

Captura de CO₂ en procesos postcombustión

Overview Post-combustion CO₂ capture

L. M. Romeo¹, I. Bolea

¹ CIRCE, University of Zaragoza. Mariano Esquillor 15, 50018-Zaragoza (Spain).

Corresponding author: luismi@unizar.es

Resumen:

La captura de CO₂ en postcombustión tiene como indiscutible protagonista los procesos de absorción química de los gases de combustión. Se trata una tecnología extensamente utilizada en otras industrias y cuyo mayor reto es el adaptarse a las condiciones que tienen lugar en la combustión en grandes calderas, particularmente de carbón. Entre los mayores problemas que se han de superar para su aplicación a gran escala se encuentra su degradación, los problemas de corrosión que acarrea los solventes ricos en CO₂ y la enorme energía de regeneración necesaria para recuperar el solvente.

Este trabajo persigue facilitar una visión global y divulgativa del estado de esta tecnología de absorción química para la captura de CO₂. Se recogen los últimos desarrollos en solventes que se encuentran en fase experimental así como las estrategias para minimizar el impacto que los requerimientos térmicos suponen para las plantas de generación eléctrica.

Abstract.

Postcombustion CO₂ capture technology is mainly based on chemical absorption processes on the flue gas stream. This technology is widely used in other industries. The main challenge in a CCS (CO₂ capture and Storage) context is the adaptation of the technology to the operating conditions existing in large combustion boilers, especially in coal burners. Corrosion derived from the use of CO₂-rich solvents and the high amount of energy used during solvent regeneration are the main problems arised for the scale-up of the technology. This paper gives a global vision of the state of the art of the chemical absorption technology applied to the CO₂ capture process. It covers the latest developments in solvents as well as the strategies to minimize the impact of thermal requirements in power plants.

1. Introducción

La postcombustión para la captura de CO₂ aún todas aquellas tecnologías que tratan directamente los gases de combustión con el objeto de separar el CO₂ del resto de los componentes de dicha corriente. Este grupo de tecnologías abarcan desde procesos de absorción y adsorción, hasta membranas y criogenia.

La absorción química es el proceso más maduro de los citados. Se ha venido utilizando para diversas aplicaciones industriales y, en su aplicación para la captura de CO₂, se halla en un estado de desarrollo más avanzado que el resto de tecnologías. Las principales ventajas que destacan a la absorción química frente a otros procesos, son la alta eficiencia de captura y la alta selectividad del CO₂ a bajas presiones parciales del mismo. La tecnología se basa en la reversibilidad de las reacciones de neutralización ácido-base, de los solventes acuosos

alcalinos, normalmente aminas, con un gas ácido, como el CO₂. Este proceso fue desarrollado para depurar gas natural y utilizarlo posteriormente en la extracción mejorada de petróleo (EOR, en sus iniciales en inglés *Enhanced Oil Recovery*). También era utilizado en reacciones de carbonatación de agua salobre, en la producción de urea y hielo seco, o en la industria alimenticia [1].

Los equipos principales son la torre de absorción, donde tiene lugar la reacción del CO₂ de los gases de combustión con el solvente y el regenerador o *stripper*, donde se recupera el solvente y se separa el CO₂ para su posterior acondicionamiento y transporte. Es en esta regeneración donde tiene lugar la mayor penalización energética, que supone hasta un 70% de los costes del proceso. Esta energía depende de la entalpía de formación del solvente empleado. Absorbentes con constantes cinéticas de reacción elevadas, suelen presentar también altas entalpías de formación.

Debido a la gran cantidad de CO₂ a separar, el principal obstáculo al que se enfrenta la absorción química para la captura de CO₂ es el gasto energético que supone la regeneración del solvente. Normalmente se emplea el calor latente de la condensación de vapor a temperaturas del orden de 130°C. Otros inconvenientes que presenta el uso de solventes químicos son los relativos a factores operacionales. El desarrollo de la absorción química tiene que perseguir: la minimización de la corrosión, la degradación y formación de subproductos; la reducción de las pérdidas de solvente debido a las bajas presiones de vapor; lograr una alta solubilidad y selectividad del CO₂; el desarrollo de solventes con cinéticas de reacción altas que reduzcan el tamaño de las torres y tengan una baja energía de regeneración que evite la penalización energética [2].

