



UNIVERSIDAD DE LEÓN

**Estudio fluidodinámico de la combustión y de la turbina
de baja presión en ciclos Brayton semicerrados con
oxicombustión y captura de CO₂**

Tesis Doctoral

José Francisco González Álvarez

León 2018

A mis padres,
y a todas aquellas personas
que me apoyaron en el desarrollo
y consecución de esta tesis.

Resumen

Los combustibles fósiles son, a día de hoy, la principal fuente energética empleada a nivel global. Su principal problema reside en que generan gases de efecto invernadero junto con otros contaminantes. Estos gases parecen tener un efecto importante sobre el cambio climático. Los costes económicos y riesgos para la población asociados al cambio climático hacen necesaria la reducción en las emisiones de los mismos.

Las energías renovables son una de las posibilidades para realizar esta reducción. Sin embargo, su principal problema radica en el hecho de no estar garantizada su disponibilidad bajo demanda. Por otro lado, la energía nuclear sigue generando productos altamente radiactivos provenientes de la fisión, resultando una alternativa muy problemática.

Otra de las alternativas que está suscitando gran interés a día de hoy es la utilización de combustibles fósiles, pero recogiendo los gases de efecto invernadero generados. Estos métodos resultan de especial interés debido al gran consumo de combustibles fósiles existente en la actualidad y a las previsiones de aumento en el consumo de los mismos.

De entre los diferentes métodos existentes para la captura de los gases producto de la combustión se eligió el ciclo Brayton semicerrado con oxidación. Este ciclo es utilizado en la actualidad en las centrales de ciclo combinado ya existentes. La posibilidad de reutilización de estas centrales supondría un ahorro económico tan importante que ha sido decisivo para la elección de este trasfondo de la tesis.

La literatura actual sobre este tipo de ciclos se centra principalmente en el análisis de las actuaciones de los mismos. Se pone menos énfasis, de esta forma, sobre el funcionamiento detallado de cada uno de los componentes del sistema. En esta tesis, sin embargo, se analiza de forma detallada el funcionamiento de componentes o modelos de componentes constitutivos de estos ciclos. Debido a que el estudio detallado de todos y cada uno de los componentes que constituyen estos ciclos sería inabarcable, el trabajo se limita a:

- Estudio del funcionamiento de una turbina de baja presión.
- Estudio de un modelo representativo de las condiciones existentes dentro de una cámara de combustión trabajando en este tipo de ciclos.

La metodología empleada está basada en técnicas de mecánica de fluidos computacional. Estos métodos son los más adecuados a los propósitos establecidos sin tener que recurrir a costosísimos experimentos en banco de pruebas.

Con los estudios realizados en esta tesis se logra un conocimiento más detallado de la fenomenología existente en la turbina de baja presión (parte encargada de sacar la potencia del ciclo hacia el generador eléctrico) y en la cámara de combustión (parte encargada de proporcionar la energía necesaria para el funcionamiento del ciclo).

Tanto en la parte del estudio de la turbina como en el de la combustión, se constatan grandes diferencias en lo que se refiere a las propiedades del nuevo fluido de trabajo, en comparación con fluidos convencionales basados en el aire. Una de las principales es la drástica disminución de la velocidad del sonido utilizando estos nuevos fluidos de trabajo.

En la parte correspondiente al estudio de la turbina de baja presión, se comprueba que la turbina estudiada, diseñada para trabajar con aire en condiciones convencionales, puede ser utilizada en estos nuevos ciclos sin cambiar su diseño. En estas nuevas condiciones, esta turbina tiene una eficiencia similar a la existente en su funcionamiento con un fluido convencional de trabajo, pero estando ahora su actividad más restringida en el rango de potencias. Fuera de estas nuevas zonas de operación, la eficiencia de la turbina cae enormemente, haciendo imposible su estudio computacional fuera de ciertos márgenes.

En cuanto al estudio de la combustión, se muestra la gran influencia que tiene la composición del fluido de trabajo del ciclo. Si bien la temperatura máxima de la cámara aumenta debido a la oxcombustión, la dilución con el nuevo fluido de trabajo presente en estos ciclos la disminuye hasta valores compatibles con los materiales de la turbina de alta presión. Adicionalmente, este cambio en la composición de dicho fluido crea diferencias no despreciables en las condiciones de contorno a la entrada de la turbina de alta presión.

Los estudios realizados en esta tesis, así como la revisión bibliográfica, muestran resultados esperanzadores respecto al posible desarrollo de estas tecnologías de producción eléctrica. Se recomienda, por tanto, la continuación de este tipo de estudios para profundizar en el entendimiento de los procesos de generación eléctrica de forma limpia a partir de combustibles fósiles.

Índice

Resumen.....	iii
Índice.....	v
Índice de figuras	ix
Índice de tablas	xiii
1. Introducción	1
1.1. Cambio climático, causas y posibles soluciones.....	1
1.2. Costes asociados al cambio climático	3
1.2.1. Costes económicos.....	3
1.2.2. La contaminación del aire	3
1.3. Consumo de combustibles fósiles y perspectivas futuras.....	6
1.3.1. Evolución reciente del consumo de combustibles.....	6
1.3.2. Perspectivas futuras en el consumo de combustibles	15
2. Objetivos y justificación de la tesis	25
2.1. Justificación de la tesis	25
2.2. Objetivos de la tesis	26
3. Estudio de tecnologías de captura de CO ₂ en producción energética.....	29
3.1. Procesos postcombustión	30
3.1.1. Tecnologías de absorción química	31
3.1.2. Líquidos iónicos	37
3.1.3. Mezclas de líquidos iónicos con aminas.....	38
3.1.4. Tecnologías de bucle de carbonato.....	39
3.1.5. Combustión en bucle químico.....	41
3.1.6. Adsorción.....	43
3.1.7. Separación usando cristalización de hidratos de gas.....	47
3.1.8. Separación mediante el uso de membranas.....	48
3.2. Procesos pre-combustión.....	49
3.2.1. Métodos de pre-combustión aplicados a plantas de ciclo combinado.....	49
3.2.2. Ciclos combinados con gasificación integrada (IGCC).....	51
3.2.3. Procesos de captación de CO ₂ mediante el uso de solventes físicos.....	57

3.2.4.	Procesos de captación de CO ₂ mediante el uso de sorbentes	58
3.2.5.	Procesos de captación utilizando membranas.....	58
3.2.6.	Cristalización de hidratos de gas	65
3.3.	Ciclos con oxidación	68
3.3.1.	Ciclo de agua	68
3.3.2.	Ciclo Matiant	69
3.3.3.	Ciclo de Graz.....	71
3.3.4.	Ciclo combinado con oxidación	72
3.3.5.	Ciclo AZEP	74
3.4.	<i>Air Separation Units (ASUs)</i>	76
3.4.1.	Métodos no criogénicos.....	76
3.4.2.	Procesos criogénicos	81
3.5.	Comparación de las eficiencias de los distintos métodos de captura de CO ₂	83
3.6.	Utilización de los gases de efecto invernadero capturados.....	86
4.	Metodología	87
4.1.	Metodología general.....	87
4.2.	Metodología aplicada al estudio de la turbina de baja presión.....	88
4.3.	Metodología aplicada al estudio de la combustión	91
5.	Estudio de una turbina de baja presión en condiciones de ciclo Brayton semicerrado para captura de CO ₂	97
5.1.	Enfoque y Justificación	97
5.2.	Simulaciones.....	100
5.3.	Análisis de resultados.....	108
5.3.1.	Comparación entre las eficiencias.....	108
5.3.2.	Comparación desde el punto de vista del diagrama de Smith.....	110
5.3.3.	Comparación desde el punto de vista de la potencia producida por cada etapa... ..	112
5.3.4.	Comparación desde el punto de vista de los ángulos de incidencia.....	113
5.3.5.	Comparación de diferentes magnitudes de los casos estudiados	116
5.3.6.	Comparación de la evolución de la temperatura y de la presión	116
5.3.7.	Estudio de la diferente tendencia de aceleración del fluido 'CO ₂ '	118
5.3.8.	Estudio de la sensibilidad entre las diferentes variables	120
5.4.	Conclusiones parciales	121

6.	Estudio de la combustión en condiciones de ciclo Brayton semicerrado para captura de CO ₂	123
6.1.	Simulaciones.....	123
6.2.	Análisis de resultados.....	125
6.2.1.	Validación.....	125
6.2.2.	Estudio de la combustión en condiciones similares a las de producción energética en ciclos semi-cerrados.....	134
6.3.	Conclusiones parciales.....	153
7.	Conclusiones generales.....	155
8.	Bibliografía.....	159

Índice de figuras

Figura 1 Límites máximos de emisiones de contaminantes según países (mg/m ³).....	5
Figura 2 Suministro mundial total de energía primaria (Mtoe)	7
Figura 3 Comparación de la distribución del suministro total mundial de energía primaria entre 1973 y 2015	8
Figura 4 Suministro mundial total de energía primaria (Mtoe)	10
Figura 5 Comparación de la distribución del suministro de energía primaria a nivel mundial entre 1973 y 2015	11
Figura 6 Evolución de las emisiones de CO ₂ desde 1971 hasta 2015 (Mt de CO ₂).....	12
Figura 7 Comparación de las emisiones de CO ₂ en 1973 y 2015 (Mt de CO ₂)	13
Figura 8 Predicciones hasta 2040 de la EIA. Unidades en cuatrillones de BTU	15
Figura 9 Predicciones de la EIA para el reparto mundial del consumo de energía. Unidades en cuatrillones de BTU	16
Figura 10 Consumo de carbón a nivel mundial. Unidades en cuatrillones de BTU	17
Figura 11 Previsión de emisiones de CO ₂ . Unidades en billones de toneladas métricas.....	18
Figura 12 Evolución hasta el año 2100 de las formas de energía finales, en % según importancia de las mismas	20
Figura 13 Evolución del consumo mundial de energías primarias. Con triángulo se marca la evolución histórica. El resto de líneas pertenece a las estimaciones.....	21
Figura 14 Emisiones globales de carbono a la atmósfera provenientes del uso de combustibles fósiles	22
Figura 15 Concentración de CO ₂ atmosférica en partes por millón en peso (ppmw) e incremento de temperatura asociado (°C) para los seis escenarios previstos	23
Figura 16 Esquema del proceso de absorción química basado en aminas.....	32
Figura 17 Comparación de capacidad de absorción de CO ₂ para diferentes aminas	34

Figura 18 Comparación de precio y capacidad de retención de CO ₂	35
Figura 19 Esquema del ciclo a realizar en tecnología de bucle de carbonato	39
Figura 20 Esquema del ciclo de combustión en bucle químico	41
Figura 21 Microestructura de zeolita del tipo X.....	44
Figura 22 Microestructura de zeolita del tipo A	44
Figura 23 Comparación de adsorción de CO ₂ para zeolitas y carbono activo.....	46
Figura 24 Nanotubo con grupo funcional insertado	47
Figura 25 Esquema de ciclo combinado con gasificación integrada	52
Figura 26 Central IGCC Elcogás en Puertollano.....	53
Figura 27 Permeabilidad de distintos materiales a distintas temperaturas	59
Figura 28 Cristalización mediante hidratos de gas.....	65
Figura 29 Esquema del proceso SIMTECHE.....	66
Figura 30 Esquema del ciclo de agua.	68
Figura 31 Esquema del ciclo Matiant.	69
Figura 32 Esquema del ciclo de Graz, versión S.	71
Figura 33 Esquema del ciclo combinado con oxidación.	72
Figura 34 Esquema del ciclo AZEP.....	74
Figura 35 Proceso de separación de oxígeno mediante adsorción.....	77
Figura 36 Eficiencia de los distintos tipos de ciclo con oxidación.....	84
Figura 37 Esquema de la metodología utilizada	88
Figura 38 Esquema del ciclo utilizado	97
Figura 39 Esquema de la turbina de baja presión a estudiar.....	99
Figura 40 Propiedades del fluido 'Aire'	102
Figura 41 Propiedades del fluido denominado 'CO ₂ '	103

Figura 42 Comparación de diferentes valores de la viscosidad dependiendo del método de cálculo empleado	104
Figura 43 Comparación de valores de viscosidad utilizando diferentes métodos para aire puro..	105
Figura 44 Eficiencias de la turbina de baja presión para diferentes casos	108
Figura 45 Comparación de la velocidad del sonido dentro de la turbina	110
Figura 46 Diagrama de Smith para los diferentes casos	111
Figura 47 Potencia por etapas para diferentes casos	112
Figura 48 Criterio de signos utilizado para los ángulos de incidencia.....	113
Figura 49 Valor de los ángulos de incidencia para varios casos.....	113
Figura 50 Comparación del coeficiente C_p para el 'CO ₂ ', sexta fila y diferentes valores del span	115
Figura 51 Evolución de la presión a lo largo de la turbina LPT para diferentes casos	117
Figura 52 Evolución de la temperatura dentro de la turbina para diferentes casos	118
Figura 53 Comparación del número de Mach relativo para diferentes casos	119
Figura 54 Evolución de la presión estática y de la temperatura estática para diferentes casos	120
Figura 55 Esquema del ciclo Brayton semicerrado para captura de CO ₂	123
Figura 56 Diagrama del quemador utilizado por Chen, Peters et alia	126
Figura 57 Imagen de la llama F1 estudiada por Chen, Peters et alia	126
Figura 58 Imagen del campo de temperaturas en la llama simulada F3. Temperatura en Kelvin..	127
Figura 59 Predicciones y medidas de los perfiles de temperatura y velocidad adimensionales en $x/D=8.5$	130
Figura 60 Predicciones y medidas de los perfiles de temperatura y velocidad adimensionales en $x/D=6.5$	131
Figura 61 Predicciones y medidas de los perfiles de temperatura y velocidad adimensionales en $x/D=4.5$	131
Figura 62 Predicciones y medidas de los perfiles de temperatura y velocidad adimensionales en $x/D=2.5$	132

Figura 63 Evolución de la temperatura a lo largo del eje, casos 30 atm.	138
Figura 64 Evolución de la temperatura en diferentes localizaciones, dirección perpendicular al eje de inyección, casos 30 atm.	140
Figura 65 Evolución de la temperatura en diferentes localizaciones, dirección perpendicular al eje de inyección, casos 30 atm.	141
Figura 66 Evolución de la temperatura a lo largo del eje, coflow aire, diferentes presiones.....	143
Figura 67 Evolución de la temperatura a lo largo del eje, coflow CO ₂ , diferentes presiones.....	143
Figura 68 Evolución de la temperatura a lo largo del eje, coflow recirculado, diferentes presiones.	144
Figura 69 Evolución de la temperatura en diferentes localizaciones, dirección perpendicular al eje de simetría, coflow recirculado.....	145
Figura 70 Evolución de la temperatura en diferentes localizaciones, dirección perpendicular al eje de simetría, coflow recirculado.....	146
Figura 71 Densidad en la salida de la cámara de combustión para los tres coflows estudiados, casos 30 atm.	149
Figura 72 Viscosidad molecular a la salida para los diferentes casos estudiados, casos 30 atm....	149
Figura 73 Velocidad del sonido a la salida para los diferentes casos estudiados, casos 30 atm. ...	150
Figura 74 Velocidad axial a la salida para los tres casos estudiados, casos 30 atm.....	151
Figura 75 Calor específico del fluido de trabajo a la salida para los tres casos estudiados, casos 30 atm.	152

Índice de tablas

Tabla 1 Ejemplos de plantas con combustión en bucle químico	42
Tabla 2 características de la central de Puertollano	54
Tabla 3 Propiedades de distintas membranas porosas inorgánicas y carbono	60
Tabla 4 Propiedades de distintas membranas poliméricas.....	62
Tabla 5 Propiedades de distintas membranas poliméricas.....	63
Tabla 6 Propiedades de distintas membranas poliméricas.....	65
Tabla 7 Composición del fluido llamado 'Aire'	101
Tabla 8 Composición del fluido denominado 'CO ₂ '	102
Tabla 9 Comparación de resultados entre CEA y Sutherland para el fluido 'Aire'	105
Tabla 10 Comparación de diferentes magnitudes	116
Tabla 11 Ratios relativos de diferentes magnitudes para el caso de 'CO ₂ ' con 90%N	118
Tabla 12 Comparación de tendencias de aceleración.....	119
Tabla 13 Resumen de las condiciones de contorno de velocidad y turbulencia utilizadas.	129
Tabla 14 Especificaciones de varios modelos de turbinas de gas para producción eléctrica	134
Tabla 15 Composición del flujo recirculado utilizado	136
Tabla 16 Resumen de las condiciones de contorno de velocidad y turbulencia utilizadas en los casos de oxicomcombustión.....	137

1. Introducción

1.1. Cambio climático, causas y posibles soluciones

Según (Crowley, 2000), la causa de las variaciones de temperatura global ocurridas antes de 1850 se debían, entre un 41% y un 64% a cambios en la irradiación solar y al volcanismo. Asimismo, también se indica que el nivel de calentamiento ocurrido durante el siglo XX no tiene precedentes en los últimos 1000 años.

Durante el siglo XX, sin embargo, la misma fuente indica que únicamente el 25% del calentamiento global puede atribuirse a causas naturales. La mayor parte del calentamiento del siglo XX resulta ser consistente con el calentamiento predicho para los incrementos de gases de efecto invernadero en la atmósfera.

Para siglo XXI, la fuente anterior también afirma que las predicciones de calentamiento exceden con mucho los valores obtenidos por causas naturales en los últimos 1000 años, y también prevé un cambio mayor de temperatura que los ocurridos en el último período interglaciar.

Para explicar el efecto invernadero, según (Ramanathan & Feng, 2009), la acción de los gases causantes del mismo puede ser comparada a la acción de una manta. Una manta lograría guardar el calor corporal y evitar que se escape al entorno circundante, que estaría más frío. De igual forma, los gases de efecto invernadero actuarían como una manta, atrapando la radiación de onda larga y evitando su salida del planeta. En el caso del CO₂, la frecuencia de vibración de los dos átomos de oxígeno, con el átomo de carbono en el centro, coincidiría con algunas de las longitudes de onda de la frecuencia infrarroja. La frecuencia de la radiación proveniente de la superficie de la tierra y de la atmósfera coincide, de esta forma, con la frecuencia de vibración del CO₂, viéndose esta radiación absorbida y convertida en calor por la colisión con otras moléculas de aire. Este calor sería más tarde devuelto a superficie terrestre. De esta forma, escaparía menos calor hacia el espacio.

Según (Meinshausen, y otros, 2011), dentro de los gases de efecto invernadero se encontrarían los siguientes: CO₂, CH₄, N₂O, C₂F₆, CF₄ y otros.

La combustión de combustibles fósiles produce, en gran medida, (EEA (European Environment Agency), 2016) (EPA (United States Environmental Protection Agency), 2013) dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero. Como principal problema añadido al anterior se encuentra el hecho de que la sociedad actual es una sociedad de consumo basada en el carbono, estando este hecho patente no sólo en la producción energética (Hunt, Sin, Marriott, & Clark, 2010) sino también en muchos de los bienes de consumo, como pueden ser los plásticos, tejidos, materiales de construcción, productos de limpieza, etc.

Esta utilización a gran escala de combustibles fósiles, y las emisiones de gases de efecto invernadero que conllevan, tiene por tanto un impacto decisivo en el cambio climático (IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2007) (America's Climate Choices: Panel on Advancing the Science of Climate Change; National Research Council, 2010).

La comunidad internacional, por su parte, está llevando a cabo importantes esfuerzos para conseguir una disminución en las emisiones de este tipo de gases, con el propósito de, si no evitar, al menos suavizar el calentamiento global y los efectos perniciosos asociados al mismo. Estos esfuerzos han sido plasmados, por ejemplo, en acuerdos internacionales como el Protocolo de Kyoto (UNFCCC, 2008), el Acuerdo de París (UNFCCC, 2016) o la directiva europea 2018/410 (Parlamento y Consejo Europeo, Unión Europea, 2018).

Las energías renovables son, sin lugar a dudas, una de las principales claves para llevar a cabo las reducciones en las emisiones propuestas en los tratados anteriormente mencionados (Lau, Lee, & Mohamed, 2012). Sin embargo, la imposibilidad de controlar los fenómenos atmosféricos, junto con la imposibilidad de guardar grandes cantidades de electricidad de una manera eficiente (electricidad que sería generada cuando sí se dispusiese de suficientes recursos renovables para ello) han llevado a los investigadores a tratar de encontrar nuevas maneras de producir electricidad sin emitir gases de efecto invernadero a la atmósfera.

Una de las posibles maneras de generar electricidad bajo demanda, y evitar las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, sería la utilización de la energía nuclear (Sims, Rogner, & Gregory, 2003). Sin embargo, acontecimientos como los sucedidos en Fukushima (Zinkle & Was, 2013) o en Chernobil (Cambray, Cawse, & Garland, 1987) también han de ser tenidos en cuenta.

Otra de las posibilidades de generar electricidad bajo demanda, evitando las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, sería la utilización de combustibles fósiles, pero recogiendo, en este caso, los gases de efecto invernadero producidos (Boot-Handford, y otros, 2014) (Figueroa, Fout, Plasynski, McIlvried, & Srivastava, 2008) (MacDowell, y otros, 2010). Debido a que el trasfondo de la tesis se sitúa en este ámbito, este tipo de tecnologías serán analizadas en detalle más adelante.

1.2. Costes asociados al cambio climático

1.2.1. Costes económicos

Desde un punto de vista meramente económico, el cambio climático provocado por el calentamiento global ya tiene en la actualidad y tendrá, más que previsiblemente, graves consecuencias económicas a nivel global.

De acuerdo al informe Stern sobre el cambio climático (Stern, 2007), las pérdidas anuales causadas por eventos climáticos extremos (tales como olas de calor, tormentas, inundaciones o sequías) asociados al cambio climático podrían alcanzar entre el 0,5% y el 1% del producto interior bruto de los países desarrollados a mitad de este siglo.

Como ejemplo de lo anteriormente mencionado, las pérdidas anuales asociadas a estos eventos climáticos extremos fueron de 60 billones (billón expresado en la escala corta, es decir, 10^9) de dólares en la década de 1990. La cifra anterior suponía el 0,2% del producto interior bruto a nivel mundial. Estas pérdidas alcanzaron una cifra récord de 200 billones de dólares en 2005 (más del 0,5% del producto interior bruto a nivel mundial).

Asimismo, de acuerdo al informe anteriormente mencionado, este tipo de pérdidas ha sufrido un incremento de un 2% cada año desde la década de 1970, de acuerdo con análisis de datos tomados de compañías aseguradoras.

1.2.2. La contaminación del aire

Según la Agencia Internacional de la Energía (IEA), en su informe anual de 2016 (International Energy Agency IEA, 2016), la contaminación del aire es el cuarto mayor factor de riesgo para la salud de la humanidad a nivel global. Entre los principales contaminantes del aire se encuentran las partículas en suspensión, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, ozono, y otros, estando todos ellos relacionados con distintos factores de riesgo para la salud humana. Junto con todos los contaminantes mencionados anteriormente, también se ha de tener en cuenta al dióxido de carbono como otro factor de riesgo por su vinculación con el cambio climático.

Como principales fuentes de los contaminantes anteriormente mencionados se encuentran las siguientes actividades humanas: plantas de producción eléctrica, industria, calefacción, transportes (gases de escape y contaminantes relacionados), agricultura y el tratamiento de residuos. Adicionalmente a las fuentes relacionadas con la actividad humana, también se encuentran otras fuentes de origen natural, como pueden ser volcanes, incendios y otros.

Los contaminantes existentes en el aire pueden ser divididos, a su vez, en dos grandes grupos: contaminantes primarios (aquellos contaminantes cuya formación se produce directamente en las fuentes nombradas anteriormente, tal y como pueden ser los óxidos de nitrógeno, los óxidos de azufre, monóxido de carbono y otros) y contaminantes secundarios (aquellos contaminantes cuya formación se produce a partir de los contaminantes primarios, tal y como pueden ser el ozono, el ácido sulfúrico, o el ácido nítrico).

De entre los principales contaminantes y sus fuentes, cabe mencionarse lo siguiente para el año 2015 (International Energy Agency IEA, 2016):

- Dióxido de azufre: su principal fuente, en más de un 99%, es la producción energética.
- Óxidos de nitrógeno: su principal fuente, en más de 99%, es la producción energética.
- Monóxido de carbono: su principal fuente, en más de un 92%, es la producción energética.
- Partículas en suspensión: su principal fuente, en más de un 85%, vuelve a ser la producción energética.
- Compuestos orgánicos volátiles: su principal fuente, en más del 66%, vuelve a ser la producción energética.

Como se puede observar, la producción energética es uno de los principales contaminantes a nivel global.

Los efectos de los contaminantes mencionados anteriormente son diferentes, dependiendo del contaminante considerado. Provocan, por ejemplo, diferentes efectos negativos sobre la salud, impactos negativos sobre la vegetación (lo cual puede llevar a una menor producción en la agricultura), acidificación (la cual puede llevar a la producción de lluvia ácida) o la eutrofización (lo cual puede dejar inservibles reservas de agua). Algunos de los contaminantes tienen, a su vez, y dependiendo de su composición, efectos sobre el cambio climático.

