gasificación o semicombustión updraft.
(Proyecto paralelo suministrado por Dall Energy).

Sistema de aspas

Sistema de aspas giratorias superficiales para la superficie de la piscina, incluyendo sistema de giro mediante motor e instalación.

Bomba de gas y aire Schwarzer Precision

Bombas OEM desarrolladas para grandes volúmenes de hasta 20 l/min. Capacidad de presión 2 bar y 8

7 Estudio de impacto ambiental

En primer lugar es importante señalar que al tratarse de una planta piloto de investigación, las posibles emisiones o impactos medioambientales no suponen un problema ya que se realiza en un orden de magnitud muy inferior a cualquier tipo de normativa. No obstante la tecnología utilizada esta fundamentada en un balance de materia sin reactivos indeseados, salvo la ceniza correspondiente a la gasificación de la biomasa. Esta ceniza no resulta un agente contaminante y es fácilmente recogida y reutilizada. Es un bien productivo de manera industrial, y hoy en día es destinada a diferentes usos como son utilizadas como relleno en materiales cerámicos o como aditivos a cementos, así como su uso como fertilizantes en terrenos agrícolas debido a sus características alcalinas y a sus altas concentraciones de nutrientes minerales.

Obviamente el CO₂ resultante de la combustión del syngas, como ya se ha expuesto a lo largo de este proyecto, es refiltrado a la piscina invernadero donde sirve de alimento a nuevas algas, consiguiendo así un proceso de una gran eficiencia, y evitando así su emisión a la atmósfera, y el syngas quemado en la turbina no emite CO₂ (capítulo 2, pre-combustión-gasificación).

El resto de posibles gases procedentes de la combustión se generan en pequeñas proporciones fácilmente desestimables por este estudio. Aun así, dado que, como ya se ha repetido con anterioridad, se trata de una planta piloto, este estudio así como el proyecto en si se actualizará una vez obtenido resultados empíricos consecuencia de la actividad objeto de este proyecto.

8 Comparativa de tecnologías

Es correcto afirmar que casi todas las fuentes de energía usadas por el hombre son consecuencia directa o indirecta del aporte energético solar. Por ejemplo, la energía eólica aprovecha el viento generado por las diferencias de temperaturas a su vez generadas por la acción del Sol. Este también interviene en la fosilización de los restos orgánicos como la carbonificación de los restos vegetales que dan lugar al carbón. Se puede decir que si todas las fuentes de energía son "hijas" de la radiación solar la energía nuclear es "hermana". En este sentido, el uso de las diferentes tecnologías se determina en función del rendimiento que son capaces de extraer del Sol.

Hoy en día el avance de la tecnología nos otorga una gran cantidad de procesos por los que somos capaces de extraer energía. En este contexto, la verdadera innovación no consiste en un nuevo proceso revolucionario que permita una energía libre, limpia e ilimitada, sino que radica en la gestión de los recursos y tecnologías ya existentes. Obviamente, no tiene sentido pues comparar la eficiencia de un ciclo combinado de quema de carbón con la de un campo de placas solares. No obstante, existen tecnologías renovables cuyas competencias se solapan dada su utilización en condiciones climatológicas y ambientales similares. Así, por ejemplo, en un desierto árido sin suelo fértil, con unas condiciones de altas temperaturas, y una radiación solar constante y uniforme, si es posible comparar la eficiencia de ciertas tecnologías actuales como son las centrales termoeléctricas o las placas fotovoltaicas con la propuesta en este proyecto.

Efectivamente, de la misma forma que cuando el sol irradia en la superficie de una placa fotovoltaica se producen oscilaciones entre las capas mas externas de los electrones en átomos de silicio y se crea energía eléctrica, un organismo como las microalgas la "asimilan" para realizar la fotosíntesis y mediante una serie de reacciones químicas proliferar en un medio con suficientes nutrientes, creando energía química almacenada en el propio microorganismo. Si consiguiéramos extraer de ese microorganismo la energía química almacenada en él mediante esa cadena de reacciones, tendría sentido compara cual de los dos procesos (las placas fotovoltaicas y las microalgas) capaz de extraer mas energía del Sol, consumiendo la menor cantidad de recursos y en el menor tiempo posible.

Por este motivo, se realiza en este apartado una comparativa de aspectos fundamentales características principales de estas tecnologías.

En primer lugar cabe destacar el hecho de que no contamos con datos numéricos verídicos y comprobados empíricamente, ya que es precisamente ese el objetivo de la implantación de esta planta piloto. En consecuencia los aspectos fundamentales característicos de estas tecnologías si serán motivo de comparación.

Si bien es cierto que un centro de placas fotovoltaicas genera electricidad prácticamente sin intervención técnica, es imprescindible para su implantación la previa construcción de las mismas, proceso que requiere un flujo constante de materia prima, y que posee un considerable impacto ambiental, así como un costo relativamente alto. A lo anterior podemos añadir la gran cantidad de espacio que se requiere para generar una cierta cantidad de energía, aproximadamente 1 MW (nominal) por cada 15 000 m².

Con respecto a la tecnología objeto de este proyecto, lo primero a tener en cuenta como un claro inconveniente es la necesidad de una intervención técnica humana mas constante en procesos de mantenimiento y control industrial, ya que consta de una cámara de gasificación y una combustión que obviamente genera residuos. No obstante, siempre a falta del dato técnico-empírico que concrete los datos numéricos exactos mas allá de una mera estimación, no posee ninguno de los inconvenientes antes mencionados en relación a la tecnología fotovoltaica, ya que no solo no requiere procesos de fabricación de ninguno de los componentes que en ella intervienen mas allá de su sustitución ligados a una vida útil larga y fácilmente reciclable, sino que tampoco se necesitan grandes extensiones para la producción del alga, su impacto ambiental es prácticamente nulo, y no se ve afectado por las condiciones de opacidad posible inherentes al clima, como por ejemplo, en zonas desérticas.