2. Tipología de los principales absorbentes químicos

Los solventes más comunes, son aquellos basados en las alcanolaminas y las aminas estéricamente impedidas. Las alcanolaminas se pueden dividir en primarias, secundarias y terciarias. Las aminas primarias y secundarias reaccionan rápidamente con el CO₂, para formar carbamatos. Estos iones, sin embargo requieren una mayor energía de regeneración.

De las aminas primarias, la monoetanolamina (MEA) es la más destacada. Se considera la más barata de las alcanolaminas comerciales y presenta ventajas relevantes, como la alta reactividad, el menor peso molecular, y una estabilidad térmica y grado de degradación razonables. Su energía de regeneración es aproximadamente 1950 kJ/kg CO₂. A esta energía hay que añadir el calentamiento de la disolución hasta la temperatura de regeneración y la energía perdida por evaporación del agua.

Dietanolamina (DEA) y diisopropanolamina (DIPA)

son aminas secundarias que presentan menor degradación, corrosividad, entalpía de regeneración (alrededor de 1520 kJ/kgCO₂) y presión de vapor (menores pérdidas por evaporación). Sin embargo su cinética de reacción también es menor lo que dificulta el proceso de transferencia de masa[3].

Las aminas terciarias no reaccionan directamente con el CO₂, sino que forman ión bicarbonato, a partir de la hidrólisis del CO₂, pero la cinética es más lenta. La Metildietanolamina (MDEA) y trietanolamina (TEA), poseen mayor capacidad de absorción por unidad de absorbente, menor degradación corrosividad, entalpía de regeneración (alrededor de 1210 kJ/kgCO₂) y presión de vapor (menores pérdidas por evaporación) que las primarias y secundarias [3].

En los últimos años se ha tratado de reducir el consumo energético de la regeneración de los solventes, desarrollando alternativas a las aminas. Por ejemplo, en la Universidad de Texas [4], están explorando el carbonato de potasio acuoso (K₂CO₃), promovido por piperazine (PZ). Las diaminas cíclicas, como la piperazine (PZ), presentan cinéticas más rápidas, mayor capacidad y mayor resistencia a la oxidación y a la degradación que la MEA [5].

El proceso de amoníaco frío (más conocido como Chilled Ammonia) es una tecnología de postcombustión prometedora, patentada por Alstom en 2006 [6] y que reduce los requerimientos de energía para la regeneración.

3. Parámetros de operación y problemas significativos

Los parámetros de operación claves que determinan tanto la viabilidad técnica, como económica del sistema de absorción química con aminas son:

- La cantidad de gas a tratar y la concentración de CO₂ en la corriente de gas. La cantidad de gas determinará el tamaño del absorbedor, magnitud fundamental en el coste del equipo. La concentración del CO₂ en los gases de combustión es baja por lo que con presiones parciales del CO₂ en el rango de 3 – 15 kPa, las aminas son la opción más adecuada para el tratamiento de la corriente.

- La cantidad de CO₂ separado y el flujo de solvente. Los valores típicos de CO₂ separado están entre un 80% y un 95%. La elección de éste valor representa un compromiso con la altura de la torre. El flujo de solvente determinará el tamaño de la mayoría de los equipos, además del absorbedor.

- Energía de regeneración. El consumo de energía en el proceso es la suma de la energía térmica para regenerar el solvente y la energía eléctrica para el funcionamiento de las bombas y el ventilador. Se necesita energía eléctrica para comprimir el CO₂ capturado, a la presión final requerida para el transporte y el almacenamiento.