La legislación actual vigente sobre las emisiones máximas permisibles de diferentes tipos de contaminantes depende, en gran medida, del país o unión de países considerados. No hay, de momento, un consenso en los límites máximos admisibles. En el siguiente ejemplo, se muestran los diferentes límites máximos permitidos por ley, para el caso de plantas de producción eléctrica, para tres diferentes tipos de contaminantes (óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y partículas) en diferentes países o unión de países. La tabla, obtenida de (International Energy Agency IEA, 2016), distingue entre instalaciones existentes e instalaciones de nueva construcción. Los datos proporcionados están en miligramos de contaminante por metro cúbico de aire mg/m^3 .

Region	Policy	SO ₂		NO _x		PM	
		Existing	New	Existing	New	Existing	New
China	Emission standard of air pollutants for thermal power plants	200-400	100	200	100	30	30
European Union	Industrial Emissions Directive	200-400	150-400	200-450	150-400	20-30	10-20
United States*	New Source Performance Standards	160-640	160	117-640	117	23	23
India	Environment (Protection) Amendment Rules, 2015	200-600	100	300-600	100	50-100	30
Indonesia	MOE decree no. 21 2008	750	750	850	750	150	100
Japan**	Air Pollution Control Law	-	-	123-513	123-513	30-100	30-100
Mexico***	Mexican Official Standard NOM-085-ECOL-1994 (in PPMV for SO ₂ and NO _x)	550 -2 200	30 -2 200	110 -375	25 -375	60 -450	60 -450
Philippines	National Emission Standards for Particulate Matter for Stationary Sources	1 000 -1 500	200 -700	1 000 -1 500	500 -1 000	150 -200	150 -200
South Africa	The Minimum Emissions Standards are published by the government	3 500	500	1 100	750	100	50
Korea	Special Measures for Metropolitan Air Quality Improvement	286	229	308	164	40	20-30
Thailand	Royal Thai Government Gazette	700 -1 300	180 -360	400	200	80-320	80
Vietnam	Industrial emission standards for dust and inorganic substances	1 500	500	1 000	650 -1 000	400	200

Figura 1 Límites máximos de emisiones de contaminantes según países (mg/m³). Fuente: (International Energy Agency IEA, 2016). © OECD/IEA 2016 World Energy Outlook Special Report. Energy and Air Pollution. Executive Summary, IEA Publishing. Licence: www.iea.org/t&c.

1.3. Consumo de combustibles fósiles y perspectivas futuras

1.3.1. Evolución reciente del consumo de combustibles

En esta parte de la tesis se procederá a analizar el consumo energético actual a nivel mundial, junto con su evolución más reciente. Para ello se examinarán los consumos de las principales energías empleadas hoy en día a nivel mundial.

Para poder llevar a cabo esta tarea con exactitud e imparcialidad, se ha decidido utilizar datos que hayan sido publicados por agencias internacionales de alto prestigio. Para ello se han seleccionado por su fiabilidad los informes realizados por la Agencia Internacional de la Energía, AIE en sus siglas en español, IEA en sus siglas en inglés (AIE, s.f.). En concreto, para esta sección 1.3.1 se ha utilizado la siguiente referencia (International Energy Agency IEA, 2017). No existen datos más actualizados realizados por esta fuente en el momento de la realización de esta tesis, ya que el informe de la AIE de 2018 será publicado en noviembre del citado año, fecha posterior a la entrega de la tesis.

1.3.1.1. Suministro mundial de energías primarias

La siguiente figura muestra la evolución del suministro total de energías primarias ('TPES'). Tal cual se muestra, se ha incrementado el suministro de todo tipo de estas energías. No obstante, este crecimiento ha sido desigual dependiendo de la fuente considerada.

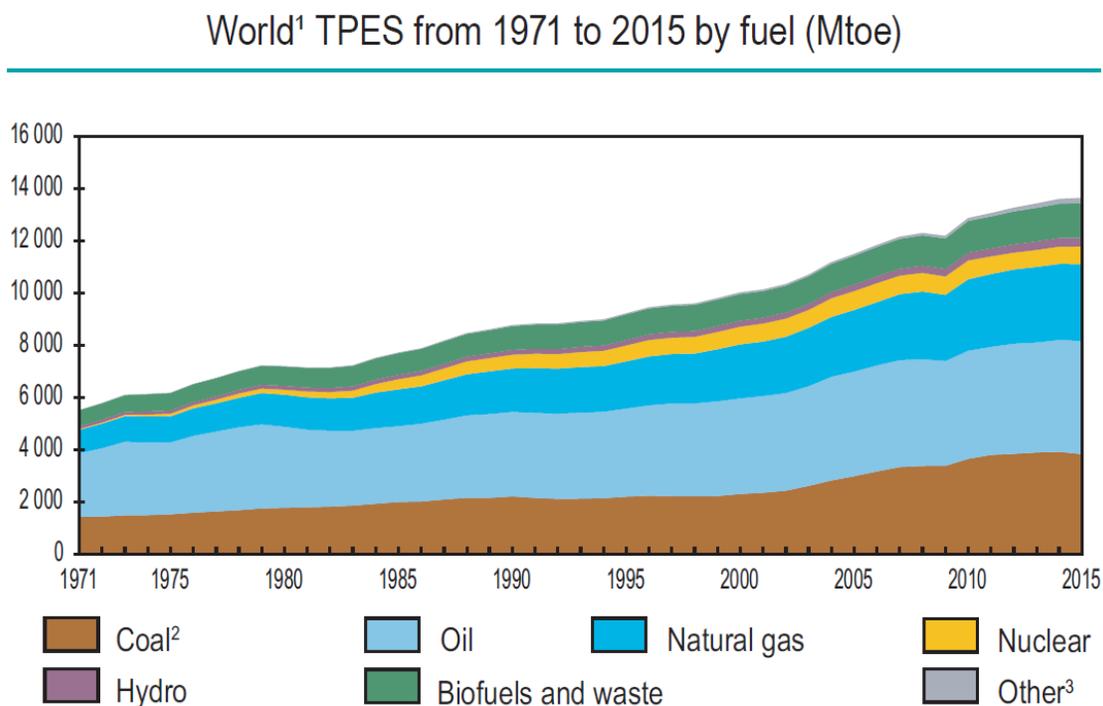


Figura 2 Suministro mundial total de energía primaria (Mtoe). Fuente: (International Energy Agency IEA, 2017). © OECD/IEA 2017 Key World Energy Statistics, IEA Publishing. Licence: www.iea.org/t&c.

Tanto la energía nuclear como la hidroeléctrica son las que han tenido, proporcionalmente, un mayor crecimiento, ya que en 1971 su uso era muy limitado, especialmente para el caso de la energía nuclear. Lo mismo se podría aplicar a aquellas denominadas como Otras 'Other', y que incluyen energías como la geotérmica, solar, eólica, maremotriz y otras.

El gas natural, por su parte, también ha sufrido un gran incremento en su suministro desde el año 1971. Conviene destacar también que este incremento parece haber sido constante y mantenido en el tiempo.

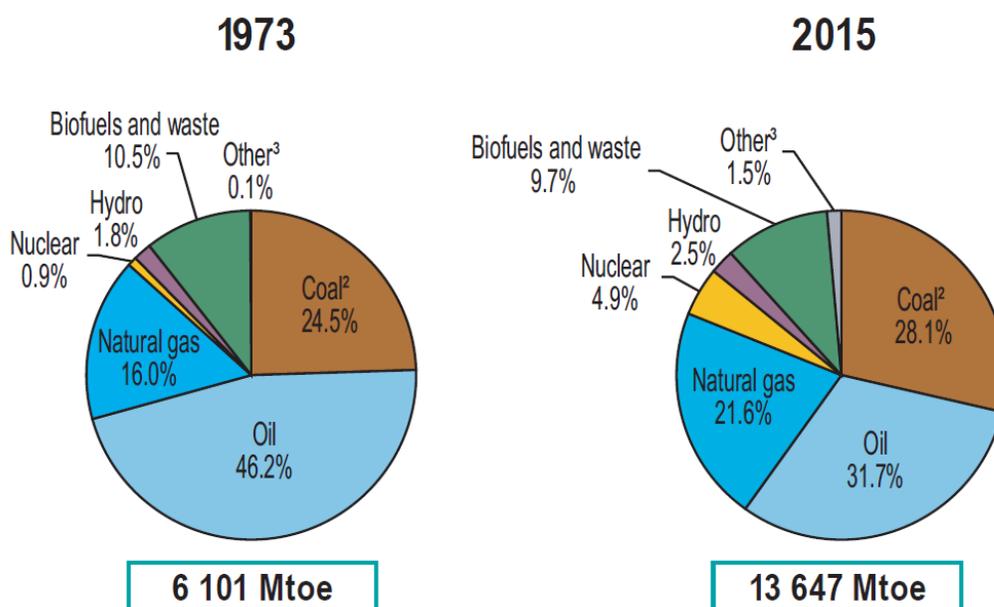
El suministro de carbón, por su parte, también ha tenido un incremento bastante importante desde el año 1971. En este caso, sin embargo, hay que destacar que se ha acelerado, especialmente desde

el año 2000, y que en el año 2014 parece haberse estabilizado, si no mermado. No hay datos adicionales para saber si esta nueva tendencia marcada en el año 2014 revertirá o se mantendrá.

El uso de los biocombustibles y la energía proveniente de la combustión de basuras también ha crecido de manera estacionaria desde 1971, pese a que el incremento en este caso no ha sido tan importante como el de los casos anteriores.

Los combustibles derivados del petróleo, 'Oil', también han tenido un incremento en su consumo, aunque cabría destacar que éste, proporcionalmente, no ha sido tan grande como los del gas natural o el carbón.

1973 and 2015 fuel shares of TPES



1. World includes international aviation and international marine bunkers.
2. In these graphs, peat and oil shale are aggregated with coal.
3. Includes geothermal, solar, wind, tide/wave/ocean, heat and other.

Figura 3 Comparación de la distribución del suministro total mundial de energía primaria entre 1973 y 2015. Fuente: (International Energy Agency IEA, 2017). © OECD/IEA 2017 Key World Energy Statistics, IEA Publishing. Licence: www.iea.org/t&c.

Como se puede observar en la figura anterior, el suministro total de energías primarias se ha duplicado desde 1973 hasta 2015. Los combustibles provenientes del petróleo siguen siendo la

principal fuente energética, pero disminuyendo su porcentaje relativo desde el 46,2% hasta el 31,7%.

La segunda fuente energética sigue siendo el carbón, que ha incrementado su porcentaje desde el 24,5% hasta el 28,1% en 2015.

Como tercera fuente energética se sitúa el gas natural, que ha tenido un importante incremento en su consumo, pasando del 16% en 1973 al 21,6% en 2015.

Como cuarta fuente energética estaría la combustión de biocarburantes y basuras. En este caso, su porcentaje con respecto al total apenas ha variado desde 1973.

La energía nuclear ocupa en 2015 el quinto lugar. Esta fuente energética ha sido la que mayor incremento ha experimentado desde 1973, habiendo evolucionado desde tan sólo un 0,9% en 1973 hasta un 4,9% en 2015.

Como sexta fuente energética en 2015 estaría la energía hidroeléctrica, que ha pasado del 1,8% en 1973 al 2,5% 2015. Esta fuente podría haber ocupado quinto lugar en 2015, ya que en 1973 representaba el 1,8% (frente al 0,9% de la nuclear en esa época). Si embargo, el espectacular avance de la energía nuclear no lo ha permitido.

1.3.1.1.1. Desglose por regiones del suministro mundial de energías primarias

En lo referente al suministro mundial total de energía primaria ('TPES') desde 1971 hasta 2015, se tiene la siguiente evolución en el suministro (en millones de toneladas de petróleo equivalente)

World TPES from 1971 to 2015 by region (Mtoe)

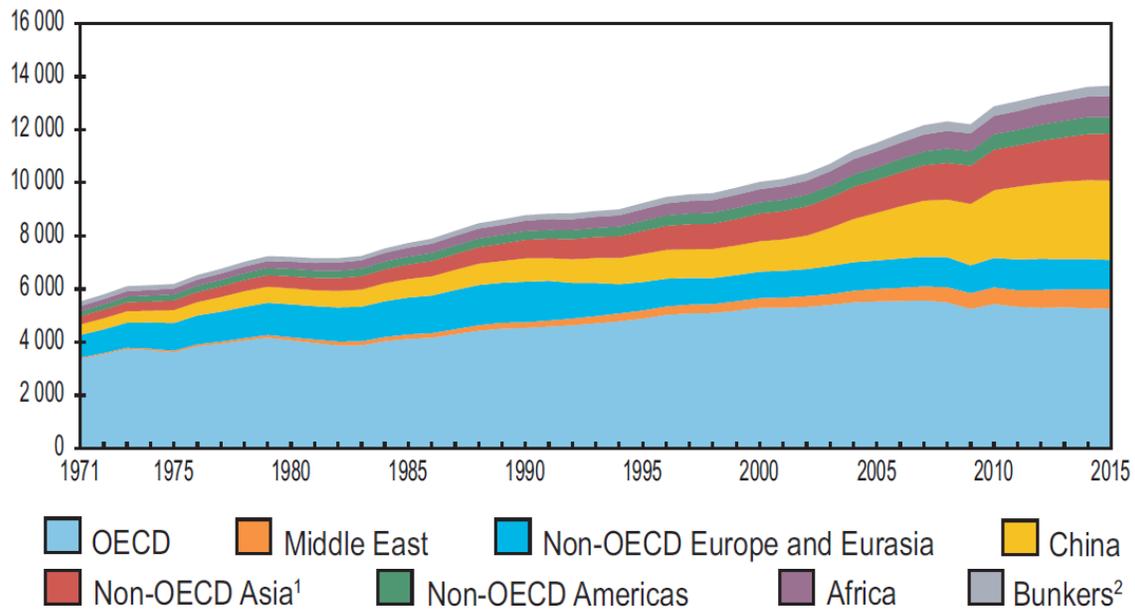
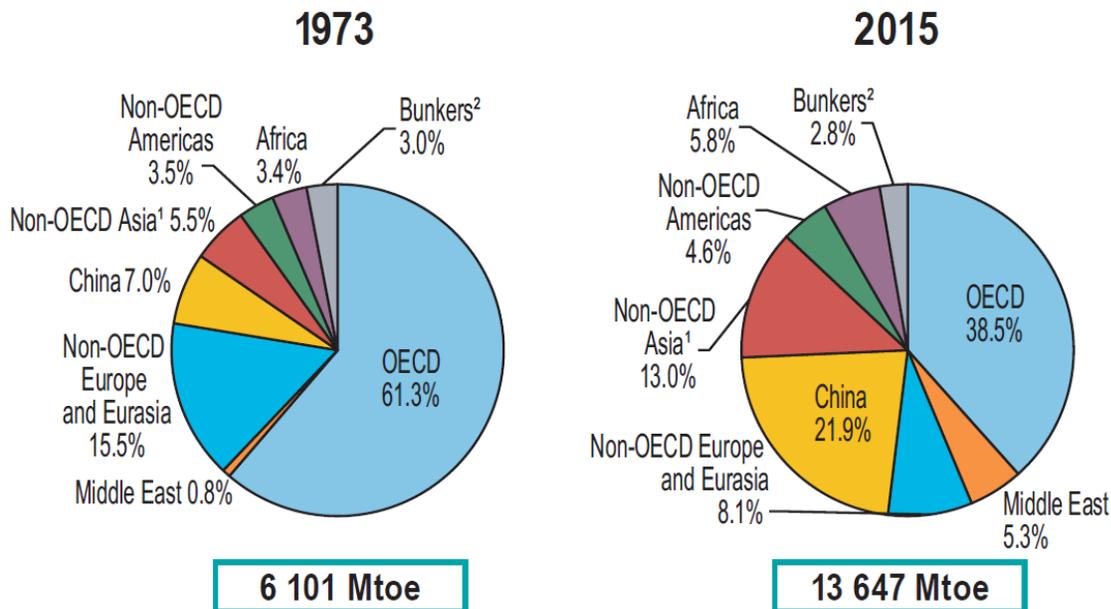


Figura 4 Suministro mundial total de energía primaria (Mtoe). Fuente: (International Energy Agency IEA, 2017). © OECD/IEA 2017 Key World Energy Statistics, IEA Publishing. Licence: www.iea.org/t&c.

Como se puede observar, el suministro total de energía primaria a nivel mundial (TPES, Total Primary Energy Supply), desde 1971 hasta 2015, se ha incrementado de manera estacionaria, viéndose alterada, a su vez, la distribución del consumo según los países/zonas geográficas:

1973 and 2015 regional shares of TPES



1. Non-OECD Asia excludes China.
2. Includes international aviation and international marine bunkers.

Figura 5 Comparación de la distribución del suministro de energía primaria a nivel mundial entre 1973 y 2015. Fuente: (International Energy Agency IEA, 2017). © OECD/IEA 2017 Key World Energy Statistics, IEA Publishing. Licence: www.iea.org/t&c.

En las dos figuras anteriores se puede observar como, entre las dos fechas límite consideradas, el consumo mundial de energía primaria se ha duplicado. Resulta bastante importante destacar que, desde 2010, aproximadamente, la tendencia del consumo de los países pertenecientes a la OCDE ha cambiado, produciéndose un estancamiento en su consumo, si no una disminución en el mismo.

Por su parte, los países asiáticos, especialmente China, consolidan de manera notable el incremento en su consumo de energías primarias.

Los países europeos y euroasiáticos no pertenecientes a la OCDE, por su parte, parecen haber reducido ligeramente su consumo de energías primarias, especialmente desde 1995 y 2010.

El resto de regiones consideradas, aunque puedan haber cambiado su aporte al total de la energía consumida, presentan una evolución muy similar entre ellas, teniendo unos aumentos pequeños pero sostenidos en el consumo de energías primarias.

1.3.1.2. Evolución de las emisiones globales de dióxido de carbono

La evolución del consumo energético mundial, que ha sido desglosado con anterioridad, ha llevado consigo la siguiente evolución en lo que a las emisiones de CO₂ a nivel mundial se refiere. La siguiente figura incluye en su cómputo únicamente las emisiones asociadas al consumo de combustibles utilizados en la producción energética, no incluyendo las emisiones procedentes de otro tipo de fuentes.

En esta parte, cuando indica otras fuentes ('Other'), se está refiriendo a fuentes como las generadas por la combustión de basuras industriales y basuras no renovables de carácter municipal.

Las emisiones procedentes de la combustión de turba y otras fuentes similares han sido agregadas a las emisiones producidas por la combustión del carbón.

World¹ CO₂ emissions from fuel combustion² from 1971 to 2015
by fuel (Mt of CO₂)

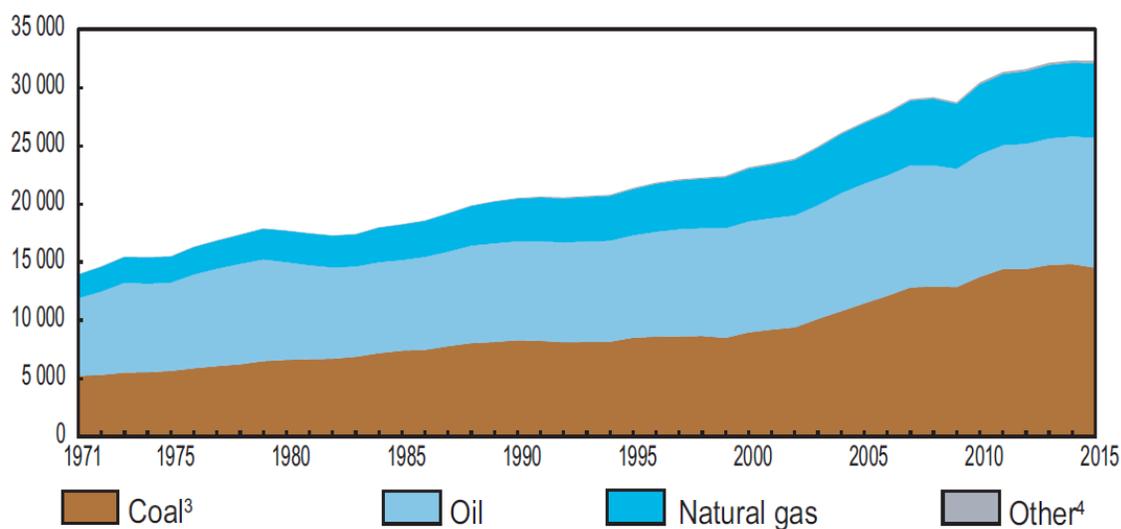


Figura 6 Evolución de las emisiones de CO₂ desde 1971 hasta 2015 (Mt de CO₂). Fuente: (International Energy Agency IEA, 2017). © OECD/IEA 2017 Key World Energy Statistics, IEA Publishing. Licence: www.iea.org/t&c.

Como se puede observar en la figura anterior, las emisiones de CO₂ han crecido desde 1971 hasta 2015, pero produciéndose una clara variación en el origen de las mismas.

En 1971 los combustibles provenientes del petróleo constituían la principal fuente de emisiones de CO₂, siendo el carbón la segunda fuente. El gas natural, por su parte, era la tercera fuente, pero siendo bastante inferior a las dos anteriores.

En 2015, sin embargo, los combustibles derivados del petróleo ya no ocupan la primera posición en lo que a emisiones de CO₂ se refiere, siendo ahora el carbón la principal causa de dichas emisiones. El aumento de las emisiones provenientes del carbón, constante desde 1971, se ha incrementado en gran medida desde el año 1999. El gas natural, por su parte, sigue siendo la tercera fuente de emisiones de CO₂, pero habiendo aumentado su contribución relativa al total.

Entre 2014 y 2015 ha habido un estancamiento en las emisiones totales de CO₂, si no un ligero descenso. Este hecho parece deberse a la disminución en ese período de las emisiones provenientes del carbón.

Comparando las emisiones existentes en 1973 y en 2015 se tiene lo siguiente:

1973 and 2015 fuel shares of CO₂ emissions from fuel combustion²

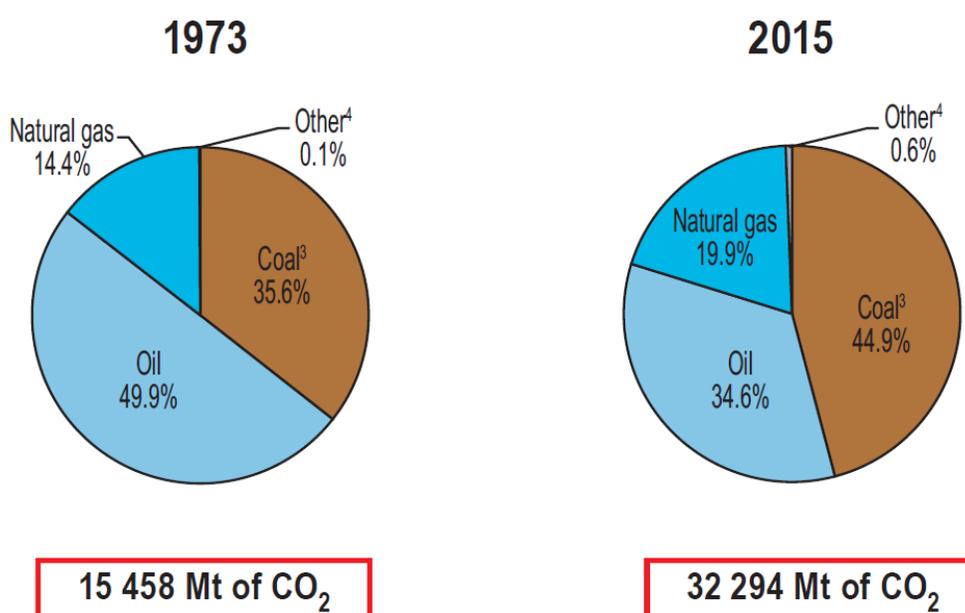


Figura 7 Comparación de las emisiones de CO₂ en 1973 y 2015 (Mt de CO₂). Fuente: (International Energy Agency IEA, 2017). © OECD/IEA 2017 Key World Energy Statistics, IEA Publishing. Licence: www.iea.org/t&c.

En la figura anterior se observa cómo las emisiones totales de CO₂ se han duplicado desde 1973 hasta 2015. También se puede observar claramente como los combustibles derivados del petróleo han dejado de ser la principal fuente de emisiones, pasando de un 49,9% en 1973 a un 34,6% en 2015.

Por su parte, el carbón ha pasado de ser la segunda fuente de emisiones de CO₂ en 1973, con un 35,6% del total, a ser la primera fuente en 2015, representando ahora un 44,9% del total.

El gas natural, por su parte, sigue siendo la tercera fuente de emisiones de CO₂, pero habiendo aumentado desde un 14,4% en 1973 a un 19,9% en 2015.