Esta tecnología es fácilmente adaptable al clima ya que, si bien es cierto el alga requiere luz solar para su crecimiento, existen gran cantidad de especies capaces de adaptarse a un clima u otro en función de las necesidades y de los recursos disponibles, optimizando así el proceso de cultivo casi en cualquier circunstancia.

A todo lo anterior hay que añadir dos ventajas más, quizás las que hacen de esta tecnología mas interesante. La primera es el hecho de que alga en si es productora de biopetróleo del que se extrae el bioetanol como sustitutivo de la gasolina y el biodiesel como sustitutivo del diesel. Estos dos combustibles permiten abastecer al mercado actual en cuanto a motores de combustión en transporte prácticamente sin modificación alguna de la tecnología ya implantada.

Este dato posee mucha más importancia de la que pueda parecer en un principio, ya que el cambio y/o sustitución de la tecnología en motores de combustión provocaría un gasto, un consumo de materias primas y un impacto ambiental que desestimaría cualquier tecnología que lo requiera, por sostenible o respetuosa que fuera con el medio ambiente. El proceso productivo del biopetróleo comienza obviamente una vez finalizada la etapa de cultivo de nuestro proyecto, lo cual confiere a esta planta una versatilidad añadida en cuanto a la producción final. Es decir, ya que se requiere el cultivo de algas para la combustión, es posible, en caso de que dicha conveniencia sea estimada, modificar o diversificar la segunda parte del proceso para obtener, en vez de kw, biopetróleo.

Para explicar la segunda es conveniente argumentar un claro inconveniente a la hora de gestionar la energía producida por un campo de placas fotovoltaicas. Hoy en día uno de los principales problemas en cuanto a la gestión energética es la falta de recursos tecnológicos para el almacenamiento de la energía eléctrica producida. Actualmente, las principales líneas de investigación, se centran en el almacenamiento en forma de energía calorífica asumida por sales que se calientan hasta 300° C con el fin de continuar con la evaporación del agua que mantiene en funcionamiento las turbinas en horas de escasa o nula radiación solar. No obstante, y aunque hoy en día ya comienzan a aplicarse, plantea una serie de inconvenientes en cuanto al impacto medio ambiental que dichas sales producen, así como las pérdidas consecuencia del proceso. El proceso productivo del alga puede dimensionarse adaptándose a la perfección a las necesidades industriales finales. De esta forma, simplemente ampliando la piscina de cultivo y manteniendo las mismas capacidades de gasificación y turbina, podemos mantener en el mismo régimen de funcionamiento constante a cualquier hora del día o de la noche.

Por todo lo anterior, cuando puedan estimarse de manera más exacta las capacidades de producción en cuanto al espacio requerido y el capital aportado, podemos afirmar con toda seguridad que si los resultados numéricos en cuanto al balance de energía del proceso son similares o equiparables a las de la energía fotovoltaica, la producción y gasificación del alga se encontrará en una clara situación de ventaja.

9 Estudio de viabilidad para la creación de una empresa de gestión energética doméstica.

Aproximadamente un 10 por ciento de toda la energía que se produce es desperdiciada en el transporte. Por ello, la distribución estratégica de las centrales de producción de potencia es una táctica muy efectiva para el aprovechamiento de la misma. Así, mientras mas uniformemente distribuidas se encuentren dichas centrales de producción menores pérdidas producirían. Pero...¿cuál es el límite de optimización de este porcentaje? Efectivamente el límite se conseguiría con el autoabastecimiento de los hogares, el cual debe ser el principal objetivo a alcanzar en un futuro no inmediato, no haciendo desaparecer las centrales por completo, pero reduciendo al mínimo el número requerido de ellas.

Existen países en el resto del mundo como Japón, Alemania, Italia, California, Ontario, Bélgica o Hawaii donde los hogares poseen la capacidad, no solo de autoabastecerse, sino que también de “verter” energía a la red. A esto se le conoce como paridad de red. En España hasta ahora dicha capacidad de producción la poseen solo empresas específicas dedicadas a ello. No obstante, nuestro país está a punto de sumarse a esta lista de países cuya ley permite la paridad de red. Actualmente hay una tramitación de Real Decreto para regular el autoconsumo de electricidad de España, de acuerdo con el sistema de balance neto (Net metering).

Este nuevo concepto de producción doméstica abre las puertas a un mercado de gestión e innovación hasta ahora inexplorado. La posibilidad de verter energía directamente desde los hogares, permite un aprovechamiento energético optimo, y una mejor apreciación del concepto dual entre energía-recursos, y economía, por parte de los usuarios. Cualquier elemento generador presente en un hogar o en un comercio, podrá comenzar a ser productivo. Por ejemplo, una simple bicicleta estática doméstica, que hasta ahora poseía un freno por rozamiento, podrá ser productora con el simple hecho de convertirse en un freno inductivo. Los tejados podrán estandarizarse como fotovoltaicos o incluso utilizar acumuladores de agua a modo de pequeñas presas que aceleren álabes a su vez productores.

En este contexto, es posible afirmar que dado el cambio general de las circunstancias, existirá una demanda de una nueva gestión adaptada a ellas, no orientada a las empresas expertas cuya principal actividad es la producción, sino a ciudadanos inconscientes de sus propias posibilidades.