- Es necesario enfriar los gases de entrada, el solvente y la amina pobre, hasta los niveles de temperatura requeridos para una absorción eficiente. En los últimos años, se han desarrollado mejoras del proceso de absorción, proponiendo diferentes configuraciones de stripper, ya sea con diferentes niveles de presión, o columnas de vacío [5].

- Pureza del CO₂ recuperado y el contenido en contaminantes de la corriente de gases de combustión. Un valor de pureza mayor del 98% haría posible llevar la corriente de CO₂ a una calidad suficiente para su uso en la industria alimenticia. Compuestos como el SO₂, SO₃ o NO₂, contribuyen a la degradación de los solventes y su presencia antes del proceso de absorción ha de ser minimizado. Estos productos degradados pueden reducir la capacidad de absorción del sistema, por lo que se requiere una purga constante de una cierta cantidad de la corriente de amina pobre que abandona el desorbedor para su posterior regeneración.

La corrosión es el problema más importante que se puede encontrar en el proceso de absorción química con aminas. La experiencia en el uso de estos solventes, sobre todo en la separación de CO₂ y H₂S de hidrocarburos gaseosos, ha sentado las bases de un estudio para minimizar el impacto de la corrosión en el proceso. Las causas de la corrosión pueden ser debidas a: el tipo de amina utilizada, la presencia de contaminantes, el índice de absorción del gas ácido,

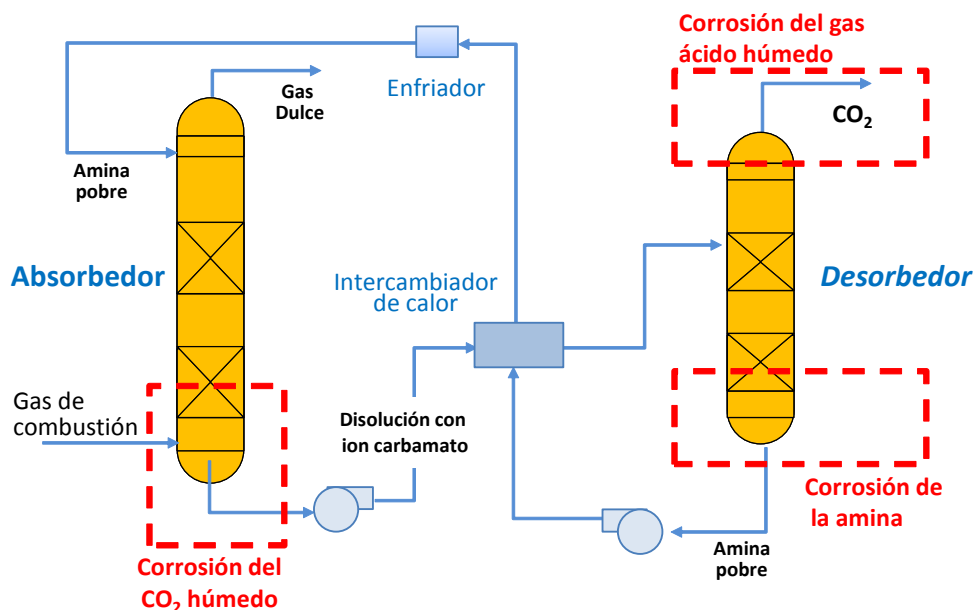


Figura 1. Zonas de corrosión en el proceso de absorción química (adaptado de [7]).

Figure 1. Corrosion locations in a chemical absorption process (adapted from [7]).

las temperaturas y presiones en las diferentes partes del proceso.

La *Figura 1* muestra las partes del proceso sometidas a las condiciones más adversas en cuanto a la corrosión. En estos puntos se tendrá que estudiar si es más conveniente una sustitución del acero al carbono por otro inoxidable.

Las aminas puras y sus mezclas no son corrosivas por su baja conductividad y pH elevado. La solución de amina rica, en cambio, tiene una alta conductividad y un pH algo menor, debido a la presencia del gas ácido, lo que la hace muy corrosiva.