1.3.2. Perspectivas futuras en el consumo de combustibles

En esta sección se procederá a analizar las predicciones para el consumo energético global a medio y largo plazo.

1.3.2.1. Predicciones de la EIA (U.S. Energy Information Administration)

En esta parte de la tesis se va a proceder a analizar las predicciones de la EIA (Energy Information Administration, de los Estados Unidos) para el consumo de combustibles a nivel mundial (Energy Information Administration (EIA), 2017) en su informe de 2017 (informe más actual en el momento de realización de esta tesis). Estas predicciones resultan ser las más actuales realizadas por una institución de alto prestigio a las que se ha podido tener acceso.

En la siguiente figura se muestran la evolución histórica y las predicciones de consumo energético a nivel mundial hasta 2040. Conviene hacer notar que la EIA utiliza la escala corta para la definición de cuatrillón, es decir, 10^{15} . Por otra parte, BTU corresponde a British Thermal Units.

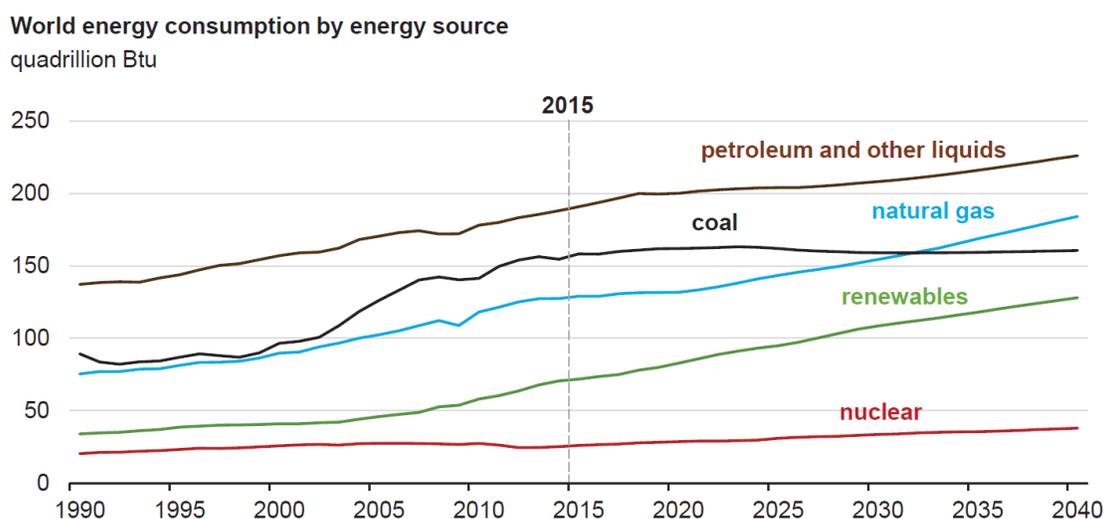


Figura 8 Predicciones hasta 2040 de la EIA. Unidades en cuatrillones de BTU. Fuente: U.S. Energy Information Administration, 2017 (Energy Information Administration (EIA), 2017).

Como claramente se puede apreciar, se prevé un crecimiento del consumo energético hasta 2040, mostrando varios aspectos interesantes a tener en cuenta:

- Se produce un incremento notable del consumo de energías renovables (línea verde en la gráfica). Las energías renovables constituyen la cuarta fuente energética, estando sólo por detrás la energía nuclear.

- Pese a lo destacable del punto anterior, también se produce un incremento en el consumo de combustibles fósiles. En este sentido, resulta destacable que el incremento de energías renovables parece ir acompañado de un incremento de la misma magnitud del uso de combustibles líquidos a partir de 2025. También resulta reseñable que el consumo de gas, pese a crecer inicialmente de forma más lenta que el consumo de energías renovables, a partir del año 2030, aproximadamente, crece de forma más rápida que el crecimiento experimentado por el resto de energías.
- En lo que respecta al carbón, por su parte, la evolución en el crecimiento de su consumo parece ralentizarse de manera sustancial a partir del año 2020, aproximadamente, pasando a decrecer a partir del año 2025.
- En lo que respecta a la energía nuclear, seguirá siendo la fuente energética menos utilizada. Pese a que su consumo también aumentará, su crecimiento será el más lento de todas las fuentes energéticas consideradas.

En la siguiente figura se analiza el reparto mundial para las predicciones de consumo mostradas en la figura anterior.

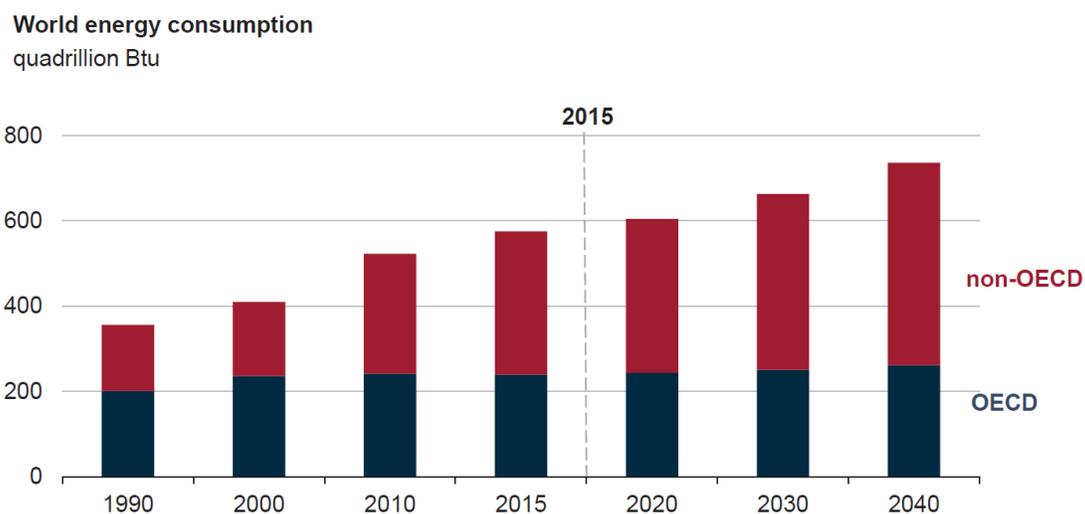


Figura 9 Predicciones de la EIA para el reparto mundial del consumo de energía. Unidades en cuatrillones de BTU. Fuente: U.S. Energy Information Administration, 2017 (Energy Information Administration (EIA), 2017).

La figura anterior muestra de manera bastante clara cómo se realizará el reparto mundial del consumo de energía. Todos los sectores analizados experimentarán un crecimiento en el consumo de energías, siendo este incremento muy desigual dependiendo de las zonas consideradas. Por una parte, los países de la OCDE experimentarán el crecimiento en el consumo más lento. Los países asiáticos no pertenecientes a la OCDE, por su parte, serán los que experimenten de manera más notable este incremento.

La siguiente figura muestra la evolución en el consumo de carbón a nivel mundial, desglosado por regiones.

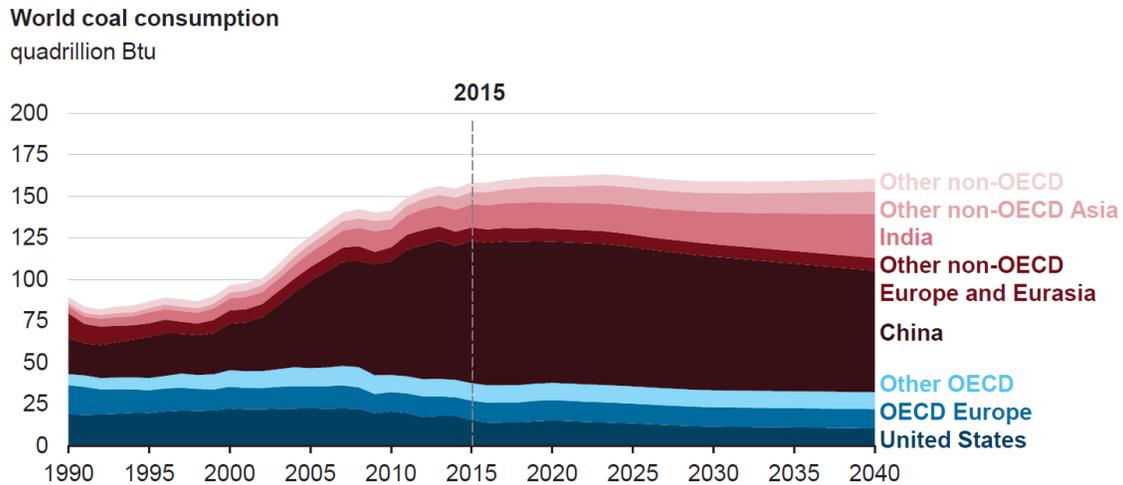


Figura 10 Consumo de carbón a nivel mundial. Unidades en cuatrillones de BTU. Fuente: U.S. Energy Information Administration, 2017 (Energy Information Administration (EIA), 2017).

La figura anterior muestra, de manera muy clara varios aspectos en lo que se refiere al consumo de carbón.

Por una parte, China ha experimentado un crecimiento muy importante en el consumo de carbón desde el año 2000. Este incremento del consumo se mantiene hasta el año 2017 aproximadamente, momento a partir del cual China disminuye el consumo del mismo.

Estados Unidos, por su parte, disminuirá el consumo de carbón a partir del año 2020 aproximadamente.

India, a diferencia de los otros dos casos, no disminuirá el consumo de carbón en el espacio de tiempo considerado. No sólo eso, a partir de 2024, aproximadamente, el informe prevé un aumento sustancial en la tendencia de su consumo.

Las otras regiones consideradas, por su parte, parecen tener un consumo de carbón estabilizado con el paso del tiempo, a excepción de los países asiáticos no pertenecientes a la OCDE (aquellos no considerados en el resto de divisiones), que incrementarán su consumo, aunque no de manera tan pronunciada como en el caso de India.

La siguiente figura muestra las predicciones en lo que a las emisiones de dióxido de carbono respecta.

Energy-related carbon dioxide emissions
billion metric tons

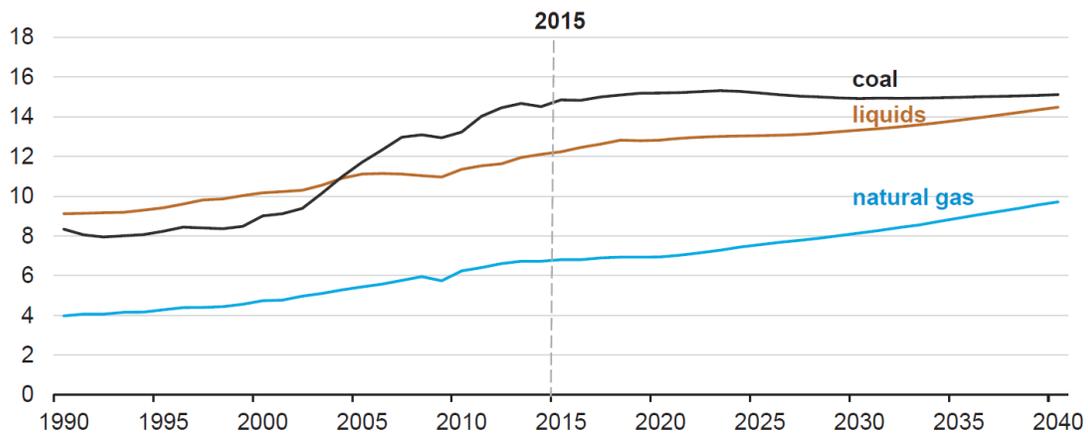


Figura 11 Previsión de emisiones de CO₂. Unidades en billones de toneladas métricas. Fuente: U.S. Energy Information Administration, 2017 (Energy Information Administration (EIA), 2017).

Como se puede observar en la figura anterior, las previsiones para las emisiones de CO₂ provenientes del sector energético hasta el año 2040 no sólo no se estabilizan, sino que aumentan. Conviene hacer notar que el multiplicador de billones utilizado por la EIA está expresado en la escala corta, es decir, 10⁹.

Este incremento en las emisiones de CO₂, se debe, principalmente, al gas natural y a los combustibles líquidos. Las emisiones debidas al carbón, por su parte, disminuyen a partir del año 2025, aproximadamente, estabilizándose a partir de 2030, aproximadamente, aunque parecen repuntar muy ligeramente a partir de 2035.

1.3.2.2. Predicciones hasta 2100 e incremento de temperatura global asociado

Para predicciones más allá del año 2040, el documento de la OCDE (OECD, 1999) distingue seis posibles escenarios. Este documento contiene el informe realizado por el International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA), realizado por Arnulf Grübler (Grübler, 1999):

- A) Escenarios A: se trata de casos en los que se ha producido un gran desarrollo tecnológico y, asociado al mismo, un alto crecimiento económico. Se divide a su vez, en tres casos, A1, A2 y A3. En el caso A1 se supone una disponibilidad alta en el futuro tanto de petróleo como de gas. En el caso A2, se supone que la disponibilidad tanto de petróleo como de gas será escasa y que la transición hacia otras fuentes de energía se producirá en favor del carbón. En el escenario A3, se supone un cambio tecnológico importante acompañado de un rápido desarrollo del mismo, resultando en un giro hacia las energías renovables y la nuclear.

Tal cual se analizó en la sección 1.3.2.1, en el análisis de las predicciones realizadas por la EIA, publicadas en (Energy Information Administration (EIA), 2017), que es un informe diecisiete años más moderno, se daría a entender que la evolución del consumo global de energías, de ser representado por un escenario del tipo A, se trataría de un caso intermedio entre el A1 y el A3. Tal cual aparece en el citado informe, el consumo de energías renovables tendría un incremento importante, pero el consumo de combustibles líquidos tendría también un incremento equiparable al mismo. El consumo de carbón, por su parte, tendría un incremento pequeño, aunque sin llegar a su estabilización.

- B) Escenario B: se produce un menor desarrollo tecnológico, más realista, acompañado de un crecimiento económico que se podría definir como más intermedio.
- C) Escenario C: muestra un escenario de progreso tecnológico sustancial y de una cooperación internacional sin precedentes, incluyendo mayor transferencia de recursos de norte a sur, con propósitos medioambientales y de equidad internacional. Este caso se supone optimista, tanto desde un punto de vista tecnológico como geopolítico. Incluye la aparición de incentivos, tanto para los productores energéticos como para los consumidores, para la producción y utilización de las energías de una manera más cuidadosa. También asume la creación de tasas verdes y de acuerdos internacionales en materias medioambientales y económicas. A su vez, se describen dos casos diferentes: en el escenario C2 se produce una mejora sustancial en la energía nuclear, produciéndose una gran aceptación de la misma, lo cual limitará el potencial de las energías renovables. En el escenario C1, la energía nuclear dejará de ser utilizada de manera gradual.

Así pues, para los diferentes escenarios definidos anteriormente, (OECD, 1999) estima la evolución de las energías finales, para los tres escenarios anteriormente comentados, de la siguiente manera:

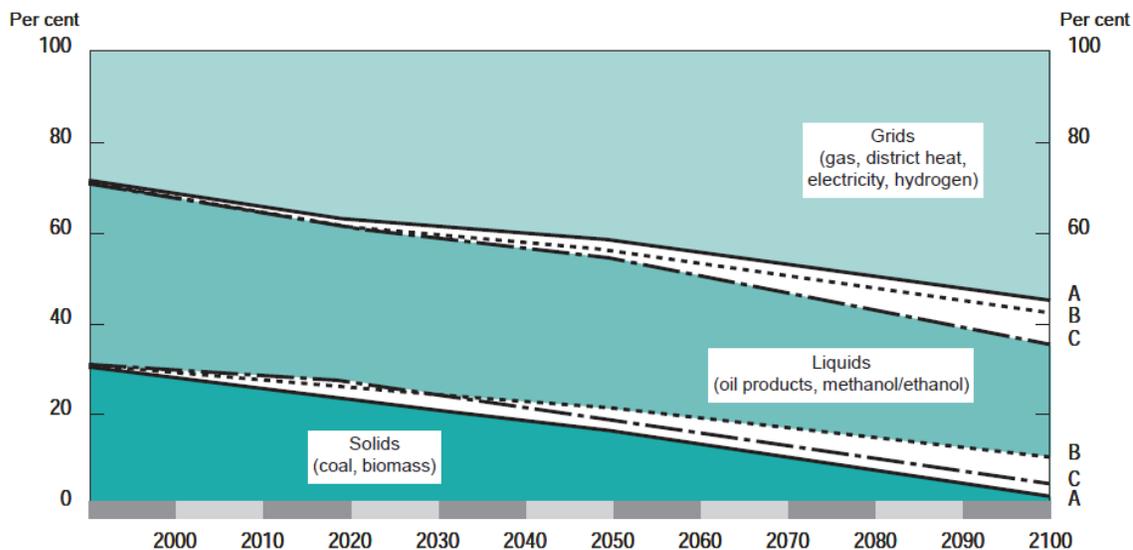


Figura 12 Evolución hasta el año 2100 de las formas de energía finales, en % según importancia de las mismas. Fuente: (OECD, 1999). Reproduced with permission from the OECD. © OECD, 1999 Energy: The Next Fifty Years. Reproduced with permission from the International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA).

Conviene resaltar que en los tres escenarios marcados la evolución es similar, encontrándose la diferencia únicamente en los porcentajes frente al total, diferencias en los porcentajes que serán mayores conforme nos acerquemos hacia el año 2100.

En los tres casos se ve una evolución favorable del uso de redes de distribución energética (incluyendo redes de gas, electricidad, calefacción o hidrógeno).

El consumo de combustibles líquidos (bien sean provenientes del petróleo o de procesos biológicos) no se ve excesivamente reducido con el paso del tiempo salvo en el caso C, siendo esta reducción más importante conforme nos acerquemos al año 2100. En los casos A y B parece haber un incremento en su consumo hasta el año 2050 y la posterior estabilización del mismo.

El consumo de combustibles sólidos sí se reduce en un porcentaje mucho más importante, especialmente en el caso a A.

En lo que a la evolución del consumo mundial de energías primarias respecta, el informe hace la siguiente previsión para los escenarios estudiados:

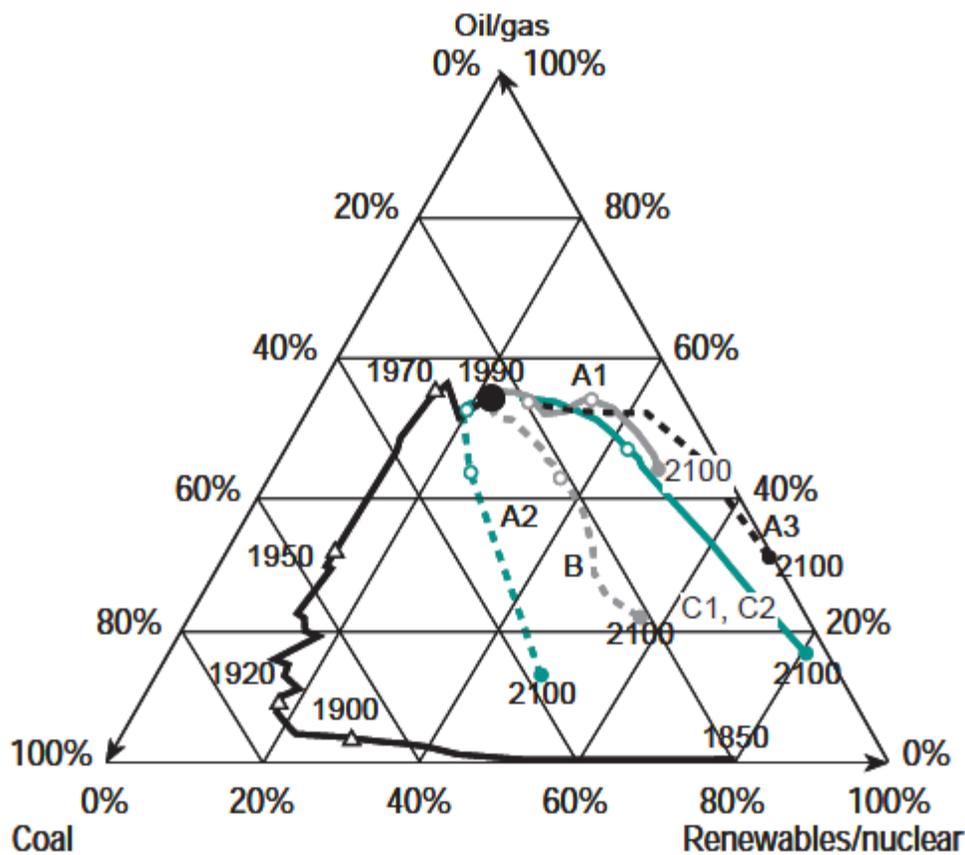


Figura 13 Evolución del consumo mundial de energías primarias. Con triángulo se marca la evolución histórica. El resto de líneas pertenece a las estimaciones. Fuente: (OECD, 1999). Reproduced with permission from the OECD. © OECD, 1999 Energy: The Next Fifty Years. Reproduced with permission from the International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA).

Con triángulos y en línea continua se marca la evolución histórica hasta la década de 1990 (década de realización del informe estudiado), marcado con un círculo relleno de gran tamaño. Con círculos sin rellenar se representan las previsiones para 2020. Con círculos rellenos de menor tamaño que el utilizado para el año 1990, se representan las estimaciones para el año 2100.

Como principal conclusión se puede ver que en ninguno de los tres casos, se consigue una total independencia de los combustibles provenientes del petróleo o gas. Los casos que mayor independencia consiguen son los C. El caso que menor independencia resulta ser el A1. En todos los casos, sin embargo, se produce un distanciamiento del petróleo/gas.

Todos los casos presentan una tendencia hacia el consumo de energías renovables o nucleares. Resulta interesante hacer notar que, en ese sentido, el camino parece buscar la tendencia existente en 1850.

En lo que a las emisiones de carbono a la atmósfera se refiere, para los seis escenarios definidos anteriormente, se tiene lo siguiente:

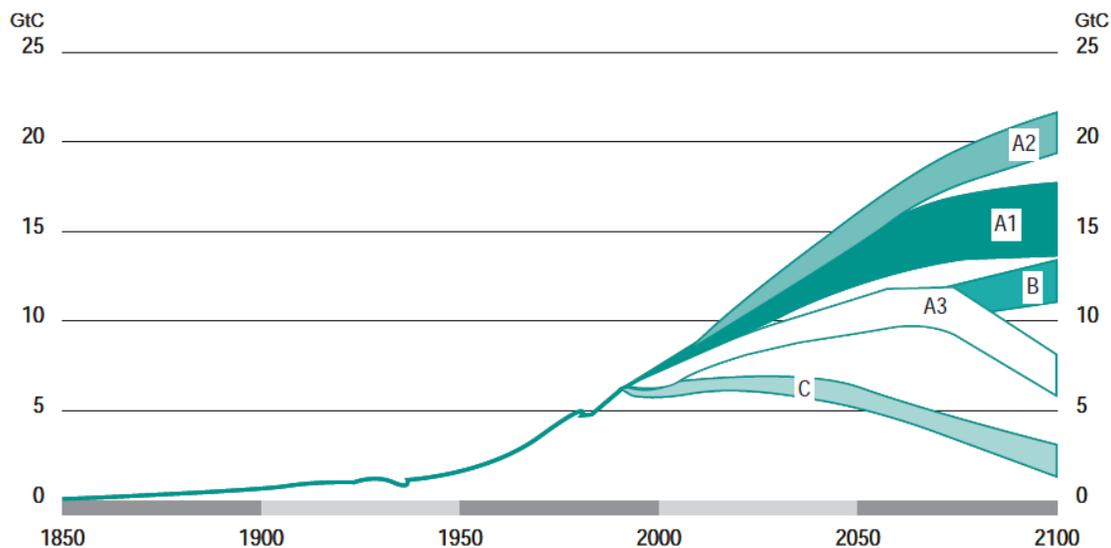


Figura 14 Emisiones globales de carbono a la atmósfera provenientes del uso de combustibles fósiles. Fuente: (OECD, 1999). Reproduced with permission from the OECD. © OECD, 1999 Energy: The Next Fifty Years. Reproduced with permission from the International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA).

Como se puede ver, dependiendo del escenario considerado, las emisiones de carbono variarán en gran medida de un caso a otro. Únicamente en los casos C (casos de elevado desarrollo tecnológico y con una cooperación internacional sin precedentes con fines medioambientales) se verá reducida la emisión de CO₂ a la atmósfera a niveles similares a los de 1975 (algunos años después de 2050), llegándose a mayores reducciones de manera progresiva hasta el año 2100.

En el resto de casos, debido a que la reducción en la dependencia de los combustibles fósiles es menor, no se producirán reducciones como las esperadas en el caso C.

De entre los casos A (casos con gran desarrollo tecnológico), los más perjudiciales en ese sentido son los A2 y A1. De hecho, en el caso A2 (aquél en el que se supone que la disponibilidad de tanto petróleo como gas será escasa y que la transición hacia otras fuentes de energía se producirá en favor del carbón), no se ve ninguna tendencia de reducción de emisiones, sino una ligera disminución en la velocidad en la que se emiten conforme nos acercamos al año 2100. En el caso A1 (aquél en el que la disponibilidad de combustibles fósiles es alta), alcanzará, curiosamente, menores niveles de emisiones que el caso A2, aun siendo el segundo caso más alto, estabilizándose la tendencia en las emisiones hacia el año 2100.

Únicamente el caso A3 (caso de gran desarrollo tecnológico en el que se ha producido una transición hacia las energías renovables o la nuclear) se consigue una disminución drástica en la tendencia de emisiones conforme nos acerquemos al año 2100. Pese a todo, no será hasta el año 2075, más o menos, cuando se empezarán a ver reducidas de manera efectiva las emisiones de carbono a la atmósfera. Este caso sería el segundo que menores emisiones de carbono tendría, únicamente por detrás de los casos C.

El caso B, considerado por los autores como un caso más realista (menor desarrollo tecnológico y crecimiento económico intermedio) presenta una evolución similar al caso A3 hasta el año 2075 (aproximadamente). La diferencia sustancial con el caso A3 reside en que, a partir de esa fecha, el caso A3 sí reducirá sus emisiones mientras que el caso B seguiría incrementándolas. Hacia el año 2100, este caso será el que tiene las terceras mayores emisiones, no habiendo una tendencia apreciable en la reducción de las mismas, pese a que las emisiones han sido similares a las del caso A3 (caso en el que sí se produce una importante reducción en las mismas) hasta cerca de esa fecha (alrededor del año 2075).

Conviene resaltar, si se pretende comparar con las estimaciones de la EIA (Energy Information Administration (EIA), 2017), que en este caso el autor (publicando a través de la IIASA) ha hecho las predicciones sobre el carbono emitido, mientras que la EIA ha hecho las predicciones sobre las emisiones de dióxido de carbono emitidas. De esta manera, al ser la masa atómica del carbono 12 g/mol y 44 g/mol la masa molar del CO₂, existe un factor de 3,6667 entre las previsiones de la EIA y las de la IIASA. Adicionalmente, al ser utilizada la escala corta por la EIA para la definición de billón (10⁹), un billón equivale a un giga. De esta forma, la previsión de unos 39 billones de toneladas métricas, aproximadamente, hecha por la EIA para 2040 sería coherente con los escenarios B y A3 planteados por la IIASA.

La concentración de dióxido de carbono en la atmósfera (en partes por millón en peso ppmw) y el incremento de temperatura asociado al mismo (en grados centígrados), según la fuente anterior (OECD, 1999), es la siguiente:

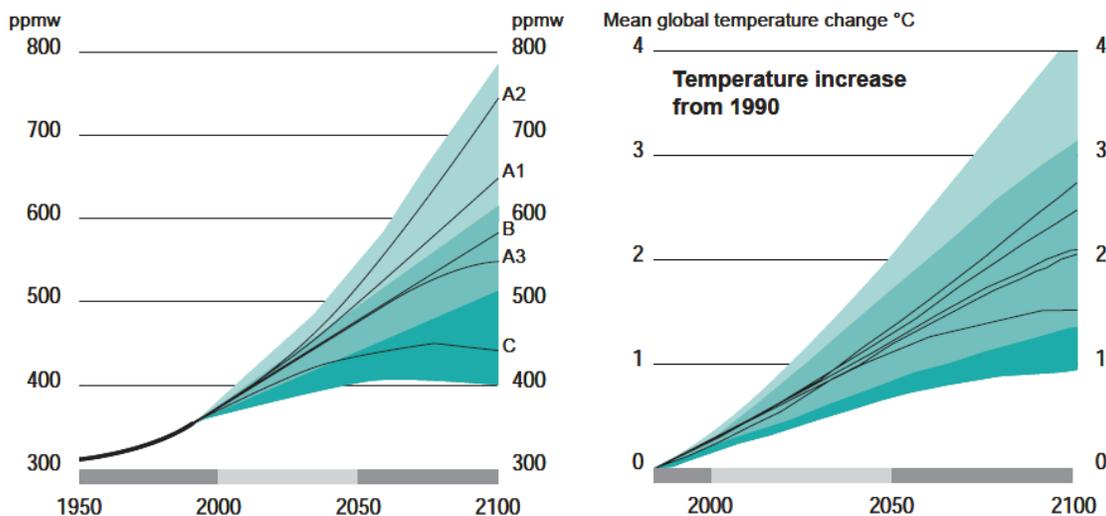


Figura 15 Concentración de CO₂ atmosférica en partes por millón en peso (ppmw) e incremento de temperatura asociado (°C) para los seis escenarios previstos. Fuente: (OECD, 1999). Reproduced with permission from the OECD. © OECD, 1999 Energy: The Next Fifty Years. Reproduced with permission from the International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA).

2. Objetivos y justificación de la tesis

2.1. Justificación de la tesis

Durante la revisión bibliográfica llevada a cabo, tanto en las primeras fases de esta tesis como durante los estudios y cálculos realizados, se constataron varios puntos:

- 1) La necesidad, a nivel internacional, de encontrar métodos para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.
- 2) La indiscutible importancia que las energías renovables tienen en la consecución del propósito anterior.
- 3) La necesidad de tener, además de las energías renovables, otras formas de producción energética en las que la electricidad se pueda producir bajo demanda y sin emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera.
- 4) El gran interés suscitado por los métodos de producción energética en los que se emplean combustibles fósiles como fuente de energía, pero en los que se recogen los gases de efecto invernadero producidos (estos métodos serán explicados en el capítulo 3).

También se constató, asimismo, cómo casi la totalidad de los estudios llevados a cabo sobre los métodos de producción energética con combustibles fósiles como fuente de energía (capturando los gases de efecto invernadero generados), tenían un enfoque del problema basado en las actuaciones (*performances*) de los ciclos considerados.

El enfoque anterior, si bien dará luz sobre los resultados globales que se pueden obtener de los diferentes ciclos considerados, tiene asimismo las siguientes limitaciones:

- 1) No se tendrá información detallada del funcionamiento de las diferentes partes que conforman el total considerado.
- 2) Será necesario, en algunos casos, realizar abundantes hipótesis relativas al funcionamiento de las diferentes partes que conforman el total considerado. Estas partes serán consideradas, en algunos casos, como cajas negras.

Debido a todo lo anterior, en esta tesis se decidió dar respuesta a estos problemas. De esta forma, se llevarán a cabo estudios basados en las premisas mostradas en el siguiente apartado (Objetivos de la tesis).

2.2. Objetivos de la tesis

Como objetivos de la tesis se encuentran, por una parte, el estudio de una turbina de baja presión (LPT, Low Pressure Turbine) y, por otra, el estudio de un modelo representativo de las condiciones existentes dentro de una cámara de combustión, siendo los dos casos parte de una turbina de gas. Ambos casos serán estudiados estando dicha turbina de gas funcionando en régimen semicerrado con oxidación y captura de CO₂. Los motivos que llevaron a estos estudios serán analizados a continuación.

Debido a las razones expuestas en el apartado anterior (Justificación de la tesis), en lugar de hacer análisis basados en actuaciones globales de ciclos, se realizarán estudios en detalle del funcionamiento de los componentes de los ciclos de producción energética con captura de CO₂.

Como los procesos realizados en los diferentes ciclos de producción energética son, al fin y al cabo, procesos a un fluido de trabajo, la metodología empleada deberá poder estudiar en detalle los procesos llevados a cabo sobre dicho fluido de trabajo.

Como el estudio de la totalidad de los componentes que conforman cada uno de estos ciclos de producción energética (ciclos en los que se utilizan combustibles fósiles, pero en los que no se producen emisiones de gases contaminantes) resultaría inabarcable (estos ciclos serán explicados en el apartado 3), se limitará el estudio a lo siguiente:

- 1) Ciclos semi-cerrados con oxidación basados en turbinas de gas.

La justificación a esta decisión reside en el hecho de que estos ciclos, sin ser semi-cerrados y sin oxidación, representan el funcionamiento de las centrales de ciclo combinado ya en funcionamiento a nivel global.

El estudio de las modificaciones a este ciclo, para adaptarlo a la captura de CO₂, nos llevaría a estudiar la posibilidad de reutilización de las centrales de ciclo combinado existentes, con el grandísimo ahorro económico que esto conllevaría.

- 2) Estudio de partes representativas y de importancia de estos ciclos.

La división de las partes representativas e importantes de estos ciclos se realizará en dos grupos:

- a) Partes móviles.
- b) Partes fijas.

Dentro de las partes móviles, se estudiará una turbina de baja presión (LPT, Low Pressure Turbine). La decisión anterior se tomó basándose en el hecho de que esta turbina está solidariamente unida al generador eléctrico, por lo que cualquier modificación en su funcionamiento se vería directamente reflejada en la electricidad generada.

Dentro de las partes fijas, se estudiará un modelo que sea representativo de las condiciones existentes dentro de una cámara de combustión trabajando en este tipo de ciclos. La decisión anterior se tomó basándose en el hecho de que la cámara de combustión es el lugar de donde el ciclo toma la energía, por lo que cualquier diferencia en el funcionamiento de este componente se vería directamente reflejada en la cantidad de trabajo que se puede obtener del mismo y, por tanto, en la cantidad de electricidad que puede ser producida.

3. Estudio de tecnologías de captura de CO₂ en producción energética

En la actualidad existen diversos métodos para la captura de CO₂ cuando ésta se realiza en un entorno de producción energética en una planta de potencia. Los diversos métodos existentes pueden dividirse en distintas familias de métodos, aunque dependiendo del autor, esta clasificación no resulta ser homogénea.

Según (Göttlicher & Pruschek, 1997) los métodos de captura podrían ser divididos en cinco grandes familias de procesos:

1. Procesos en los que se realiza un cambio al CO o reforma mediante vapor antes de la eliminación del CO₂. El combustible generado, rico en hidrógeno puede ser quemado posteriormente con aire después de hacer una separación H₂/CO₂. La opción de hacer una separación H₂/CO sin hacer un cambio en el CO también existe.
2. Procesos en los que el combustible se quema en una atmósfera de oxígeno mezclado con una corriente de CO₂ recirculado o vapor.
3. Procesos en los que se emplean combustibles fósiles y la eliminación del CO₂ se produce en la corriente de gas de salida tras la combustión.
4. Procesos llamados Hydrocarb. En estos procesos el carbono es separado del combustible antes de la combustión.
5. Separación del CO₂ mediante células de combustible que sean susceptibles de ser utilizadas con combustibles de origen fósil o derivados de los mismos.

Según (Figueroa, Fout, Plasynski, McIlvried, & Srivastava, 2008) la división sería la siguiente:

1. Métodos postcombustión: métodos en los que la eliminación del CO₂ se realiza tras la combustión
2. Métodos precombustión: métodos en los que la eliminación del carbono se realiza previamente a la combustión.
3. Métodos oxcombustión: métodos en los cuales la combustión se realiza con oxígeno puro en lugar de realizarse con aire.

A lo largo de esta tesis, ésta será la división de métodos que será utilizada.

3.1. Procesos postcombustión

Según (Figueroa, Fout, Plasynski, McIlvried, & Srivastava, 2008), en este tipo de procesos la eliminación del CO₂ producido durante la combustión se realiza una vez la misma haya sido producida. Convencionalmente, las plantas de potencia actuales utilizan aire como oxidante, el cual contiene, aproximadamente, un 79% de nitrógeno y un 21% de oxígeno, lo cual genera un gas de salida con una presión parcial del CO₂ baja. Adicionalmente, el gas de salida sale a presión atmosférica, lo cual, unido a que la concentración del CO₂ será aproximadamente igual al 15%, hace que la presión parcial del CO₂ sea de unas 0,15 atmósferas. Esto crea una dificultad adicional, ya que la presión a alcanzar para el almacenamiento del CO₂ será bastante elevada.

Pese a lo anterior, este método es uno de los que más se tiene en cuenta hoy en día, debido a la posibilidad de su implantación en plantas de potencia ya existentes, independientemente del diseño de las mismas.

A modo de ejemplo, las aminas tienen la capacidad de reaccionar con el CO₂ para formar, de esta forma, compuestos solubles en agua (Gomes, Santos, & Bordado, 2015) (Budzianowski, 2016). Debido a lo anterior, estos métodos son capaces de capturar CO₂ de corrientes de gas en las cuales la presión parcial del CO₂ es baja. La capacidad de captura, sin embargo, está limitada a un máximo marcado por el equilibrio de la reacción. Como se puede ver, la implantación de un sistema de captura de CO₂ basado en este tipo de productos resulta independiente del tipo de ciclo llevado a cabo en la planta de potencia, lo cual dota de una gran versatilidad a este tipo de captura de CO₂.

Según (MacDowell, y otros, 2010) los métodos de captura postcombustión pueden ser divididos, a su vez, en tres grandes grupos:

1. Tecnologías de absorción química.
2. Tecnologías de bucle de carbonato.
3. Tecnologías de oxcombustión. Aunque este autor lo clasifica como un método de postcombustión, será tratado posteriormente como un método perteneciente a su propio grupo, donde será más ampliamente explicado.

3.1.1. Tecnologías de absorción química

Este método es el que más desarrollado está de entre todos los existentes, llevando ya en funcionamiento bastante tiempo, por lo que se considera una tecnología conocida y verificada por el uso. Hasta la fecha, su mayor uso ha sido el de la eliminación de ácidos en las fuentes de obtención de gas natural, utilizando para este propósito absorción mediante aminas (Figuroa, Fout, Plasynski, McIlvried, & Srivastava, 2008). En este apartado, sin embargo, se verá su uso para la eliminación del CO₂ existente en flujos gaseosos.

En este tipo de tecnología (MacDowell, y otros, 2010), se hacen coincidir dos corrientes, una gaseosa, proveniente de los gases de escape del ciclo de potencia, y otra líquida que contendrá los reactantes que permitirán la eliminación del CO₂. Ambas corrientes típicamente irán a contraflujo en columnas verticales, en las cuales se garantiza el correcto contacto y mezclado de los flujos mediante la inclusión de bandejas horizontales dentro de las mismas.

Adicionalmente a estas columnas de captación de CO₂, será necesaria otra unidad donde se produzca la de-absorción del CO₂, para proceder posteriormente a su compresión y almacenamiento. En esta unidad también se produce la regeneración del solvente para proceder a su reutilización posterior. De esta manera, el solvente regenerado vuelve a ser introducido en la columna de captación, llevando dicho solvente, a la entrada, poca cantidad de CO₂ y teniendo a su salida, por el contrario, el CO₂ capturado.

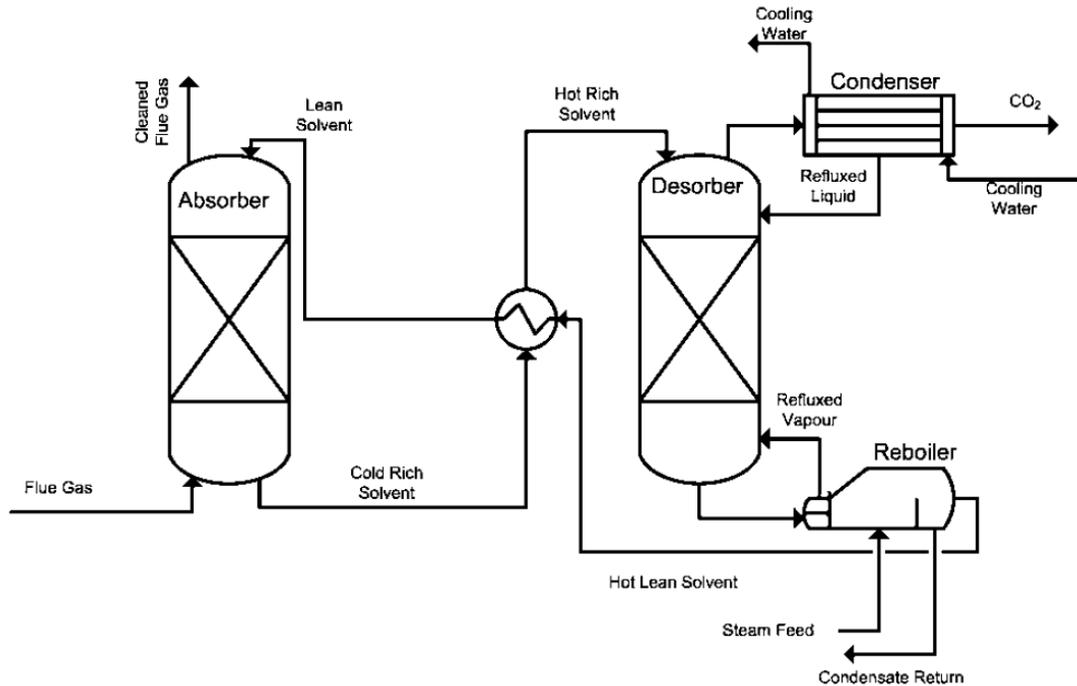


Figura 16 Esquema del proceso de absorción química basado en aminas. Fuente: (MacDowell, y otros, 2010). MacDowell, Niall, et al. "An overview of CO₂ capture technologies." *Energy & Environmental Science* 3.11 (2010): 1645-1669. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

Es en esta unidad de regeneración donde se penaliza al ciclo total resultante, debido a la necesidad de calentar el líquido a regenerar para separar tanto al solvente como al CO₂. Será por tanto necesario un condensador para poder tener el solvente nuevamente en forma líquida y poder reutilizarlo. La corriente de CO₂ también necesitará un condensador para poder acabar de separarla del líquido solvente. Esta penalización al ciclo final resultante será tanto mayor cuanto mayor sea la reactividad de la amina empleada (Gomes, Santos, & Bordado, 2015).

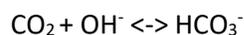
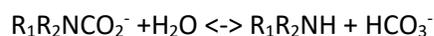
Como se puede ver, esta tecnología tiene grandes similitudes con las tecnologías de eliminación de óxidos de azufre de gases de salida de centrales de potencia.

Este tipo de métodos postcombustión se basan en la captura del CO₂ por parte de compuestos basados típicamente en aminas, aunque existen otros compuestos que también son de aplicación, como se explicará más adelante. Adicionalmente a las propias aminas, el uso de otros aditivos también es realizado, en algunos casos, para mejorar las actuaciones del proceso. De entre todas las soluciones acuosas de aminas disponibles, típicamente la monoetanolamina MEA es el compuesto mayormente utilizado como solvente.

Las principales reacciones químicas que se producen en el proceso de captación del CO₂ se muestran a continuación (MacDowell, y otros, 2010).

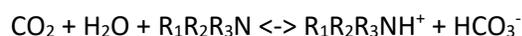


Adicionalmente a lo anterior, las otras dos reacciones importantes son la reversión del carbonato a bicarbonato mediante una reacción de hidrólisis y la formación del propio bicarbonato, las cuales se pueden resumir de la siguiente manera:



Estas dos reacciones anteriores son las que contribuyen, en mayor medida, al ratio de la reacción total (MacDowell, y otros, 2010).

Para las aminas terciarias, como sería el caso de la MDEA, el mecanismo es ligeramente diferente al caso anterior, siendo en este caso la principal reacción de interés la siguiente:



3.1.1.1. Selección del tipo de amina a emplear

Aunque la monoetanolamina, MEA, es tradicionalmente la amina más utilizada, existe una amplia variedad de aminas de aplicación, teniendo cada una de ellas diferentes propiedades y diferentes regímenes de absorción de CO_2 (Gomes, Santos, & Bordado, 2015). Hay que tener en cuenta que es necesaria la regeneración de la amina utilizada, proceso realizado en una segunda torre en la instalación, para poder proceder posteriormente a su reutilización. Esta regeneración será tanto más costosa cuanto más se reactiva sea la amina empleada (las aminas primarias son más reactivas que las aminas secundarias y terciarias).

En la siguiente gráfica (Gomes, Santos, & Bordado, 2015) se puede observar la capacidad de absorción de diferentes aminas en función del tiempo transcurrido. Las aminas mostradas son las siguientes: dietilamina, monoetanolamina MEA, piperazina PZ, etilendiamina EDA, N-metildietanolamina MDEA, dietanolamina DEA.

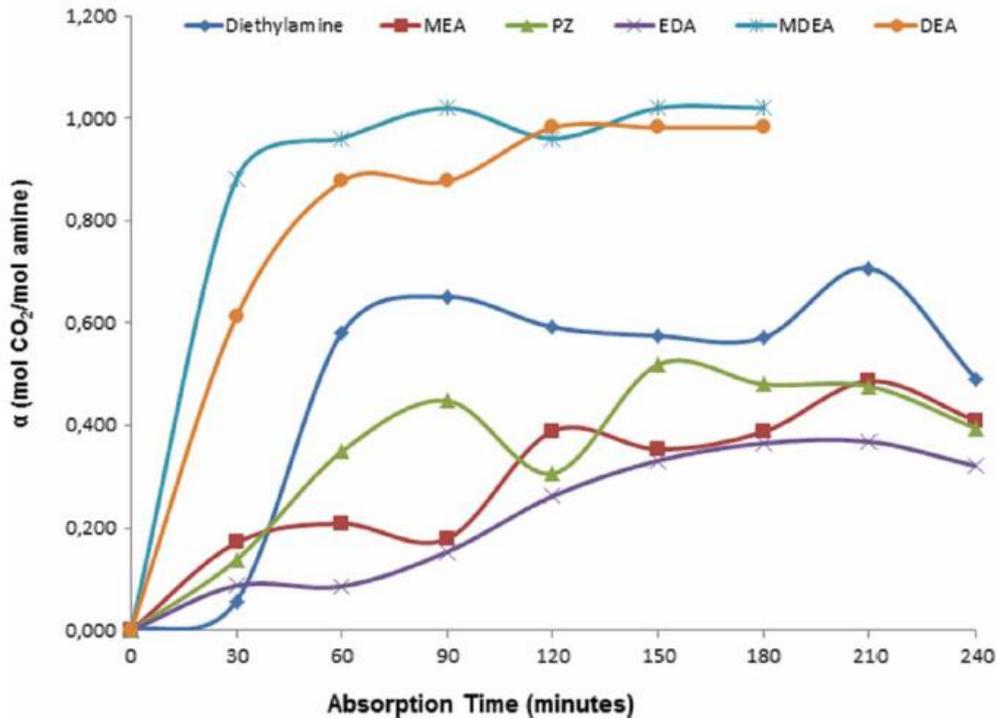


Figura 17 Comparación de capacidad de absorción de CO₂ para diferentes aminas. Fuente: (Gomes, Santos, & Bordado, 2015). Gomes, João, Samuel Santos, and João Bordado. "Choosing amine-based absorbents for CO₂ capture." *Environmental technology* 36.1 (2015): 19-25. Reproduced with permission from Taylor & Francis.

Como se puede observar, tanto la MDEA como la DEA poseen una mayor tasa de absorción de CO₂ por mol de amina empleado. A su vez, estas dos aminas tienen un tiempo de absorción mucho menor que el del resto. La capacidad de absorción de la MEA, en comparación con las dos anteriores, es muy inferior, siendo adicionalmente el tiempo de absorción mayor.

La dietilamina, por su parte posee mejores tasas de absorción de CO₂ por mol de amina empleado que las estudiadas EDA y PZ. Sin embargo, el tiempo necesario para que empiece a absorber el CO₂ es muy superior al resto, lo que hace que no sea de utilidad en aplicaciones reales.

Por su parte, tanto la EDA como la PZ poseen una velocidad de absorción más lenta que la de la MEA, como menores tasas de absorción de CO₂ para tiempos cortos, por lo que resultan menos interesantes que la MEA.