En general, los principales métodos para evitar la corrosión son [7]: Mantener la temperatura en los rehervidores lo más baja posible; utilizar aleaciones especiales en las partes más afectadas; eliminar los sólidos en suspensión (filtración) y los productos de la amina degradada (destilación de una parte de la corriente); controlar la carga de gas ácido en el absorbedor y desorbedor y regular las condiciones de operación y utilizar inhibidores de la corrosión.

4. Investigación y desarrollo

Los dos principales problemas operacionales que se derivan de la utilización de aminas para la captura de CO₂ en los gases de salida de las centrales térmicas son el alto coste de operación y mantenimiento (como consecuencia de la facilidad de degradación de las aminas y la formación de sales estables altamente corrosivas) y los altos costes derivados de las necesidades de consumo de vapor para la regeneración. Las empresas que desarrollan tecnologías para superar estos obstáculos, lo hacen de diferentes maneras. Las principales ejemplos de tecnologías de absorción disponibles en el mercado para la captura de CO₂ en post-combustión incluyen:

- El proceso Fluor Daniel ECONAMINE™ TM Process está basado en el proceso con MEA al 30% en peso, con la adición de inhibidores para resistir el aumento de la corrosión del acero al carbono y, especialmente para corrientes de gas que contengan oxígeno. La demanda térmica del proceso era de 3700 kJ/kgCO₂, aunque los últimos desarrollos indican el proceso que se han conseguido mejoras hasta requerir un calor de regeneración de 2800 kJ/kgCO₂, aunque no hay resultados a escala comercial [8]. En la actualidad esta tecnología se utiliza principalmente en la fabricación de bebidas.

- Mitsubishi Heavy Industries (MHI) ha desarrollado unos solventes basados en las aminas estéricamente impedidas [9]. En la actualidad se denomina proceso KM CDR. Existen cuatro plantas comerciales que separan entre 200 y 450 tCO₂ al día. En este proceso existen pérdidas de amina y degradación del solvente menores, sin el uso de inhibidores o aditivos. Además se consigue disminuir la energía necesaria para la regeneración del solvente. Sin embargo es, por el momento, la tecnología con el coste más elevado por kg de solvente, hasta quintuplicar el precio de ECONAMINE FG.

Existen nuevos procesos comercializados y desarrollados más recientemente [8, 10]:

- El proceso PowerSpan's ECO2™, basado en

mezclas de aminas acuosas, validó su viabilidad recientemente a escala piloto, en una planta de 1MWe equivalente, en el periodo de 2008 a 2010.

- Canslov ha desarrollado solventes regenerables basados en diaminas acuosas, para una separación selectiva o secuencial de SO₂, NO_x, mercurio y CO₂.

- La tecnología de Aker Clean Carbon para captura de CO₂ consiste en una planta de aminas portátil. Se ha usado en el National Carbon Capture Center de Wilsonville, Alabama y desde Octubre de 2012, se encuentra en operación en el Statoil Hydro's Technology Centre Mongstad.

- Alstom, junto con Dow Chemical, también han desarrollado un proceso de captura basado en aminas, UCARSOL™ FGC-3000. Actualmente están operando este proceso con los gases de la central térmica de EDF Le Havre en Francia, con el objetivo de capturar una tonelada de CO₂ a la hora.

- HTC Purenergy y Doosan Babcock comercializan un solvente basado en aminas y desarrollado por la Universidad de Regina, en Canadá, anunciando que se reduce la energía de regeneración alrededor de un 30% con respecto a la MEA al 30%.

5. Integración energética de la postcombustión

Uno de los objetivos esenciales de la integración de la captura de CO₂ es minimizar la penalización energética que supone la regeneración térmica del sorbente. Sería posible aportar el calor de regeneración a través de una caldera de vapor auxiliar. Evidentemente, producir vapor de alta calidad (presión y temperatura) en una aplicación de baja/moderada temperatura, es una enorme pérdida energética y exérgica. Por eso, se buscan configuraciones basadas en la integración energética que aporte el calor de regeneración con el menor efecto negativo posible, sobre el rendimiento de las plantas.