Si se compara el precio de las aminas anteriores con su capacidad de retención de CO₂ se obtiene la siguiente gráfica (Gomes, Santos, & Bordado, 2015)

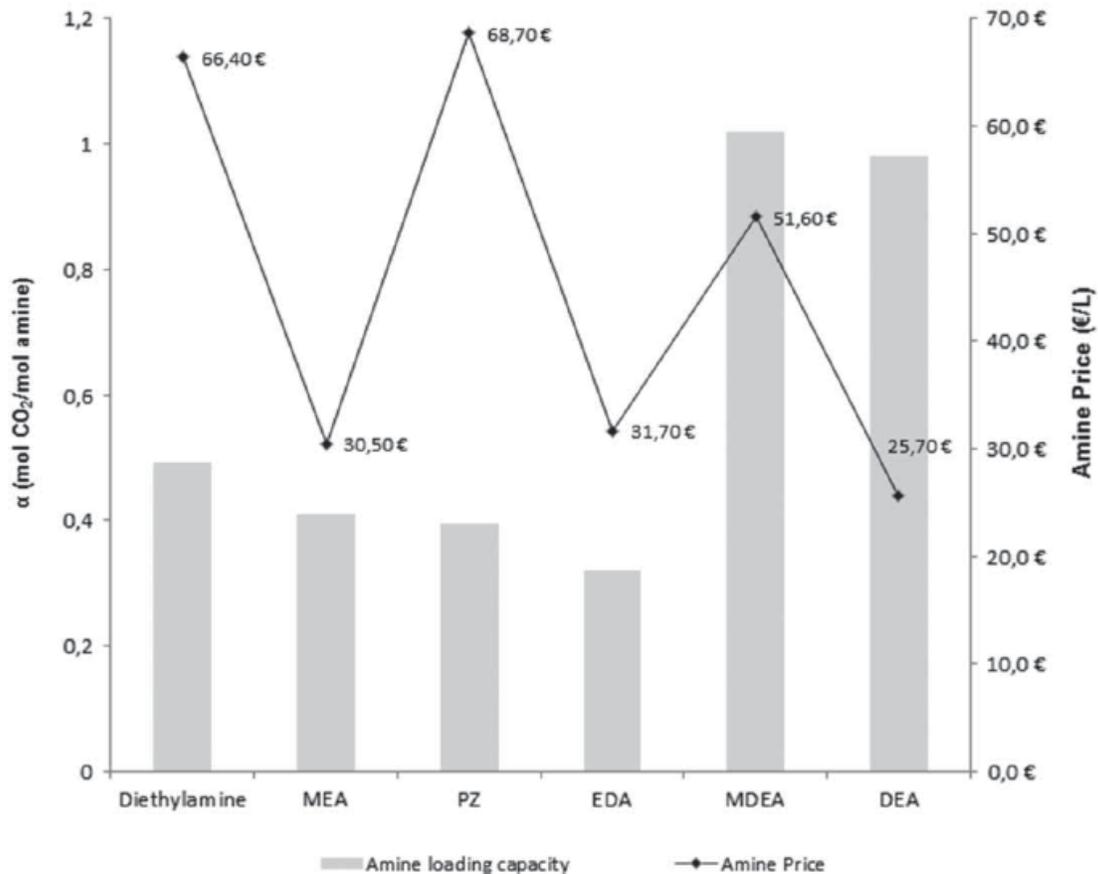


Figura 18 Comparación de precio y capacidad de retención de CO₂. Fuente: (Gomes, Santos, & Bordado, 2015). Gomes, João, Samuel Santos, and João Bordado. "Choosing amine-based absorbents for CO₂ capture." *Environmental technology* 36.1 (2015): 19-25. Reproduced with permission from Taylor & Francis.

Los precios con los cuales se creó la gráfica anterior corresponden a precios de aminas puras, correspondiendo estos precios a los más baratos que se pudieron encontrar en el mercado en Portugal en el año de publicación de la fuente de referencia (Gomes, Santos, & Bordado, 2015). Estos precios resultan ser de gran utilidad, ya que todas las disoluciones de las aminas tenían la misma concentración (10%).

Como se puede observar, las dos aminas con mayor capacidad de retención son MDEA y DEA. Aunque la MDEA tiene un precio alto, la DEA tiene una capacidad de retención de CO₂ similar y resulta tener el precio más bajo de todos los casos considerados. La DEA es, por tanto, la opción más interesante si únicamente se tiene en cuenta la capacidad de retención de CO₂ y el precio inicial.

Por su parte, la MEA, que ha sido la amina de mayor utilización hasta la fecha, tiene una capacidad de retención muy inferior a los dos casos considerados anteriormente. Si se tiene en cuenta su precio, resulta ser el segundo más bajo de todos los casos considerados, únicamente por detrás de la DEA.

3.1.1.2. Captura de CO₂ utilizando amoníaco acuoso

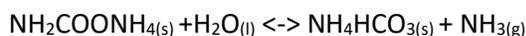
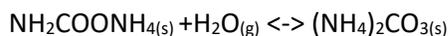
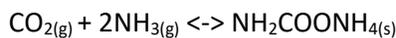
El proceso de captura de CO₂ mediante el uso de aminas, especialmente el de MEA, puede ser sustituido por el proceso de captura mediante amoníaco acuoso (Olajire, 2010). Al realizar este cambio, por una parte se pierde la selectividad que se tenía previamente hacia el CO₂, pero dicha pérdida lleva la ventaja de que también son capturados SO₂ y óxidos de nitrógeno, siendo todos ellos gases sobre los cuales existen, hoy en día, restricciones sobre sus emisiones. Adicionalmente, también podrán ser capturados durante el mismo proceso HCl y HF.

Debido a la posibilidad de poder capturar todos estos gases en un único proceso, la captura mediante amoníaco acuoso, AAP aqua ammonia process, puede simplificar los costes totales de captura. Adicionalmente, debido al tipo de gases que son capturados, se espera una menor corrosión en el total del equipo utilizado para la producción energética.

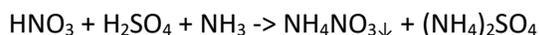
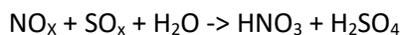
Los productos resultantes de la captura resultan ser, por una parte, sulfato de amonio y nitrato de amonio, los cuales son bien conocidos en su uso como fertilizantes. Adicionalmente, también se produce la captura de bicarbonato de amonio, que ha sido ampliamente utilizado como fertilizantes en países en vías de desarrollo con buenos resultados.

El proceso para la captura de CO₂ utilizando amoníaco puede ser realizado de diferentes formas, debido a la facilidad de reacción bajo diferentes condiciones. La principal limitación reside en el hecho de que, cuando la concentración del CO₂ en el gas de salida es alta, se puede producir una reacción explosiva cuando se produce la reacción CO₂-NH₃ en forma seca. Es por ello que, por razones de seguridad, en lugar de utilizar inyección de amoníaco, se utilizan métodos húmedos como pueden ser el lavado con amoníaco o *ammonia scrubbing*.

Bajo estas condiciones, las reacciones que se producen para la captura del CO₂ son las siguientes:

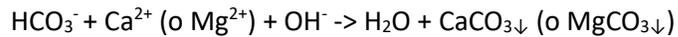


las reacciones para absorber trazas de SO_x y NO_x son las siguientes:



Los productos formados en esta última reacción y el NH₄HCO₃ han sido utilizados como fertilizantes nitrogenados en China durante más de 30 años. Se ha demostrado que sus propiedades, una vez son emplazadas bajo el suelo, son similares a las de otros fertilizantes nitrogenados de amplia utilización (Xi, y otros, 1985) (Olajire, 2010).

El HCO_3^- proveniente del NH_4HCO_3 puede reaccionar con especies alcalinas neutralizándolas, como en el ejemplo siguiente:



Los productos precipitados CaCO_3 o MgCO_3 resultan ser una forma estable de captura de CO_2 sin tener que recurrir a su almacenamiento soterrado en depósitos a muy alta presión.

3.1.2. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos, IL Ionic Liquids, (MacDowell, y otros, 2010) pueden ser definidos como productos compuestos únicamente por iones cuyo punto de fusión está por debajo de 100°C . Hoy en día es una de las tecnologías que más interés suscitan, ya que se espera que puedan reducir la demanda energética para la captura de CO_2 en un 16%, si se compara con un absorbente de MEA en solución al 30%. Otro de los puntos que suscitan gran interés es que estos líquidos no son volátiles en condiciones ambiente, lo cual supone un importante beneficio para los trabajadores. Adicionalmente, tampoco son inflamables ni en condiciones ambiente ni a altas temperaturas, lo cual proporciona unos grandes niveles de seguridad a la hora de trabajar con ellos.

La principal característica de los líquidos iónicos es que pueden ser considerados como solventes de diseño. Estos líquidos poseen una gran capacidad de manipular sus características de anión y catión a demanda, pudiendo obtenerse mediante su modificación las características físicas y químicas que se desee para la aplicación para la cual se estén diseñando. Pueden ser modificadas a demanda, por tanto, la polaridad del solvente, sus características ácido-básicas, su densidad, su viscosidad y su estabilidad térmica.

Debido a su gran estabilidad térmica, incluso por encima de 300°C , añadido a su baja volatilidad, hace que puedan ser regenerados en un gran rango de temperaturas y presiones sin degradación del solvente. Todo esto conlleva pocas pérdidas de solvente durante su utilización y, por tanto, disminuye los costes de operación a igualdad de coste de materia prima. Es aquí donde se encuentra su principal desventaja, debido a los grandes costes del propio solvente, si estos son comparados con los de otros solventes más tradicionales. Otra desventaja de los líquidos iónicos reside en el hecho de que poseen una alta viscosidad, lo cual puede crear dificultades. Es por ello que a veces se suelen emplear en conjunción con membranas, las cuales soportan a los líquidos iónicos y crean una mayor área de contacto. Cuando se emplean de esta manera, el conjunto se suele denominar SLIMs, Supported Ionic Liquid Membranes.

Para su utilización en la captura de CO_2 , uno de los recursos más empleados en este tipo de líquidos es la adición de aniones funcionales con capacidad de reacción química reversible con el CO_2 . De esta forma se logra incrementar en gran medida la solubilidad del CO_2 dentro de este tipo de líquidos, a la par que se consigue crear una alta selectividad por el CO_2 .

Como componentes típicos de líquidos iónicos se pueden encontrar: Cationes típicos para la captura del CO₂, por ejemplo, 1,3-dialkylimidazolium, el 2,4-28 N,Ndialkylpyrrolidinium o el tetraalkylphosphonium. Aniones típicos para la captura del CO₂ son, por ejemplo, bis(trifluoromethyl)sulfonylimide (NTf₂), triflate (OTf) o halide (MacDowell, y otros, 2010) .

Como norma general se puede decir que los aniones son los que proporcionan la forma más accesible de cambiar la solubilidad de los gases objetivo en el líquido iónico. Los cationes, por su parte, provocan menores cambios, si estos son comparados con los que provocan los aniones.

3.1.3. Mezclas de líquidos iónicos con aminas

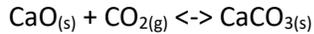
En ocasiones (MacDowell, y otros, 2010) (D'Alessandro, Smit, & Long, 2010), para evitar alguna de las limitaciones de los líquidos iónicos en la captura de CO₂, pero tratando de mantener sus muy buenas propiedades físicas, estos líquidos son mezclados con otros componentes. Una posible mezcla es con alcohol-aminas, alkanolamines, tal y como puede ser la MEA. Este tipo de mezclas tienen, a su vez, la alta selectividad hacia el CO₂ y la gran capacidad de captación del mismo (con un ratio molar de 1:2 en términos de CO₂:amina), mejorando, a su vez, la capacidad de liberación final del CO₂ que poseían los líquidos iónicos.

Otra posibilidad de mezcla sería la integración del grupo funcional amina dentro de la estructura molecular de los líquidos iónicos de carácter catiónico. De esta manera, se mejora en gran medida la capacidad de captación de CO₂ mediante la adición de grupos reactivos con el mismo. En este caso se lograría tener una capacidad de captación similar a la de las mezclas de líquidos iónicos con aminas. Sin embargo, en este caso, el principal problema reside en la excesiva viscosidad de los líquidos resultantes, que puede llegar a ser similar a la de las soluciones de líquidos poliméricos. Esto crea un grave problema, ya que los costes de circulación del solvente durante su funcionamiento pueden echar a perder su viabilidad funcional.

3.1.4. Tecnologías de bucle de carbonato

Esta tecnología (MacDowell, y otros, 2010) (Kierzkowska, Pacciani, & Müller, 2013) se puede considerar como un caso particular de las tecnologías que intentan aprovechar solventes sólidos a alta temperatura. Así pues, en este caso no habrá ningún compuesto disuelto en agua, sino que el solvente estará en estado sólido.

En este caso, se trata de sacarle utilidad a la siguiente reacción:



Se puede observar cómo, en este caso, el CO_2 en estado gaseoso reacciona con el óxido de calcio en estado sólido para formar carbonato de calcio CaCO_3 en estado sólido. Este tipo de tecnologías tendrá que lidiar, por tanto, con el problema de tener que mezclar una fase gaseosa con otra sólida, en lugar de tener que mezclar una fase gaseosa como una líquida como sucedía en el caso anterior. Así pues, habrá que tener en cuenta las dificultades que pueden surgir al tener que trasladar materia sólida desde un punto donde se realice una parte del ciclo a otro. El uso de reactores de cama fluida será, por tanto, necesario.

El proceso sería el siguiente:

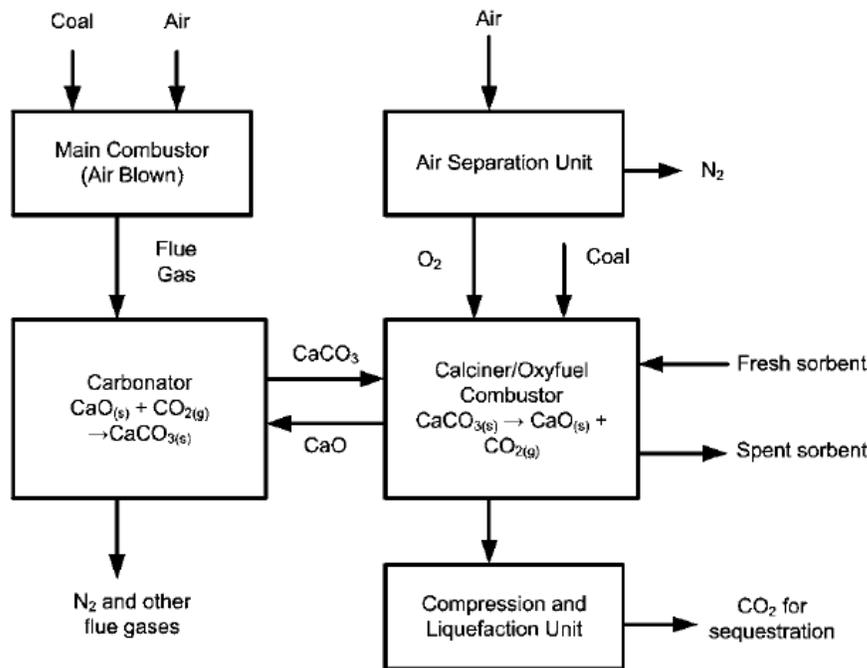
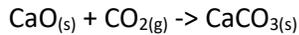


Figura 19 Esquema del ciclo a realizar en tecnología de bucle de carbonato. Fuente: (MacDowell, y otros, 2010). MacDowell, Niall, et al. "An overview of CO₂ capture technologies." *Energy & Environmental Science* 3.11 (2010): 1645-1669. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

Como se puede observar, el total del ciclo se realiza en dos reactores diferentes. En el primero de ellos, llamado carbonatador, se produce la captura del CO₂ desde la corriente de gas que proviene de la cámara de combustión. En este reactor, la reacción que se produce es la siguiente:



Esta reacción de carbonatación es exotérmica y se realiza a unos 650°C. La primera parte de la reacción es rápida y da lugar a la formación de una capa de carbonato cálcico que recubre el óxido de calcio inicial presente del reactor. Este carbonato cálcico crea una barrera entre el óxido de calcio y el CO₂ que dificulta la reacción total. Una vez formada esta primera capa de carbonato, se entra en una segunda etapa de la reacción en la cual los tiempos están marcados por la difusión del CO₂ a través del mismo carbonato, siendo ahora la reacción total más lenta. Esto provoca que la máxima capacidad de conversión de óxido de calcio a carbonato de calcio en el primer ciclo de carbonatación no supere el 70%.

En el segundo reactor, llamado calcinador, se lleva a cabo la siguiente reacción:



Para llevar a cabo esta reacción, es necesario la calcinación del carbonato de calcio, proceso endotérmico que se lleva a cabo de forma rápida a unos 750°C, aunque si se quiere producir CO₂ de alta pureza, la temperatura deberá ser de unos 900 a 950°C, lo cual obliga a que también haya que quemar combustible en este reactor y la reacción tenga que llevarse a cabo con oxígeno puro. Será necesario, por tanto, el uso de una unidad de separación de aire, también llamada ASU (Air Separation Unit).

El uso de esta unidad de separación de aire resulta ser uno de los principales inconvenientes de este ciclo. También ha de ser comentado que esta unidad de separación de aire resulta tener, aproximadamente, un tercio del tamaño de las ASU necesarias en los procesos considerados puramente como de oxicomustión. Como el proceso en este segundo reactor se lleva a cabo a altas temperaturas, serán de muy especial interés aquellas unidades de separación de aire en las cuales el proceso se realice a alta temperatura.

Como se puede observar, es crucial que el diseño sea cuidadoso para evitar pérdidas de calor que puedan afectar al rendimiento del ciclo. Asimismo, es de vital importancia el uso de recuperadores de calor en el carbonatador para ayudar, posteriormente, a alcanzar las temperaturas necesarias en el calcinador y, de esta manera, minimizar el uso adicional de combustible para alcanzarlas.

Como principal problema se encuentra el hecho de que el carbonato cálcico pierde su capacidad de absorber CO₂ a largo plazo, concretamente a menos del 10% tras 30 ciclos (MacDowell, y otros, 2010). El carbonato cálcico, típicamente proveniente de piedra caliza (principal fuente de suministro del mismo), resulta ser una materia prima de bajo coste. Sin embargo, la necesidad de disponer de grandes fuentes de caliza hace que, pese a que el coste de la materia prima no sea alto, el coste del funcionamiento total del sistema se vea incrementado.

3.1.5. Combustión en bucle químico

La combustión en bucle químico (Boot-Handford, y otros, 2014) (D'Alessandro, Smit, & Long, 2010) se basa en que el CO₂ producido durante la combustión en este método está, por su naturaleza, directamente separado de los otros componentes del gas de salida, como pueden ser el nitrógeno y el oxígeno que hubiera en exceso. De esta forma, no se necesitaría energía adicional ni equipos adicionales para separar los distintos gases presentes.

Como principal desventaja se encuentra el que este proceso limita la eficiencia del ciclo total a la eficiencia de un ciclo de vapor. Este hecho podría ser un problema si se estuviese tratando de evitar las emisiones de CO₂ de un ciclo combinado, pero difícilmente supondrá un problema en el resto de casos.

El sistema total consta de dos reactores, típicamente de lecho fluido, en los cuales se realizan por separado los dos procesos que constituyen el total del sistema, tal cual se muestra en la siguiente figura.

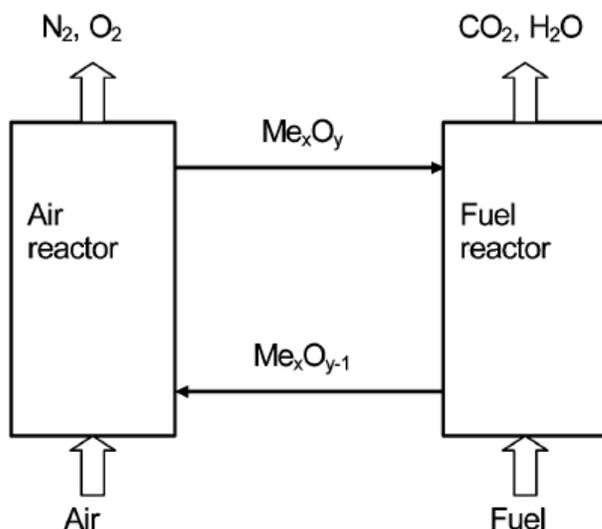
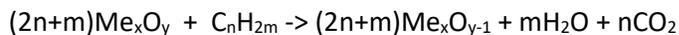


Figura 20 Esquema del ciclo de combustión en bucle químico. Fuente: (Boot-Handford, y otros, 2014). Boot-Handford, Matthew E., et al. "Carbon capture and storage update." *Energy & Environmental Science* 7.1 (2014): 130-189. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

En el reactor llamado reactor de combustible se hacen reaccionar el combustible y un óxido de metal. La reacción es la siguiente:

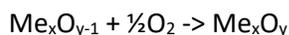


Como se puede ver, en el reactor de combustible se produce una corriente de salida que contiene agua y CO₂. A su vez, el óxido de metal obtenido en la reacción también contiene un oxígeno menos

(la reacción de combustión del combustible se realiza dejando al óxido de metal en un estado menos oxidado, es decir, se ha producido una reacción de reducción del mismo a cambio de poder oxidar el combustible).

Para aislar el CO₂ de esta corriente de salida, simplemente hay que proceder a condensar el agua contenida en la corriente.

En otro reactor, llamado reactor de aire, se procede a oxidar nuevamente el residuo de óxido de metal obtenido en el reactor de combustible, para poder proceder, posteriormente, a su reutilización en el reactor de combustible. La reacción para obtener otra vez el óxido de metal con el que oxidar al combustible es la siguiente:



De este reactor de aire se obtendrá, a su vez, una corriente de gas de salida que contiene únicamente nitrógeno y parte del oxígeno no utilizado.

La reacción de reactor del combustible es típicamente endotérmica, aunque este hecho depende del metal utilizado. La reacción en el reactor de aire es, por su parte, exotérmica. El balance total del conjunto de las dos fracciones que se producen en estos dos reactores resulta ser igual al de una reacción de combustión convencional.

Estado actual de esta tecnología:

Esta tecnología ya ha sido probada con éxito en pequeñas plantas piloto de producción energética con combustible gaseoso. Esta tecnología ya debería estar preparada para ser implementada en plantas de mayor tamaño (se estima que de hasta 10 MW). Como principal inconveniente se ha encontrado que aquellas plantas que trabajan a presión atmosférica y con temperaturas no superiores a 950°C poseen una eficiencia bastante menor que una planta de ciclo combinado de gas natural.

Ejemplos de este tipo de plantas piloto, como la desarrollada por el CSIC, son presentadas a continuación, junto con la mayor planta existente hoy en día en la que se utiliza esta tecnología.

Tabla 1 Ejemplos de plantas con combustión en bucle químico. Fuente: (Boot-Handford, y otros, 2014)

Localización/Organización	Potencia	Óxidos utilizados	Combustible
CSIC	10 kW	CuO, NiO	Gas Natural
CSIC	0.5 Kw	CuO, NiO, Fe ₂ O ₃	Gas Natural
CSIC	0.5 Kw	CuO, Ilmenita, Fe ₂ O ₃	Carbón
Chalmers	100 kW	Ilmenita	Carbón

3.1.6. Adsorción

La absorción química (no confundir con adsorción) es generalmente preferida para presiones de CO₂ que van de moderadas a bajas. Debido a que el CO₂ es un gas ácido, su absorción basada en reacciones de neutralización ácido-base resulta ser apropiada y efectiva (Olajire, 2010). Pese a lo anterior, hoy en día se están realizando propuestas de nuevas tecnologías de adsorción de CO₂ (Boot-Handford, y otros, 2014) (no confundir con absorción), especialmente a baja temperatura, por medio del estudio de nuevos adsorbentes. Los criterios para la selección de los mismos y su clasificación como aptos o no aptos para desarrollar esta función se basa en los siguientes aspectos:

- Alta capacidad de adsorción a baja temperatura y baja presión.
- Alta selectividad por el CO₂.
- Rápida cinética de adsorción y desorción.
- Buenas propiedades mecánicas.
- Alta estabilidad mecánica e hidrotérmica.
- Buena estabilidad química.
- Bajos costes de fabricación.
- Larga vida de utilización.

Varios adsorbentes son presentados a continuación.

3.1.6.1. Zeolitas

Las zeolitas (Boot-Handford, y otros, 2014) (Hedin, Chen, & Laaksonen, 2010) son aluminosilicatos micro-porosos que pueden formarse de manera natural en la naturaleza, pero que también pueden ser sintetizados en laboratorio. Su estructura consta de una red de canales o jaulas interconectados. Estas jaulas se utilizan para separar distintos componentes de gases a través de mecanismos de equilibrio cinético o de tipo tamiz molecular.

Para aplicaciones de captura de CO₂, las zeolitas más apropiadas son las de tipo X y tipo A, siendo, pese a todo, el tipo 13X el que mejores propiedades posee para este propósito. La descripción de los distintos tipos de zeolitas se hace a través de su microestructura. En concreto, las dos mencionadas anteriormente poseen las siguientes:

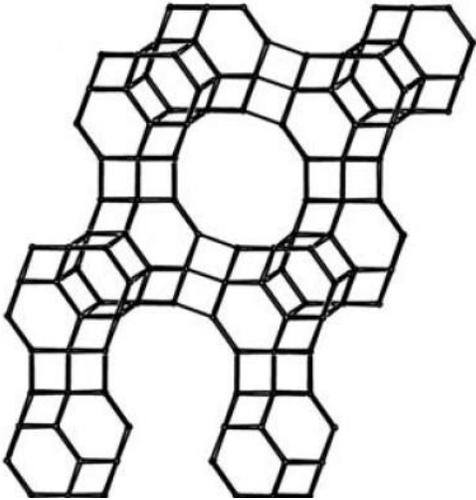


Figura 21 Microestructura de zeolita del tipo X. **Fuente:** (Hedin, Chen, & Laaksonen, 2010). Hedin, Niklas, LiJun Chen, and Aatto Laaksonen. "Sorbents for CO₂ capture from flue gas—aspects from materials and theoretical chemistry." *Nanoscale* 2.10 (2010): 1819-1841. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry. Reproduced by permission of [Database of Zeolite Structures](#).