Algunos de los principios que deben regir una apropiada integración termodinámica del proceso de absorción dentro de un ciclo de vapor para la generación térmica, son [11]:

- El calor añadido al ciclo de vapor ha de estar a la mayor temperatura posible
- El calor extraído del ciclo para la regeneración ha de estar a la menor temperatura posible
- Si se emplea un sistema para ceder el calor al proceso de captura, antes se debe producir la máxima electricidad posible
- Usar el calor residual de la captura y la compresión en el ciclo de vapor
- Utilizar los solventes más innovadores

Existen estudios en la literatura sobre la extracción de la energía necesaria en la absorción química desde el propio ciclo de absorción. La temperatura del regenerador no ha de ser superior a 122°C. A partir de esta temperatura la degradación del MEA y la corrosión serían demasiado elevadas. Si se concede un margen de 10°C en el lado caliente, la máxima temperatura de saturación del vapor ha de estar alrededor de 132°C. Además, es preferible extraer el vapor de menor calidad térmica disponible en el ciclo. Hay que tener en cuenta que el vapor sobrecalentado es más importante para la

producción de energía que para la transferencia de calor. A continuación se comentan algunos ejemplos destacados:

- Mimura, et al. [9] consideraron un lugar de la sección de baja presión de la turbina como el óptimo para extraer el vapor. En su caso se consideraba una planta de 900 MW_e. El flujo de la extracción suponía aproximadamente el 54% del vapor que abandonaba la caldera. Tras el regenerador se devolvía el flujo de condensado al ciclo de vapor en la parte de baja presión (antes del desgasificador). Este análisis se realizó considerando como sorbente la tecnología de Mitsubishi, la amina estéricamente impedida, KS/2 y un tipo de empaquetamiento diseñado también por ellos, denominado KP/1. La generación de energía se reducía en un 6,8%.

- Desideri and Paolucci [12] proponían extraer el vapor para el regenerador de la extracción que se dirige al desgasificador. Estudiaron el caso de una central de carbón pulverizado que generaba 320 MWe. La extracción de 334,8 t/h, de la sección de la turbina de baja presión a 5 bares, suponía el 33 % del flujo de vapor total del ciclo. La Figura 4 muestra el esquema de este sistema de extracción. La eficiencia de la central disminuía desde un 44,3 % hasta un 32,7%. El condensado, a 91°C se emplea como aporte de calor a los calentadores de baja presión.

- Nsakala, et al. [13] realizaron el estudio en una central existente. Si no se dispone de una extracción a presiones cercanas a los 3 bar (sobre 130°C de vapor saturado) lo idóneo es extraer el vapor de las zonas de media presión y expandir el vapor hasta la temperatura/presión adecuada en una turbina de vapor adicional. En este caso, el 79 % del vapor generado en la caldera, se extrae de la planta de 450 MW_e, después de la etapa de turbina de media presión. Este vapor se expande generando 62 MW y el vapor saturado que resulta es el que dará la energía necesaria al regenerador. La viabilidad técnica de que las turbinas de baja presión puedan operar con caudales tan bajos, requiere un estudio más detallado.

- Sin embargo la operación y costes de este tipo de modificaciones no son adecuadas para lograr un diseño eficiente. Resulta más adecuado realizar una instalación integrada y un diseño conjunto de la central térmica y el sistema de captura de CO₂ [14]. Con una extracción de vapor a la presión/temperatura adecuada (2.8 bar), el aprovechamiento de la energía de la compresión escalonada de CO₂, y del condensado del regenerador, la incorporación del condensador del regenerador en el punto adecuado del ciclo de vapor y la eliminación de extracciones de baja presión del ciclo es posible reducir entre un 9 y 22% los requerimientos energéticos dependiendo del solvente empelado, lo que permite ganar más de un punto porcentual al rendimiento conjunto de central térmica y sistema de captura de CO₂ [14].