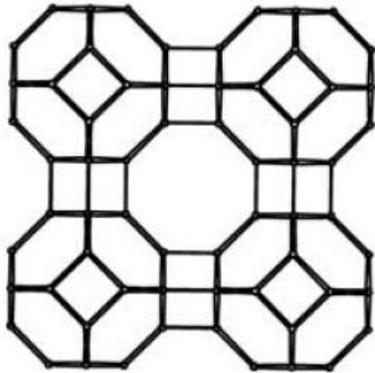


Figura 22 Microestructura de zeolita del tipo A. **Fuente:** (Hedin, Chen, & Laaksonen, 2010). Hedin, Niklas, LiJun Chen, and Aatto Laaksonen. "Sorbents for CO₂ capture from flue gas—aspects from materials and theoretical chemistry." *Nanoscale* 2.10 (2010): 1819-1841. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry. Reproduced by permission of [Database of Zeolite Structures](#).

La zeolita tipo 13 X posee una capacidad de adsorción de entre 2 y 3 mol/kg a 0.1 bar a temperaturas comprendidas entre 15 y 35°C, valores que son altamente prometedores, a la vez que tienen una alta capacidad de selectividad con respecto a qué moléculas adsorber. Adicionalmente, como se puede ver, esta capacidad de adsorción se realiza a baja temperatura.

Como principal inconveniente, está el hecho de que las zeolitas son altamente hidrofílicas. La presencia de agua crea alteraciones en su campo eléctrico, lo que finalmente conlleva una disminución en la capacidad de captación de CO₂. Esto resulta ser un grave problema, ya que las corrientes de salida provenientes de una combustión tienen, entre otros productos, agua en una cantidad no despreciable.

Debido a lo anterior, si se pretende construir un sistema de captación de CO₂ utilizando zeolitas, será necesario condensar el agua de la corriente de salida antes de proceder a captar el CO₂, ya que de lo contrario el sistema de captación no trabajará en condiciones apropiadas para su propósito.

3.1.6.2. MOFs

Los MOFs (Booth-Handford, y otros, 2014) (Choi, Drese, & Jones, 2009), o redes organo-metálicas, Metal-Organic Frameworks, son materiales que tienen una red tridimensional híbrida orgánica-inorgánica. Estas redes tienen, a su vez, múltiples ligaduras metálicas, aunque las más interesantes resultan ser aquéllas que utilizan metales con capacidad de crear ligaduras con más de un metal a la vez. La gran capacidad que poseen para crear diferentes dimensiones de los bloques utilizados en su construcción, les dota de la propiedad de tener un muy buen control del tamaño de los poros generados en los mismos. A su vez, ese buen control del tamaño de los bloques, mencionado anteriormente, les dota de la propiedad de tener un muy buen control sobre el tamaño y forma de los canales existentes en el material y del potencial de superficie. De esta forma, se pueden construir materiales específicamente diseñados para retener el gas deseado, en este caso, el CO₂.

En comparación con las zeolitas, estos materiales tienen las siguientes propiedades:

- Mayor capacidad de retención de CO₂ a altas presiones.
- Baja capacidad de retención a bajas presiones parciales.
- Alta estabilidad térmica.
- Adsorción de CO₂ completamente reversible.

El MOF que mejores propiedades de retención de CO₂ posee, de entre los estudiados hasta la fecha, es el Mg-MOF-74, con una capacidad de retención de CO₂ que es casi el doble que en el caso de la zeolita 13X.

Los metales utilizados en los MOF del tipo MOF-74 son: magnesio, níquel, cobalto y zinc, teniendo entre ellos las siguientes relaciones de cantidad: Mg > Ni ~ Co > Zn. Se ha comprobado que el enlace Mg-O y sus altas características iónicas aumenta la capacidad y tendencia a la captura del CO₂, pero la principal desventaja reside en el hecho de que hace al magnesio más hidrofílico, reduciendo la capacidad de captación de CO₂.

3.1.6.3. Adsorbentes basados en carbono

Dentro del grupo de adsorbentes basados en carbono (Boot-Handford, y otros, 2014) (Wang, Luo, Zhong, & Borgna, 2011), se mostrarán los dos casos de mayor relevancia, que son el carbono activo, por una parte, y los nanotubos de carbono, por otra.

El carbono activo suele ser comparado a las zeolitas del grupo 13X y 4A. A diferencia de las anteriores, el carbono activo posee una menor capacidad de captación de CO₂ y una menor selectividad hacia el mismo a bajas presiones. Por contra, presenta una mejor estabilidad hidrotérmica. La capacidad de adsorción de CO₂ por parte del carbono activo para altas presiones, resulta ser, por contra, mejor que la de las dos zeolitas mencionadas previamente (Siriwardane, Shen, Fisher, & Poston, 2001), tal como se puede observar en la siguiente figura.

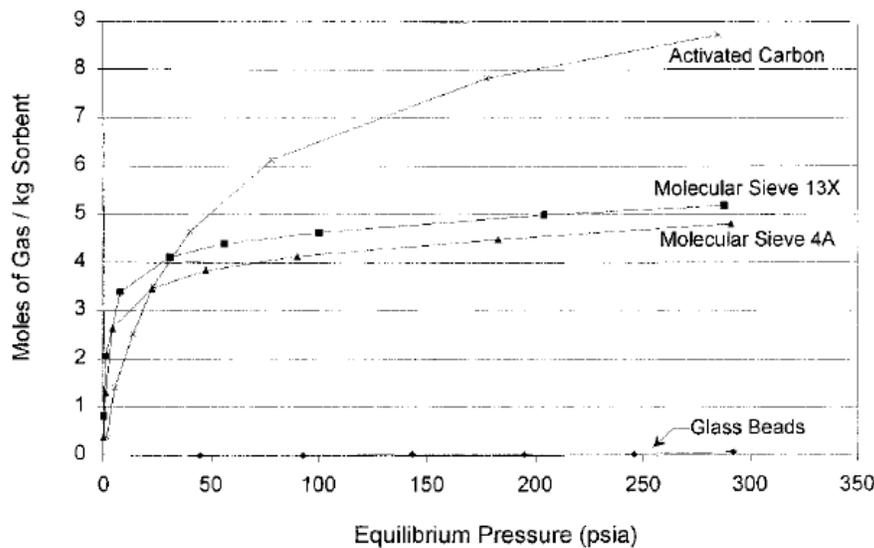


Figura 23 Comparación de adsorción de CO₂ para zeolitas y carbono activo. Fuente: (Siriwardane, Shen, Fisher, & Poston, 2001). Reprinted with permission from Siriwardane, Ranjani V., et al. "Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon." *Energy & Fuels* 15.2 (2001): 279-284. Copyright 2001 American Chemical Society.

La capacidad de adsorción de CO₂ por parte del carbono activado puede ser mejorada incorporando grupos de aminas dentro de la estructura porosa. Esto mejora significativamente la captación de CO₂ a altas temperaturas pero limita, también, la adsorción a bajas temperaturas debido a una disminución la porosidad (Boot-Handford, y otros, 2014).

Los nanotubos de carbono es una de las tecnologías más novedosas hasta la fecha, con una gran capacidad de mejora (Gui, Yap, Chai, & Mohamed, 2013). Los nanotubos de carbono, también conocidos como CNTs, Carbon Nano Tubes, poseen una gran área superficial, una estructura porosa y una excelente estabilidad térmica. Son nanomateriales con forma tubular hechos a base de hojas de grafeno enrolladas, teniendo, asimismo, unas extraordinarias propiedades mecánicas y un peso extremadamente bajo. Los CNTs no sólo han llamado la atención por su capacidad de adsorción de gases, sino también por su gran potencial en aplicaciones químicas, biológicas, y biomédicas, debido

principalmente a sus propiedades, siendo de ellas las más valoradas las estructurales, eléctricas, ópticas y mecánicas.

Su mayor limitación, en el campo de la adsorción química, reside en el hecho de su gran estabilidad química, que puede crear dificultades a los distintos grupos químicos funcionales para adherirse a sus paredes. Este hecho puede solventarse añadiendo grupos funcionales a la estructura de las paredes, tal y como pueden ser grupos de aminas. En la siguiente figura se puede observar un nanotubo al cual se le añade un grupo aminofuncional, (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES).

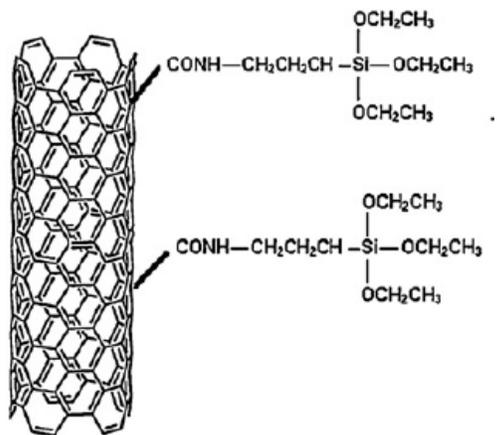


Figura 24 Nanotubo con grupo funcional insertado. Fuente: (Gui, Yap, Chai, & Mohamed, 2013). Reprinted from Gui, Meei Mei, et al. "Multi-walled carbon nanotubes modified with (3-aminopropyl) triethoxysilane for effective carbon dioxide adsorption." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 14 (2013): 65-73. Copyright 2013, with permission from Elsevier.

3.1.7. Separación usando cristalización de hidratos de gas

La separación utilizando la cristalización de hidratos de gas será explicada en detalle posteriormente, dentro de los métodos de pre-combustión. Como principal diferencia se encuentra el hecho de que, en procesos de post-combustión, el gas de salida llevará óxidos de azufre.

Se ha encontrado que la presencia de pequeñas cantidades de SO₂ favorece la formación de los hidratos, debido a que baja la presión de equilibrio y aumenta la temperatura de equilibrio (Daraboina, Ripmeester, & Englezos, 2013), a la vez que reduce el tiempo necesario para su formación.

3.1.8. Separación mediante el uso de membranas

La separación del CO₂ mediante la utilización de membranas (Luis & Van der Bruggen, 2013) será explicada posteriormente en detalle, dentro de los métodos de pre-combustión.

3.2. Procesos pre-combustión

En los procesos pre-combustión, la eliminación del carbono se produce como paso previo a que se produzca la combustión. De esta manera, al no existir carbono en el combustible, al proceder a su combustión no se producirá CO₂. Para llevar a cabo este enfoque para la eliminación final del CO₂ de las emisiones producidas a la hora de realizar el ciclo, existen, a su vez, diferentes aproximaciones.

3.2.1. Métodos de pre-combustión aplicados a plantas de ciclo combinado

Los procesos de pre-combustión también pueden ser aplicados a plantas de producción eléctrica de ciclo combinado (Amann & Kanniche, 2009). Este tipo de plantas están compuestas por una turbina de gas, cuyo combustible típicamente suele ser gas natural debido a motivos económicos, y un posterior ciclo de vapor. A este tipo de plantas se las suele conocer como plantas de potencia de ciclo combinado de gas natural, NGCC Natural Gas Combined Cycle. El aporte energético en este tipo de plantas se realiza en la cámara de combustión de la turbina de gas. El ciclo de vapor, por su parte, recibe el aporte energético del gas de salida de la turbina de gas, en cuya salida se ha instalado un intercambiador de calor. Se logra, de esta forma, aprovechar el calor que todavía contienen los gases de escape de la turbina de gas, que de otra forma se perdería en la atmósfera, para lograr producir con él más electricidad realizando un ciclo de vapor. Al evitar la pérdida del calor contenido en los gases de escape, se logran conseguir valores de eficiencia superiores a los que tendría la turbina de gas por sí misma.

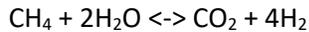
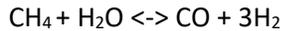
Para aplicar un proceso de pre-combustión a este tipo de instalaciones, será necesario realizar un reformado del combustible a utilizar, gas natural en este caso. El objetivo será conseguir un combustible que sea rico en hidrógeno. Para ello se llevará a cabo una reforma del gas natural en la cual se obtendrá un gas de síntesis o *syngas*, principalmente compuesto por hidrógeno y CO₂.

Para poder evitar las emisiones de CO₂ a la atmósfera, habrá que eliminar del gas de síntesis el CO₂ y cualquier otro producto con base de carbono. Esto se logra aplicando los métodos de separación explicados anteriormente.

Para realizar la reforma del gas natural, cuyo principal componente es el metano, CH₄, existen a su vez diferentes métodos:

3.2.1.1. Reforma mediante vapor de agua

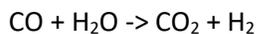
La reforma mediante vapor de agua es un método bien conocido a nivel industrial para la producción de hidrógeno y de productos derivados del amonio. Las reacciones que se producen en este método son las siguientes:



Como se puede observar, es de especial interés controlar las proporciones de los reactantes involucrados en la reacción para que no se produzca monóxido de carbono CO o intentar minimizar su producción.

El proceso total anterior es endotérmico, ya que se requiere, por una parte, la adición de calor para la producción del vapor de agua utilizado en la reacción; por otra, para compensar las pérdidas de calor que se produzcan en el reactor; finalmente, para llevar a cabo las propias reacciones anteriores, que ya de por sí son endotérmicas.

El monóxido de carbono producido, que podría ser utilizado como combustible si no se estuviese en procesos de captura pre-combustión, es convertido en dióxido de carbono e hidrógeno de la siguiente forma:

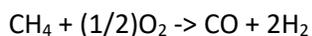


Se puede ver como este proceso necesita, a su vez, la adición de vapor de agua.

Si bien el proceso de reforma mediante vapor de agua es ampliamente conocido y ha sido ampliamente utilizado en la industria hasta la fecha, resulta menos apropiado (en comparación con el tercer método de los presentados) para la producción energética, debido a la cantidad de vapor que sería necesaria, vapor que tendría que ser extraído del ciclo de vapor o producido alternativamente sin generar dióxido de carbono en el proceso.

3.2.1.2. Oxidación parcial

Otra de las posibles formas con las que reformar el metano contenido en el gas natural es la oxidación parcial. La reacción a realizar es la siguiente:



Como se puede observar, en la reacción anterior se lleva a cabo una combustión parcial del metano para lograr la producción de monóxido de carbono y de hidrógeno. Como principal ventaja se encuentra el hecho de que la reacción anterior es exotérmica y puede mantenerse por su cuenta.

Como principales desventajas se encuentran el que, por una parte, se produce también monóxido de carbono CO, que deberá de ser posteriormente transformado en CO₂ y H₂, tal cual se explicó anteriormente, requiriendo la presencia de vapor de agua y la captura del CO₂ producido. Adicionalmente, únicamente dos moles de hidrógeno se producen por cada mol de metano. Teniendo en cuenta todo lo anterior, este proceso tampoco resulta especialmente atractivo para su aplicación a procesos de producción energética.

3.2.1.3. Reformado auto-térmico

El reformado auto-térmico, auto-thermal reforming, es el proceso que resulta ser más susceptible de ser utilizado para la producción energética en procesos de pre-combustión aplicados a ciclos combinados de gas natural.

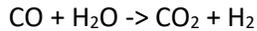
Este proceso es una combinación de los dos métodos explicados anteriormente. Por una parte, el estar realizando en el mismo proceso la oxidación parcial, conllevará la producción de la energía necesaria para poder llevar a cabo el proceso de reforma mediante vapor, cuyas reacciones son endotérmicas. Adicionalmente, permite la producción de hidrógeno con una buena relación de moles de hidrógeno producidos por cada mol de monóxido de carbono producido. Adicionalmente, este proceso no necesitará la adición de grandes cantidades de vapor, aunque requerirá, al igual que en los casos anteriores, de unidades donde separar el dióxido de carbono del hidrógeno. Los reactores en los que el reformado auto-térmico es llevado a cabo son llamados ATR, auto-thermal reformers.

3.2.2. Ciclos combinados con gasificación integrada (IGCC)

En los ciclos combinados con gasificación integrada (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010) (Figueroa, Fout, Plasynski, McIlvried, & Srivastava, 2008), el combustible utilizado es un gas de síntesis proveniente de una gasificación.

La gasificación es un método para la generación de gas de síntesis, también conocido como *syngas*. Este gas es el resultado de la aplicación de este método a combustibles con carbono, generalmente de origen fósil, y generalmente carbón. Los componentes de este gas de síntesis son hidrógeno y monóxido de carbono. Ambos gases pueden ser utilizados como combustible en el subsiguiente ciclo combinado o para producción de productos químicos mediante, por ejemplo, la reacción de Fischer-Tropsch.

Si se desea que el *syngas* esté compuesto principalmente por hidrógeno, se procederá a la modificación del monóxido de carbono de la siguiente manera (*water-gas shift reaction, WSR*):



Esta reacción típicamente será llevada a cabo a menores temperaturas que las de la gasificación y usando catalizadores metálicos.

El gas de síntesis, una vez creado, pasa a la siguiente etapa del proceso, que consiste en un enfriamiento (típicamente en un recuperador de calor) y un subsiguiente lavado (*scrubbing*) o directamente a un proceso *quenching* (adición de agua con el subsiguiente enfriamiento).

El proceso se muestra la siguiente figura:

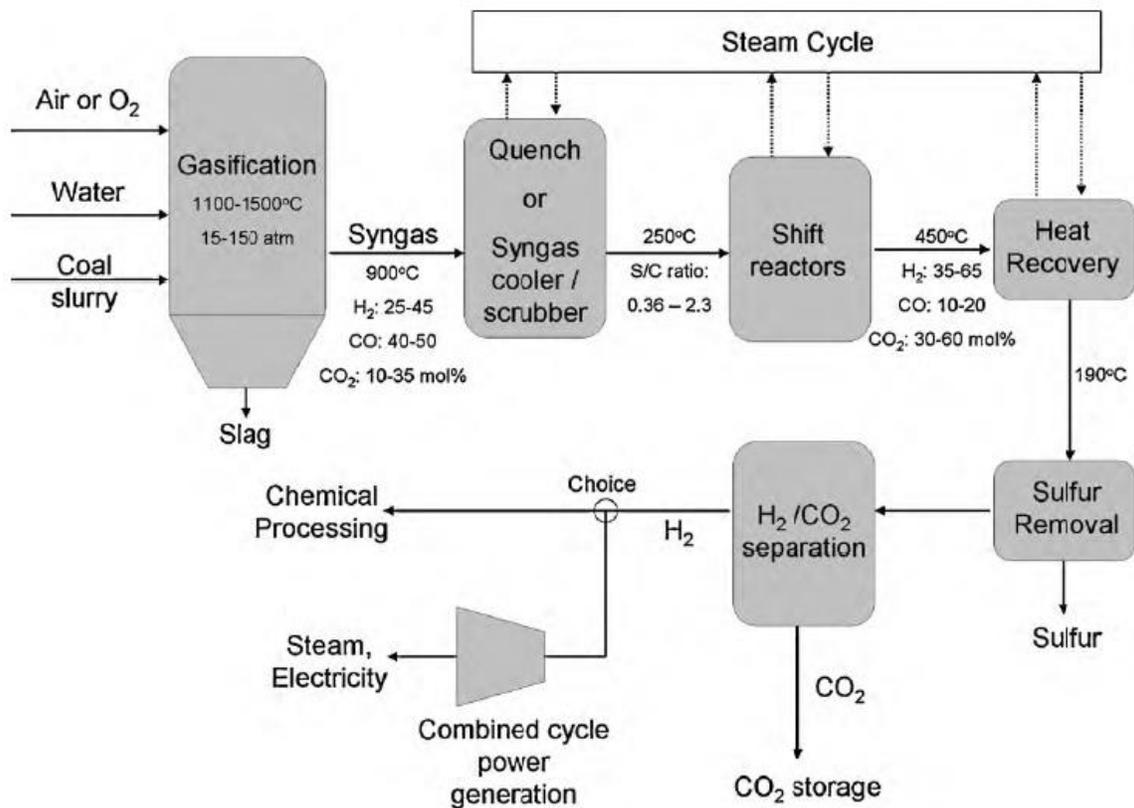


Figura 25 Esquema de ciclo combinado con gasificación integrada. Fuente: (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010). Reprinted from Scholes, Colin A., et al. "CO₂ capture from pre-combustion processes—Strategies for membrane gas separation." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4.5 (2010): 739-755. Copyright 2010, with permission from Elsevier.

Como durante el proceso también se obtendrán trazas de componentes como H₂S, NH₃, HCN, metales pesados y partículas, será necesario llevar a cabo una desulfuración, un lavado con

amoníaco y posiblemente someterlo *sprays* de agua para proceder a la eliminación de partículas y constituyentes iónicos.

Una vez realizado todo este proceso, el gas obtenido será una mezcla binaria de CO₂ y H₂. Típicamente el dióxido de carbono suele ser eliminado previamente a la combustión del hidrógeno en la cámara de combustión del ciclo combinado. Será en este punto donde habrá que emplear tecnologías adecuadas para la captación del CO₂, tal y como pueden ser la absorción mediante solventes o la separación mediante membranas.

Dentro de las centrales de ciclo combinado con gasificación integrada se encuentra el caso de la central Elcogas en Puertollano (Casero, Coca, García-Peña, & Hervás, 2013), siendo su planta piloto la primera a nivel mundial y nivel industrial en generar H₂ y capturar CO₂ en condiciones de poder ser directamente guardado en almacenes geológicos o bien ser reutilizado para la obtención de productos químicos.

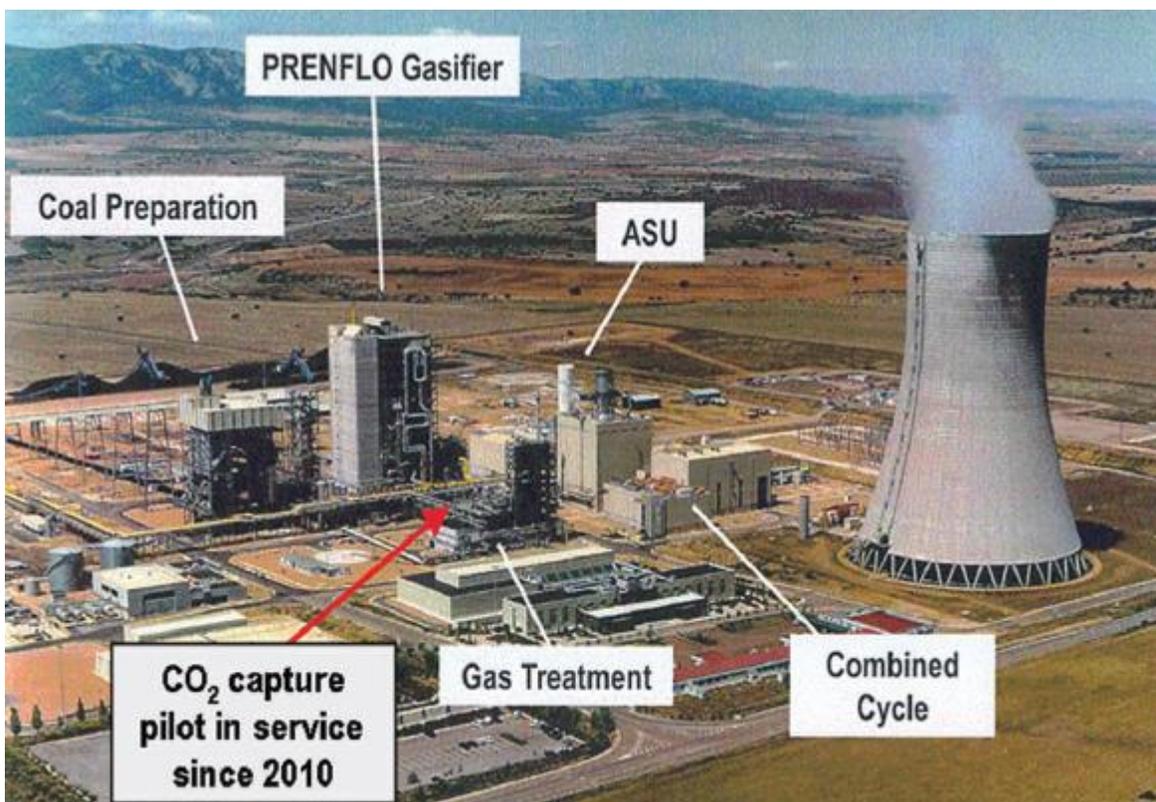


Figura 26 Central IGCC Elcogás en Puertollano. Fuente: (Casero, Coca, García-Peña, & Hervás, 2013). Casero, Pedro, et al. "CO₂ emissions reduction technologies in IGCC: ELCOGAS's experiences in the field." *Greenhouse Gases: Science and Technology* 3.4 (2013): 253-265. Reprinted with permission from John Wiley and Sons.

Algunas características de funcionamiento de esta planta, así como características de los combustibles que utiliza se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2 características de la central de Puertollano. Fuente: (Casero, Coca, García-Peña, & Hervás, 2013)

Combustible	Carbón	Pet Coke	Mezcla	
LHV (MJ/kg)	13.1	31.99	22.55	
	Turbina de Gas	Turbina de Vapor	Total bruto	Total Neto
Producción energética MW (real)	182.3	135.4	317.7	282.7
	Bruta	Neta		
Eficiencia térmica %	47.12	42.2		

Para el proceso de separación del H₂ y del CO₂, la planta utiliza un sistema de adsorción multi-lecho basado en carbono activo y alúmina en forma de filtro molecular. Se consigue obtener un hidrógeno con una pureza del 99.99%, siendo capaz de tratar 2 t de hidrógeno diarias.

Los gasificadores existentes hoy en día (Minchener, 2005) (Breault, 2010) admiten una amplia variedad de posibles combustibles para ser gasificados, como pueden ser carbón, residuos provenientes de refinerías, biomasa o basuras, típicamente estando estos últimos en combinación con carbón. A día de hoy existen diferentes tecnologías de utilización para los gasificadores, siendo esta clasificación función de la geometría de los flujos existentes en el mismo.

3.2.2.1. Gasificadores de flujo paralelo (entrained flow gasifiers)

Los gasificadores de flujo paralelo son los de mayor uso hoy en día, existiendo para ellos siete diferentes tecnologías, conocidas como BBP, Hitachi, MHI, PRENFLO, SCGP, E-Gas y Texaco. En este tipo de gasificadores el combustible es arrastrado, en forma de partículas, por una corriente de vapor de agua y oxígeno o directamente aire. Este tipo de gasificadores son los más versátiles de las tres tecnologías presentadas y pueden ser alimentados por combustibles líquidos o combustibles sólidos. A su vez, típicamente suelen operar a altas temperaturas, que suelen estar entre 1200 y 1600 °C. Las presiones de operación también son altas, típicamente entre 2 y 8 MPa, aunque usualmente la presión de utilización es de alrededor de 2.5 MPa.

Las condiciones del gas de síntesis generado, a altas temperaturas y presiones, hacen que sea necesario un enfriamiento antes de proceder a su limpieza. Esta refrigeración puede ser llevada a cabo mediante enfriadores de alta temperatura de utilización o mediante la adición de agua.

Los flujos existentes dentro de los mismos suelen ser de alta velocidad y, por tanto, de bajo tiempo de residencia. Este hecho obliga a que sea necesario alimentar el combustible de forma pulverizada y con un diámetro de partícula menor de 1 mm. Todo esto también lleva a que este tipo de gasificadores tengan una alta capacidad de producción de gas de síntesis.

Pese a que una gran variedad de combustibles son admitidos, son preferibles aquellos carbones con bajo contenido en cenizas debido a que, pese a ser más barato el carbón cuanto mayor sea el contenido cenizas, también se disminuye la eficiencia de la gasificación con el aumento de las mismas, a la vez que se aumenta la cantidad de residuos (escoria) producidos. Lo anterior llevaría a que fuese necesaria la utilización de mayores cantidades de oxígeno y fuesen mayores las necesidades de retirada de residuos, lo cual llevaría a un incremento en los costes de funcionamiento.

3.2.2.2. Gasificadores de lecho fluido

Los gasificadores de lecho fluido trabajan con combustibles sólidos molidos, con un diámetro de partícula mayor que en el caso anterior (0.5 a 5 mm), no pudiendo utilizar combustibles líquidos, a excepción de la tecnología llamada reactor de transporte, que podría ser considerada como un punto intermedio entre un gasificador de lecho fluido y un gasificador de flujos paralelos. A día de hoy existen seis tipos de estos gasificadores, cuyas tecnologías son llamadas BHEL, HTW, IDGCC, KRW, Transport Reactor y Mitsui Babcock ABGC.

En este tipo de gasificadores el carbón es introducido dentro de un flujo ascendente de gas compuesto por oxígeno y vapor de agua o directamente aire. Este flujo ascendente provoca la fluidización del lecho, el cual debe permanecer de esta manera hasta que la reacción haya acabado. El lecho estará típicamente formado por arena, coque, char, sorbentes o cenizas o una mezcla de los anteriores.

Las temperaturas de utilización en este tipo de gasificadores son más bajas que en el caso anterior, siendo ahora de en torno a 900 a 1050 °C para evitar que las cenizas se fundan y se adhieran al propio lecho. Los tiempos de residencia, por su parte, resultan ser mayores que en el caso anterior, estando en este caso comprendidos entre los 10 hasta los 100 segundos, aunque también pueden ser mayores.

Una de las principales desventajas de estos reactores reside en el hecho de su baja temperatura de utilización. Este hecho provoca una conversión incompleta del carbono en una sola etapa, lo cual disminuye la eficiencia del proceso.

Como principal ventaja de este tipo de gasificadores está el hecho de que pueden trabajar sin problemas a carga parcial.

Otras ventajas se encuentran en el hecho de que, al operar a menores temperaturas, pueden ser construidos con materiales más baratos. Los enfriadores y purificadores del gas de síntesis generado podrán estar construidos, por la misma razón, con materiales más baratos que los del caso anterior. Otra gran ventaja reside en el hecho de que gran parte de los compuestos sulfurados producidos en la gasificación pueden ser retenidos en el lecho mediante la adición de sorbentes como piedra caliza. Esta retención puede llegar hasta el 90%, lo cual disminuirá considerablemente los problemas de

corrosión en los dispositivos que haya tras el gasificador, hecho que permite la utilización de materiales más baratos.

3.2.2.3. Procesos de gasificación de lecho móvil

Los gasificadores de lecho móvil trabajan únicamente con combustibles sólidos y pueden aceptar tanto carbón como biomasa o basura. De entre todos los gasificadores, son los que más desarrollada tienen su tecnología a escala industrial, debido a que son los más antiguos de entre los tres tipos mencionados. Dentro de estos gasificadores, se pueden mencionar únicamente tres diferentes tipos de tecnologías: BGL, BHEL y Lurgi dry ash.

En estos gasificadores, el combustible es introducido por la parte superior del mismo y en su descenso irá pasando sucesivamente por zonas donde se realizarán diversos procesos. Por la parte inferior del gasificador, se introducirá una mezcla de vapor de agua y oxígeno, formando una corriente que irá en sentido contrario a la del combustible.

En primer lugar, el combustible introducido en el gasificador pasará por una primera etapa de precalentamiento. Posteriormente, la siguiente etapa será de secado del mismo. Posteriormente será volatilizado/pirolizado, procediendo en siguiente lugar a entrar en la zona de gasificación. En último lugar, los restos finales son quemados mientras siguen moviéndose hacia la parte más baja del gasificador. Las temperaturas máximas en la zona de combustión serán de entre 1500 y 1800 °C en caso de que el gasificador produzca escoria y de unos 1300 °C si el gasificador produce cenizas secas.

En la parte superior del gasificador, la temperatura será de unos 400 a 500 °C, debido a que el gas producido se mueve en sentido contrario al combustible, calentándolo y enfriándose a su vez. Esto puede resultar una gran ventaja, ya que evita la necesidad de tener que refrigerar a la salida. La utilización de enfriadores de alta temperatura, por otro lado, también hubiera resultado un gran problema. Sin embargo, como desventaja, las temperaturas a la salida de estos gasificadores no son suficientemente altas como para romper productos no deseados en el gas de salida (productos como pueden ser alquitranes, fenoles, hidrocarburos de bajo punto de fusión y aceites). Para mejorar este problema, en muchos casos es necesario hacer un recirculado del gas de salida hasta consumir estos productos.

Las presiones de utilización de este tipo de equipamiento suelen ser de unos 3 a 10 MPa. El carbón que se utilice como combustible deberá estar molido entre unos 5 a 80 mm de diámetro. El tiempo de permanencia dentro del gasificador dependerá del tipo del mismo: por una parte, será de entre 15 a 60 minutos para gasificadores de alta presión que utilicen corrientes de vapor y oxígeno, y de varias horas para gasificadores que utilicen como fluido de trabajo corrientes de vapor de agua y aire a presión atmosférica.

Como se puede observar, debido a que se produce una combustión dentro del mismo gasificador, el propio gasificador se alimenta a sí mismo, no siendo necesario otro aporte energético que no sea el del propio combustible introducido.

Por otra parte, será necesario garantizar una buena permeabilidad del lecho que pueda asegurar una transferencia eficiente de calor y masa entre sólidos y gases. De esta forma se evitarán pérdidas de presión y combustiones en canal, hechos que podrían producir variaciones en las propiedades y características del gas de salida, así como el riesgo de que la combustión se extienda hacia el gas de salida, pudiendo llevar a producir explosiones.

Un resumen detallado de las diferentes reacciones que se producen en este tipo de reactores, así como para aquellos en los que el combustible es gas natural, se puede encontrar en la siguiente referencia (Navarro, Peña, & Fierro, 2007).

3.2.3. Procesos de captación de CO₂ mediante el uso de solventes físicos

Se entiende por solventes físicos (Figuerola, Fout, Plasynski, McIlvried, & Srivastava, 2008) (Yu, Huang, & Tan, 2012) aquellos solventes que absorben el CO₂ sin necesidad de que se produzca una reacción química en el proceso. La posibilidad de usar solventes físicos en los ciclos combinados con gasificación integrada IGCC se debe a la relativamente alta presión parcial del CO₂ en el gas de síntesis generado, en la etapa previa a la entrada en la cámara de combustión.

La principal ventaja de estos solventes es que se requiere de menos energía para liberar el CO₂ una vez éste ha sido captado. Pese a todo, el principal inconveniente reside en el hecho de que este tipo de solventes tienen mejor capacidad de captación a bajas temperaturas, por lo que hace necesario que el gas de síntesis generado sea enfriado antes de la captura del CO₂.

Uno de los solventes físicos utilizados comercialmente es el *propylene carbonate*. Este solvente crea unos lazos con el CO₂ no excesivamente fuertes, lo cual permite su fácil separación.

Los procesos comerciales de eliminación de gases ácidos en los que se utilizan solventes físicos, tales como el Selexol y el Rectisol, también son de aplicación. Su principal problema reside en el hecho de que son intensivos en el uso de energía, debido a sus propiedades en lo que se refiere a la transferencia de calor. Debido a lo anterior, será necesaria una mejora en este sentido para poder proceder a su aplicación en la captura de CO₂.

3.2.4. Procesos de captación de CO₂ mediante el uso de sorbentes

Como ejemplo de sorbentes para la eliminación del CO₂ contenido en el gas de síntesis a alta temperatura (Figueroa, Fout, Plasynski, Mcllvried, & Srivastava, 2008), la empresa RTI International está desarrollando, a su vez, un nuevo sorbente destinado a la eliminación de CO₂ a altas temperaturas. Dicho sorbente está basado en silicato de litio Li₄SiO₄ y ha mostrado la capacidad de eliminar el 90% del CO₂ en los estudios realizados. Dichos estudios han sido realizados en un rango de temperaturas que van desde los 250 hasta los 550 °C y con presiones de hasta 20 atmósferas con concentraciones de CO₂ de entre el 2 y el 20%. Por otra parte, este sorbente ha mostrado ser fácilmente regenerable y tener una buena resistencia a los ciclos térmicos.

3.2.5. Procesos de captación utilizando membranas

Dentro de la estrategia de captación de gases mediante membranas (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010), se pueden encontrar, a su vez, dos tipos de sub-estrategias empleadas. La primera de ellas sería la utilización de membranas con capacidad de captación de hidrógeno (membranas selectivas con el H₂). La segunda estrategia sería la utilización de membranas selectivas hacia el CO₂. Las membranas selectivas con el CO₂ serían las de utilización en procesos de post-combustión.

3.2.5.1. Membranas selectivas con el H₂

3.2.5.1.1. Membranas metálicas selectivas con el H₂

Las membranas metálicas selectivas con el hidrógeno (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010) logran la separación del mismo de la siguiente manera: sobre la superficie de la membrana, el hidrógeno molecular se disocia, produciendo hidrógeno atómico. Este hidrógeno atómico se difunde a través del enrejado metálico, debido a la diferencia de presiones entre los dos lados de la membrana. Una vez ha pasado la membrana, este hidrógeno atómico se recombina para formar H₂.

Dentro de este proceso, el paso que marca la capacidad de la membrana es la disociación del hidrógeno sobre su superficie. A su vez, la permeabilidad a través del enrejado resulta ser el segundo factor que más afecta al proceso, aunque con materiales como el paladio (de los que mejores características posee), resulta ser un orden de magnitud inferior en lo que a importancia se refiere.

Este tipo de membranas suelen estar construidas a partir de la deposición de una capa metálica extremadamente fina sobre un soporte poroso inorgánico. Como principal problema durante la

fabricación está el que se formen micro-agujeros que hagan la membrana porosa a otro tipo de gases.

Este tipo de membranas son capaces de producir hidrógeno con una pureza de hasta el 99,99%. Pueden estar formadas con diferentes materiales metálicos, tal y como se muestra en la siguiente gráfica.

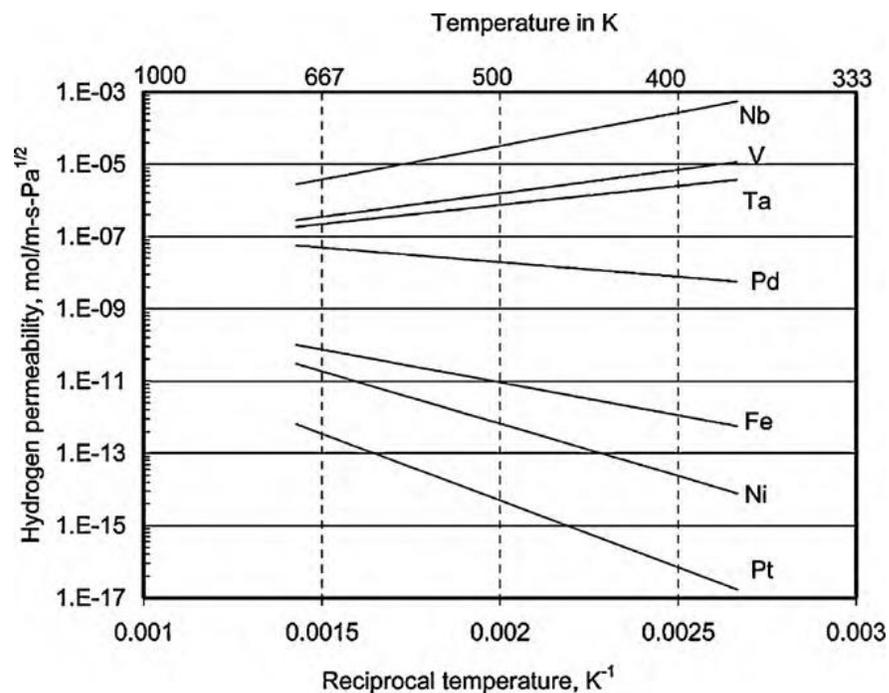


Figura 27 Permeabilidad de distintos materiales a distintas temperaturas. Fuente: (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010). Reprinted from Scholes, Colin A., et al. "CO₂ capture from pre-combustion processes—Strategies for membrane gas separation." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4.5 (2010): 739-755. Copyright 2010, with permission from Elsevier.

3.2.5.1.2. Membranas porosas inorgánicas y de carbono

Las membranas porosas inorgánicas, (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010) (Pera-Titus, 2014) son otro de los tipos de membranas que pueden ser utilizadas para la separación del hidrógeno y el dióxido de carbono, ambos presentes en el flujo resultante de la gasificación, previo a la entrada en la cámara de combustión. Estas membranas han de tener una estructura de poros que haya sido cuidadosamente controlada para poder realizar la separación deseada. Por lo general, esta separación se realiza debido a la diferencia de tamaños moleculares entre el H₂ y el CO₂. El menor tamaño molecular del hidrógeno le hace posible pasar a través de agujeros más pequeños, a través de los cuales el CO₂ no puede pasar, siendo por ello necesario un buen control del tamaño de los poros.

Si bien la separación se suele basar en la diferencia de tamaño de los poros, por los que no es posible el paso del CO₂, también existe la opción de usar poros de mayor tamaño. Cuando se opta por el uso de poros de mayor tamaño, la difusión de tipo Knudsen (He, Lv, & Dickerson, 2014) ocurre. En este supuesto (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010), la separación se lleva a cabo basada en la diferencia entre el camino medio de las moléculas de gas y los choques que se realizan contra las paredes de los poros.

Como materiales de aplicación para el caso de membranas porosas inorgánicas se encuentran: nitruros, zeolitas, alúmina y óxidos. Algunas propiedades de los mismos y del caso del carbono se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3 Propiedades de distintas membranas porosas inorgánicas y carbono. Fuente: (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010)

Material	Permeabilidad (GPU)	H ₂ /CO ₂	Temperatura °C	Presión del H ₂ kPa
Sílice (hidrofílica)	20	11	200	101
Carbono	50	29	250	600
Carbono sobre lámina	80	42	250	600
Zeolita AlPO4-5	1000	24	35	Dato no disponible
Zirconia	300	3.5	25	150
Sílice sobre sílice porosa	4000	8	300	200

Como se puede observar, la temperatura de utilización varía mucho de unos materiales a otros. También puede verse como una mayor permeabilidad suele conllevar una menor selectividad hacia el hidrógeno. También puede observarse como un mismo material, dependiendo del tipo de fabricación de la membrana, posee distintas permeabilidades y distintas selectividades (caso del carbono y caso de la sílice).

Las membranas de carbono suelen estar fabricadas mediante la pirólisis de polímeros orgánicos a altas temperaturas (entre 430 y 1150°C) en una atmósfera inerte. Este proceso genera una membrana micro-porosa que permite, a su vez, la difusión sobre su superficie. Este tipo de membranas son especialmente aptas para su uso a temperaturas altas y en ambientes no oxidantes, tal y como es el caso que nos ocupa. Como se puede observar en la tabla anterior, si la membrana es fabricada sobre una lámina porosa, posee mejores características que si no lo es. Por contra, su fabricación resulta más complicada.

Las características mostradas, tanto de las membranas de carbono como de las de silicio, se ven comprometidas y mermadas en presencia de altos niveles de vapor de agua, que puede mermar tanto la permeabilidad, como la selectividad hacia el hidrógeno.

Los nanotubos de carbono también pueden ser considerados como un posible tipo de membrana selectiva con el hidrógeno, pero su alto coste no las hace competitivas.

3.2.5.1.3. Membranas poliméricas

Si bien en el caso anterior las membranas eran porosas y su selectividad venía en función del tamaño de los poros existentes en las mismas o de la forma de esos poros, en el caso de las membranas poliméricas (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010) (D'Alessandro, Smit, & Long, 2010), no hay poros, siendo por tanto el mecanismo que utilizan completamente diferente.

La permeabilidad en el caso de las membranas poliméricas se debe a mecanismos de solución-difusión. El gas que se desee seleccionar se disuelve en una de las caras de la membrana polimérica, se difunde a través de la misma y una vez la ha cruzado es liberado en la otra cara. Debido a que el hidrógeno molecular tiene un tamaño mucho más pequeño que el resto de gases, tendrá mayor facilidad que el resto para pasar este tipo de membranas. Por otra parte, debido a que el hidrógeno tiene una temperatura crítica baja, se podrán producir condensaciones sobre la membrana, disminuyendo de esta forma la solubilidad del hidrógeno en la misma.

Este tipo de membranas ya están, a día de hoy, en uso en la industria química para la recuperación del hidrógeno. Uno de sus principales problemas radica en el hecho de que el punto de transición vítrea de estos polímeros, punto que marca la temperatura máxima de utilización, no es muy elevado.

A la hora de seleccionar qué tipo de material utilizar para la construcción de este tipo de membranas, habrá que tener en cuenta también la capacidad de la membrana para mantener su capacidad de separación en el entorno en el que se va a realizar el proceso. Habrá que ser particularmente cuidadosos con la reactividad y durabilidad de la misma frente a gases condensados como el CO₂, H₂S y agua, que pueden provocar una plastificación de la misma y un consecuente fallo mecánico.

Algunos de los materiales de aplicación y sus propiedades se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4 Propiedades de distintas membranas poliméricas. Fuente: (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010)

Material	Permeabilidad H ₂ (barrer)	H ₂ /CO ₂	Temperatura °C	Presión atm.
<i>Polybenzimidazole</i>	13	20	270	3.4
<i>Polyimide</i>	3	2.6	90	1.9
<i>TMPEK-C</i>	22	4	30	5
<i>Matrimid</i>	27	4	35	3.5
<i>Poly(vinylidene fluoride)</i>	2.4	2	30	2.04

Como se puede observar, la temperatura de utilización resulta ser bastante baja, siendo únicamente la temperatura suficientemente elevada en el caso de la *Polybenzimidazole* como para poder ser considerada apta para su uso en captura de hidrógeno proveniente de un gas de síntesis generado mediante gasificación.

3.2.5.2. Membranas selectivas con el CO₂

Las membranas en las que se intenta separar el CO₂ del H₂ (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010) resultan acometer uno de los retos más difíciles posibles: tratar de separar el CO₂, de mayor peso molecular y mayor tamaño, siendo selectivas hacia él y descartando el hidrógeno molecular de menor tamaño. Este tipo de membranas serán las de aplicación para los casos de captura de CO₂ mediante post-combustión.

3.2.5.2.1. Membranas porosas inorgánicas

Las membranas porosas inorgánicas únicamente pueden ser selectivas con el CO₂ a través de la difusión superficial o de la condensación capilar (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010). Muy pocas de estas membranas han demostrado tener selectividad hacia el CO₂ y en las mismas se han tenido que realizar importantes modificaciones superficiales para modificar la difusión superficial, función mejorada típicamente mediante la adición de recubrimientos superficiales poliméricos con afinidad por la absorción química del CO₂ en las paredes de los poros. Este es el caso de la alúmina porosa, la cual necesita un recubrimiento de 2- carbonmethoxyethyl-trichlorosilane para poder cumplir esta función.

3.2.5.2.2. Membranas poliméricas

Este tipo de membranas poliméricas (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010) (Luis & Van der Bruggen, 2013) son no porosas, igual que la selectivas con el hidrógeno, y trabajan de manera similar a ellas, aprovechando mecanismos de difusión y solución. El gas objetivo, por tanto, se disuelve en una de las caras de la membrana, se difunde a través de la misma y es posteriormente liberado en la cara contraria. En el caso de estas membranas, selectivas hacia el CO₂, la selectividad debido a la solubilidad favorece en gran medida al CO₂, mientras que la selectividad debida a la difusividad favorecería al H₂. Será necesario, por tanto, incrementar la selectividad por solubilidad.

Las membranas poliméricas de tipo gomoso suelen cumplir estos requisitos. La alta movilidad de las cadenas poliméricas favorece la difusión de los gases a través del polímero, una vez que ya han sido seleccionados en su superficie. La selectividad por solubilidad favorece a gases que sean fácilmente condensables, tal y como resulta ser el CO₂. Un ejemplo de este tipo de membranas serían aquellas compuestas por *poly dimethyl siloxane* (PDMS) o el *poly(amide-b-ethyleneoxide)* (PEBAX).

Si se quiere incrementar en mayor medida la selectividad, será necesario diseñar la membrana específicamente para el gas objetivo, en este caso el CO₂. Esto es debido a que el peso, la forma y las propiedades moleculares pueden jugar un papel muy importante para lograr la deseada selectividad. Los polímeros con grupos polares serán ejemplos típicos de este caso. Este tipo de membranas resultan tener un mayor ratio de separación entre el CO₂ y el hidrógeno en presencia de agua y resultan ser, además, resistentes al H₂S. Ejemplos de este tipo de membranas y de las de tipo gomoso se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5 Propiedades de distintas membranas poliméricas. Fuente: (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010)

Material	Permeabilidad CO ₂ (barrer)	CO ₂ / H ₂	Temperatura °C	Presión atm.
PDMS	3100	4.3	35	5
Goma de silicona	3240	5	30	Dato no disponible
Poly(ethylene oxide) semicristalino	17	9.9	35	14.6
Poly(amide-6-g-ethylene oxide)	20	6.1	25	4
PEGMEA-PEGDA copolímero	440	9.4	35	17
Cross-linked poly(ethylene glycol) acrylate (XLPEO)	570	12	35	1

Tal y como se puede ver en la tabla anterior, las membranas de tipo gomoso poseen una permeabilidad muy superior a la del resto. Por contra, su selectividad hacia el CO₂ es menor que en otros casos. Pese a todo, se puede observar que la selectividad hacia el CO₂ resulta ser baja, siendo 12 para el *cross-linked poly(ethylene glycol) acrylate* (XLPEO). Como se mostró para las membranas poliméricas selectivas hacia el hidrógeno, en aquel caso se tenían selectividades de hasta 20. Otro problema asociado, al igual que en el caso de las membranas selectivas con el hidrógeno, es la baja

temperatura de utilización de la mayoría de ellas, llegando únicamente en este caso hasta los 35° centígrados.

3.2.5.2.3. Membranas poliméricas con transporte facilitado

Este tipo de membranas (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010) (Luis & Van der Bruggen, 2013) resultan ser una extensión de las mostradas previamente. En este caso, dentro de su estructura, se incluyen especies facilitadoras del transporte del CO₂ a través de la misma. Estas especies reaccionan de manera reversible con el CO₂ dentro de la membrana (*complexation reaction*, en inglés), lo cual aumenta de manera notable la solubilidad, siendo en cierta manera similar a los procesos de absorción química mostrados anteriormente. Así pues, a los mecanismos existentes en las membranas anteriores (solución y difusión) se les añade otro nuevo mecanismo de separación.