De estos estudios queda patente el enorme flujo de vapor que, en cualquier caso, se requiere para poder realizar el proceso de regeneración acoplado a la planta de vapor, cuando lo que se pretende dirigir todo el volumen de gases de combustión a la planta de limpieza.

Los tres estudios anteriores coinciden en los dos siguientes aspectos esenciales:

- El objetivo de capturar todo el CO₂ emitido en la central, va a dar lugar a pérdidas considerables en la producción neta del ciclo, ya que una disminución del caudal circulante supone menor trabajo realizado en las turbinas.

- En los tres casos de estudio, las extracciones se realizan en puntos análogos, es decir, en extracciones que se dan después de la sección de alta y media presión. Dos razones justifican esta decisión: Por una parte, la mayor parte de la potencia se genera en esta parte de la turbina y una disminución del flujo másico en ella supondría mayor disminución de la potencia neta producida. Por otra parte, las condiciones requeridas por el regenerador, corresponden al líquido saturado a la presión de unos 5 a 2 bares, para cumplir los requisitos de temperatura y entalpía necesarios.

6. Referencias

- [1] *Plataforma Tecnológica Española del CO₂. Usos del CO₂: un camino hacia la sostenibilidad*, 2013.
- [2] *Post Combustion Carbon Capture from Coal Fired Plants - Solvent Scrubbing.*, IEA Greenhouse Gas R&D Programme July 2007.
- [3] Abu-Zahra, M.R.M., Abbas, Z., Singh, P. and Feron, P., In *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments*, Méndez-Vilas, A., Ed., ed, 2013.
- [4] Cullinane, J.T. and Rochelle, G.T. Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59, 3619-3630.
- [5] Freeman, S.A., Dugas, R., Van Wagener, D.H., Nguyen, T. and Rochelle, G.T. Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4, 119-124.
- [6] Telikapalli, V., Kozak, F., Francois, J., Sherrick, B., Black, J., Muraskin, D., Cage, M., Hammond, M. and Spitznogle, G. CCS with the Alstom chilled ammonia process development program—Field pilot results. *Energy Procedia*, 2011, 4, 273-281.
- [7] Kohl, A.L. and Nielsen, R.D., *Gas Purification*: Gulf Professional Publishing, 1997.
- [8] *Evaluation of post-combustion CO₂ capture solvent concepts*, IEA Greenhouse Gas R&D Programme November 2009.
- [9] Mimura, T., Simayoshi, H., Suda, T., Iijima, M. and Mituoka, S. Development of energy saving technology for flue gas carbon dioxide recovery in power plant by chemical absorption method and steam system. *Energy Conversion and Management*, 1997, 38, Supplement, S57-S62.
- [10] Global-CCS-Institute, *CO₂ Capture Technologies. Post combustion capture (PCC)*, 2012.
- [11] Gibbins, J.R.C., R.I.; Lambropoulos, D.; Booth, C.; Roberts, C.A.; Lord, M., *Maximizing the Effectiveness of Post Combustion CO₂ Capture Systems*, In: 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, Canada, ed Vancouver, Canada.
- [12] Desideri, U. and Paolucci, A. Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants. *Energy Conversion and Management*, 1999, 40, [13] Nsakala, N.y., Marion, J., Bozzuto, C., Liljedahl, G., Palkes, M., Vogel, D., Gupta, J.C., Guha, M., Johnson, H. and Plasynsk, S., *Engineering feasibility of CO₂ capture on an existing US coal-fired power plant*, ALSTOM Power Inc. 2001.
- [14] Romeo, L.M., Espatolero, S. and Bolea, I. Designing a supercritical steam cycle to integrate the energy requirements of CO₂ amine scrubbing. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008, 2, 563-570.