Este tipo de polímeros suelen ser solubles en agua, como por ejemplo el polyvinyl alcohol. Los agentes facilitadores pueden estar fijos dentro de la membrana o estar móviles a través de la misma. Los facilitadores suelen ser especies de tipo amina, polímeros polares o líquidos iónicos. Pese a su presencia, el mecanismo que hace que se produzca el transporte a través de la membrana sigue siendo la diferencia de presiones parciales entre las caras de la misma. Pese a todo, su presencia dota a este tipo de membranas de buena permeabilidad y selectividad con respecto al CO₂ a bajas presiones parciales.

Como principales problemas de estas membranas se encuentran los siguientes: por una parte, la selectividad de las mismas disminuye al aumentar la presión parcial. Por otra parte, la pérdida del mecanismo de transporte al aumentar la temperatura (se produce evaporación del agua dentro de la membrana, lo cual entorpece en gran medida el movimiento del CO₂ y del facilitador a través de la misma; por otra parte, raramente la membrana logrará mantener dentro de sí misma este agua evaporada). Adicionalmente, también se produce una pérdida del facilitador debido a su reacción con productos como el NH₃ y el H₂S.

Debido a todo lo mencionado en el párrafo anterior, pese a que las características en ensayo de este tipo de membranas son buenas, su aplicación dentro de un ambiente proveniente de una gasificación todavía no ha sido llevado a cabo hoy en día.

Algunos ejemplos y características de estas membranas se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 6 Propiedades de distintas membranas poliméricas. Fuente: (Scholes, Smith, Kentish, & Stevens, 2010)

Material	Permeabilidad CO ₂ (barrer)	CO ₂ /H ₂	Temperatura °C	Presión atm.
PVBTAf composite	6	87	23	0.5
[(CH ₃) ₄ N]F·4H ₂ O	445	10	50	0.3
PEI-SPBI composite	1262	50	100	2
Arginine-sodium-chitosan	1500	144	110	1.5

3.2.6. Cristalización de hidratos de gas

Otro de los posibles métodos para la captura de CO₂ en casos de pre-combustión es la cristalización de hidratos de gas (Kenarsari, y otros, 2013). Los hidratos de gas son compuestos en los que el gas que se desea capturar se encuentra en estado de disolución por inclusión dentro de una red que actúa como agente separador. De esta forma, no sólo se consigue la separación del CO₂ sino también su posible almacenamiento.

Los compuestos que forman la red de inclusión forman estructuras cristalinas en forma de jaula, dentro de las cuales se pueden incorporar gases de bajo peso molecular como pueden ser el CO₂ o el H₂S. Esta red integrada por celdas poliédricas estará formada por moléculas con enlace covalente de tipo similar al del agua. El CO₂, o el gas objetivo de captación, será retenido, por el contrario, principalmente por fuerzas de van der Waals.

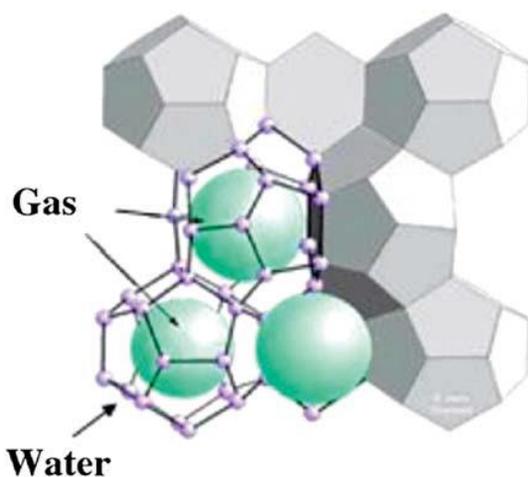


Figura 28 Cristalización mediante hidratos de gas. Fuente: (Kenarsari, y otros, 2013). Kenarsari, Saeed Danaei, et al. "Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture." *RSC Advances* 3.45 (2013): 22739-22773. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

Como ejemplo de procesos de este tipo se encuentra el proceso denominado SIMTECHE, especialmente diseñado para separar y presurizar el CO₂ en casos de plantas de ciclo combinado con gasificación integrada. Este proceso puede reducir las emisiones de CO₂ en unos márgenes comprendidos entre el 65 y el 90%, o más, en volumen.

Como principal ventaja de este tipo de procesos se encuentra el hecho de que el CO₂ puede ser regenerado a presiones elevadas. Esto conlleva rebajar los costes de compresión requeridos para alcanzar la presión necesaria a la que se vaya a almacenar el gas, si es que el almacenamiento del mismo va a ser realizado en depósitos a alta presión. Como ventaja adicional se encuentra el hecho de que no se hace uso de agentes químicos auxiliares para llevar a cabo la absorción del CO₂.

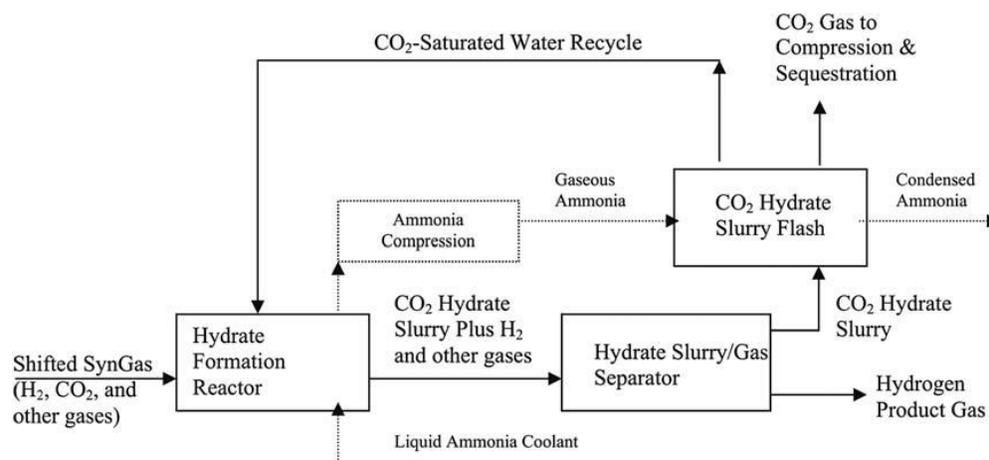


Figura 29 Esquema del proceso SIMTECHE. Fuente: (Kenarsari, y otros, 2013). Kenarsari, Saeed Danaei, et al. "Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture." *RSC Advances* 3.45 (2013): 22739-22773. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

Este proceso tiene algunos pasos en los cuales hay un alto nivel de transferencia de calor. En este sentido, la formación del hidrato del gas es exotérmica, mientras que la disociación del hidrato es endotérmica. Esto da lugar a que se pueda realizar una buena integración del sistema desde el punto de vista de la recuperación de calor, lo cual da lugar a que el proceso en total dé un buen rendimiento.

La primera experiencia que se tiene con los hidratos data de 1810 cuando Sir Humphry Davy descubrió los hidratos tipo *clathrate* (*clathrate hydrates*). Posteriormente, el interés hacia ellos vino por parte de las compañías petrolíferas y de la industria del gas, debido a que este tipo de compuestos causaban problemas en las tuberías. No ha sido hasta no hace mucho cuando se ha propuesto su uso para la separación de CO₂ con propósito de captura del mismo, por lo cual sigue siendo una tecnología emergente.

A día de hoy, unos de los principales puntos de interés para el desarrollo de esta tecnología consisten en el estudio del efecto de distintas impurezas y el desarrollo de compuestos que puedan favorecer el proceso de captación de CO₂.

Desde el punto de vista de las impurezas, compuestos típicos que pueden ir acompañando al *syngas* son el H₂S y el propano. Se ha demostrado que pueden reducir de manera considerable la formación de hidratos de CO₂.

Como principales productos que pueden favorecer la formación del hidrato y bajar la presión parcial de equilibrio de formación del mismo se encuentran el *tetrahydrofuran* THF y el *n-butyl ammonium bromide* TBAB, con diferentes efectos dependiendo de la concentración en la que se encuentren.

Por otra parte, se ha encontrado que la formación de hidratos dentro de los poros de gel de sílice mejora la ocupación de CO₂ en las celdas de la estructura formada. Esto crea un incremento en la capacidad de alcanzar concentraciones mayores de CO₂ captado. Como desarrollo de esta tecnología, se ha propuesto el uso de columnas de gel de silicio poroso que contengan agua saturada dentro de sus poros, realizando la formación del hidrato en una única etapa. La etapa anteriormente propuesta será completada mediante una etapa adicional de separación mediante membranas. Se espera que este tipo de reactores simplificados, con estas únicas dos etapas mencionadas anteriormente, reduzcan en gran medida los costes de captación del CO₂ en procesos de pre-combustión.

3.3. Ciclos con oxidación

Este tipo de ciclos, debido a que constituyen el trasfondo en el cual se desarrollará la tesis, será estudiado en mayor profundidad, analizando los diferentes casos en los cuales se lleva a cabo el aporte energético en condiciones de oxidación. Posteriormente, sus eficiencias serán comparadas entre sí y con otras de los diferentes métodos de captura de CO₂ mencionados anteriormente. Asimismo, como se expondrá posteriormente en la parte de comparación de eficiencias de los diferentes casos, se mostrarán otras tecnologías que permiten incrementar de manera considerable la eficiencia total del ciclo.

3.3.1. Ciclo de agua

El ciclo de agua (Gicquel, 2011) (Habib, y otros, 2010) es uno de los ciclos para la captura de CO₂ en los cuales se utiliza combustión con oxígeno puro (oxidación). Este ciclo guarda un gran parecido con los ciclos Matiant y Graz, que serán explicados posteriormente. Un esquema de este ciclo puede ser observado en la siguiente figura:

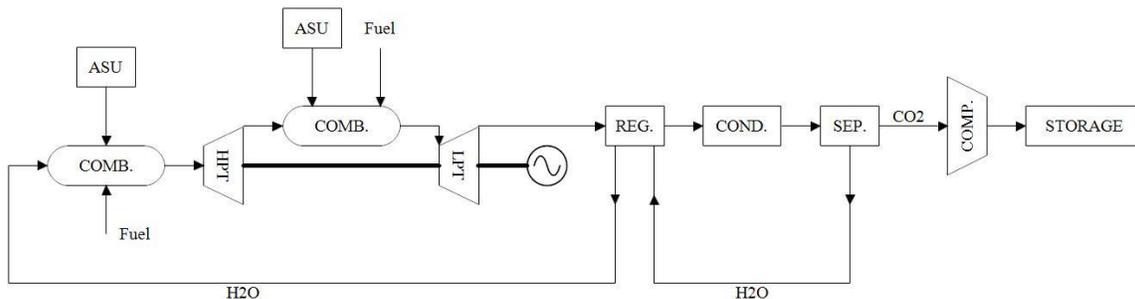


Figura 30 Esquema del ciclo de agua.

En este ciclo el fluido recirculado es agua, a diferencia del ciclo Matiant, en el que será CO₂. En un primer momento, el agua recirculada es introducida en la cámara de combustión. Una de las principales precauciones que hay que tener en cuenta a la hora de desarrollar este ciclo es que el agua recirculada no ha de estar en forma líquida a la entrada de la cámara de combustión, ya que no será posible realizar la combustión de forma apropiada y vaporizar el agua líquida al mismo tiempo. La combustión se realiza con oxígeno puro que provendrá típicamente de una unidad de separación de aire, en la cual se separará el oxígeno contenido en el mismo del resto de componentes. Estas unidades son típicamente conocidas por sus siglas en inglés ASU, 'Air Separation Unit'.

Los fluidos resultantes de esta combustión son enviados en un primer momento a una turbina de alta presión (HPT) donde son expandidos. Posteriormente, el flujo se introduce en una segunda cámara de combustión, realizando también la combustión en ella con oxígeno puro.

Posteriormente, el flujo es enviado a una turbina de baja presión (LPT) donde es nuevamente expandido. Ambas turbinas estarán conectadas al generador eléctrico.

Tras salir de esta turbina de baja presión, el flujo es enviado a un intercambiador de calor, donde es enfriado, transfiriendo su calor al agua que será recirculada, asegurando de esta forma que este agua no estará en forma líquida a su entrada a la cámara de combustión.

El flujo sigue su camino, pasando por un intercambiador de calor (regenerador, REG.) y un separador, donde el agua que lleva será pasada a forma líquida y separada del resto de fluidos. En el separador se hace la división de caminos: por una parte el CO₂ se extrae del ciclo y se envía hacia el almacenamiento, pasando por un compresor si fuera necesario aumentar su presión. Por otra parte, el agua líquida se recircula, volviendo hacia el intercambiador de calor, donde absorbe el calor del flujo saliente y se convierte en vapor.

Como se puede observar, la combustión en este ciclo se realiza de manera escalonada, siendo la temperatura típica de la primera cámara de combustión de entre unos 900 a 1000 °C. La temperatura de la segunda cámara de combustión será más elevada y será de alrededor de 1300 °C. La baja temperatura existente en la primera cámara de combustión puede provocar una disminución en el rendimiento global, si se compara con otros ciclos, como por ejemplo el ciclo de Graz.

3.3.2. Ciclo Matiant

El ciclo Matiant es otro de los ciclos en los cuales la combustión se realiza utilizando oxígeno puro (oxicombustión) (Gicquel, 2011) (Mathieu & Nihart, 1999). Este ciclo posee un gran parecido con el ciclo anterior, ciclo de agua, siendo la principal diferencia entre los dos el que, si bien en el ciclo de agua era agua el fluido recirculado, en este caso es CO₂ el fluido que se recircula. En la siguiente figura puede verse un esquema de este ciclo:

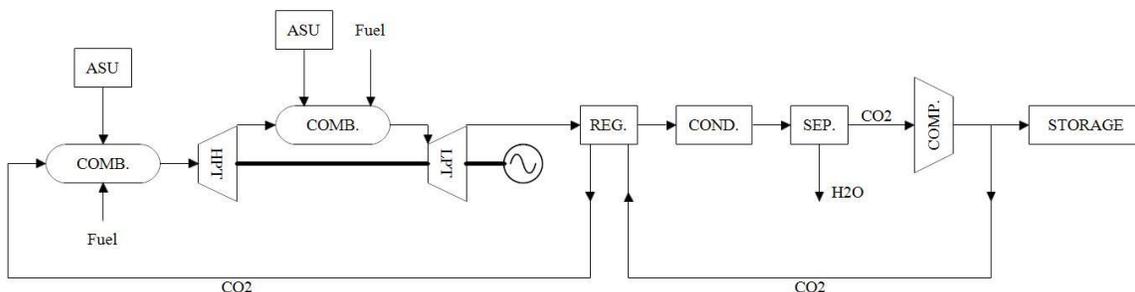


Figura 31 Esquema del ciclo Matiant.

En la primera cámara de combustión se introducirá el CO₂ recirculado junto con el combustible y el oxígeno necesario para llevar a cabo la reacción química de combustión. Típicamente este oxígeno

provenirá de una unidad de separación de aire, también conocida como ASU. Una vez llevada a cabo, el fluido pasa a una turbina de alta presión (HPT), donde se expansionará.

Una vez llevada a cabo esta expansión, el fluido entra en una segunda cámara de combustión, realizando de esta manera una combustión escalonada. En esta segunda cámara la reacción también se hará en condiciones de oxidación. Una vez llevada a cabo, el fluido pasa a una turbina de baja presión (LPT), donde nuevamente vuelve a ser expandido. Ambas turbinas están conectadas al generador eléctrico.

A continuación, el fluido pasa a un regenerador (REG.), donde cede su calor al fluido CO₂ recirculado. A continuación, se le hace pasar por un condensador y un separador, donde se baja la temperatura de la corriente lo suficiente como para que precipite el agua contenida en la misma. A continuación, parte del CO₂ será recirculado hacia la entrada del ciclo, mientras que parte será sacado hacia su almacenamiento, pasando previamente por un compresor en caso de ser necesario el aumento de su presión hasta las condiciones óptimas para su transporte y/o almacenamiento.

En ambas cámaras de combustión, a diferencia del caso anterior, la temperatura fin de combustión será igual, rondando en este caso los 1300 °C (la presión no será la misma, siendo mayor en la primera cámara que en la segunda). Al tener este ciclo mayores temperaturas en la primera cámara de combustión (en comparación con el ciclo de agua), es de esperar que la eficiencia global sea mayor que la del caso anterior.

3.3.3. Ciclo de Graz

El ciclo de Graz (Kvamsdal, Jordal, & Bolland, 2007) es uno de los ciclos que más interés ha suscitado en la actualidad debido a la alta eficiencia esperada del mismo. Al igual que en los casos anteriores, este ciclo realiza la combustión con oxígeno (oxicombustión). Este ciclo, más complejo que los casos anteriores, es mostrado en la siguiente figura, en la versión 'S' del mismo:

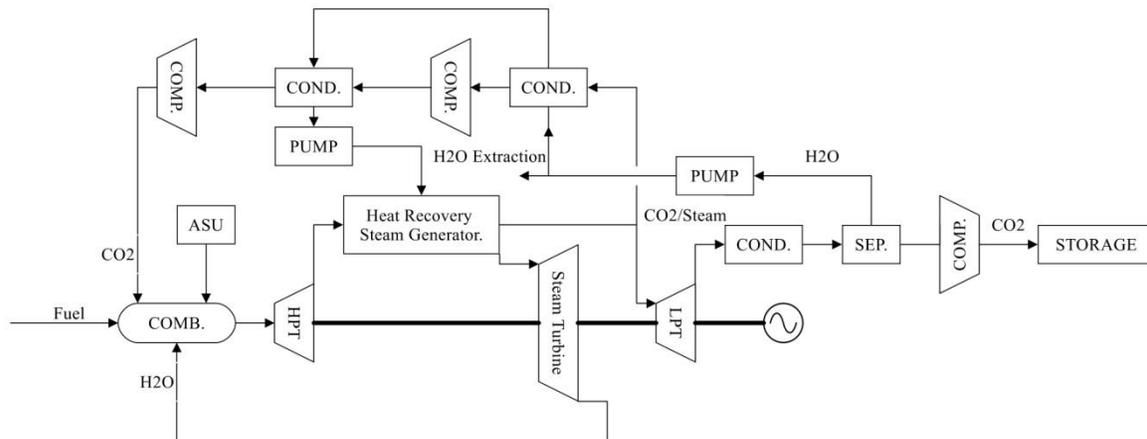


Figura 32 Esquema del ciclo de Graz, versión S.

Como se puede observar, en este ciclo existe una recirculación tanto de CO₂ como de agua. La combustión será realizada en presencia de estos componentes circulados y con oxígeno puro, típicamente sacado del aire mediante una unidad de separación de aire, ASU (Air Separation Unit).

Una vez hecha la combustión, el fluido es llevado a una turbina de alta presión (HPT) donde se expansionará. A continuación, el flujo es dirigido hacia un intercambiador de calor, donde cederá su calor a una corriente de agua (proveniente de un condensador en otro punto del ciclo) para la producción del vapor. Por una parte, este vapor se expansionará en una turbina de vapor siendo posteriormente recirculado hacia la cámara de combustión, siendo ésta la procedencia del agua recirculada hacia la cámara de combustión.

Por otra parte, el flujo del cual es sacado su calor para la producción del vapor, será posteriormente conducido por dos caminos diferentes:

Por una parte, a una turbina de baja presión (LPT), pasando a continuación por un condensador y un separador, donde será separado el CO₂ del vapor de agua contenido en la corriente. Éste agua será inyectada, posteriormente, en otro punto del ciclo y parte será sacada del mismo. Por su parte, el CO₂ será llevado hacia el almacenamiento. En todo caso, se necesitará un compresor para comprimir este flujo de CO₂ saliente, ya que típicamente en el gas obtenido tras la expansión en la LPT estará a menor presión que la atmosférica.

Por otra parte, parte de la corriente procedente del intercambiador de calor y que sirvió para la producción de vapor, será llevada hacia un condensador y hacia un compresor, realizándose tanto la condensación como la compresión en dos etapas. El agua obtenida de esta condensación será utilizada para la producción del vapor que posteriormente alimentará a la turbina de vapor.

Finalmente, tras las compresiones y condensaciones llevadas a cabo a la corriente, se obtendrá una corriente de CO₂ que será inyectada en la cámara de combustión, siendo esta la fuente del CO₂ inyectado y recirculado.

3.3.4. Ciclo combinado con oxidcombustión

El ciclo combinado con oxidcombustión (Kvamsdal, Jordal, & Bolland, 2007) es uno de los ciclos para la producción energética o captura de CO₂ que utiliza el método de la oxidcombustión. Este ciclo combina, por una parte, un ciclo realizado por una turbina de gas y, por otra, un ciclo de vapor que toma la energía de los gases de escape de la turbina de gas. Debido a que la turbina de gas es una tecnología que está en una etapa madura de desarrollo, para condiciones de utilización en las que el gas de entrada a la misma se toma de la atmósfera, sin oxidcombustión, y sin captura de CO₂, será el trasfondo utilizado para el desarrollo de la tesis.

Un esquema del diagrama del ciclo puede ser observado en la siguiente figura:

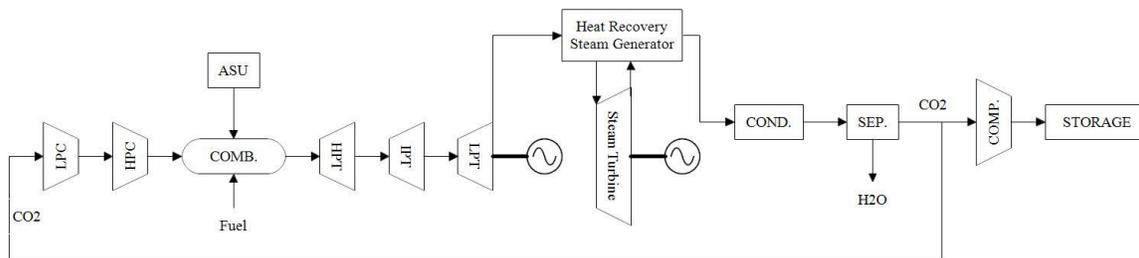


Figura 33 Esquema del ciclo combinado con oxidcombustión.

En este tipo de ciclos, la corriente recirculada vuelve a ser introducida por la entrada de la turbina de gas, encontrándose en primer lugar el compresor de baja presión (LPC). Este compresor (Boyce, 2011) será típicamente movido por la turbina de presión intermedia (IPT), estando los dos unidos solidariamente por el mismo eje. Una vez pasado el compresor de baja presión, y dependiendo de la turbina utilizada, podrá haber un intercambiador de calor para enfriar el flujo tras esta primera compresión (no indicado en la figura anterior).

A continuación, la corriente entra en el compresor de alta presión (HPC), tras el cual entrará en la cámara de combustión. Debido a que la corriente recirculada está compuesta principalmente por CO₂, la combustión habrá de ser realizada en presencia de oxígeno puro, que típicamente será obtenido de una unidad de separación de aire (ASU). En este caso, y a diferencia de lo que ocurre

en las turbinas de gas convencionales, en las que el aire de la entrada actuaba como diluyente (para bajar la temperatura fin de combustión a una temperatura aceptable para los materiales de la cámara de combustión y la turbina de alta presión), en este caso será el fluido recirculado, mayoritariamente compuesto por CO₂, el fluido utilizado como diluyente.

Una vez pasada la cámara de combustión, el fluido pasará a la turbina de alta presión (HPT), donde se expansionará y cederá la energía necesaria para mover el compresor de alta presión (HPC). Una vez pasada esta turbina de alta presión (HPT), el flujo pasará a la turbina de presión intermedia (IPT), donde cederá la energía necesaria para mover el compresor de baja presión (LPC).

Una vez el flujo ha pasado esta turbina de presión intermedia (IPT), se expansionará en la turbina de baja presión (LPT). En las turbinas de gas modernas, esta turbina de baja presión estará solidariamente conectada con el generador eléctrico, por lo que los fenómenos existentes en la misma tendrán un impacto directo sobre las condiciones en las que se produzca la electricidad.

Una vez pasada la turbina de baja presión, si el sistema fuera una turbina de gas simple y sin propósito de capturar CO₂, el flujo sería directamente expulsado hacia la atmósfera. Al estar en un ciclo semicerrado, será necesario enfriar esos gases de salida para poder proceder a su recirculación. Esta circunstancia se aprovecha para colocar el ciclo de vapor, que obtiene el calor necesario para su funcionamiento de los gases de escape de la turbina de gas. Si en un funcionamiento convencional para producción eléctrica resulta conveniente añadir este ciclo de vapor a la turbina de gas para aumentar la eficiencia del conjunto, en este caso resulta casi obligatorio, debido a que, de no hacerlo, no sólo se perdería eficiencia sino que se tendría un grave problema de refrigeración.

Una vez pasada la turbina de baja presión, el flujo pasará por un recuperador de calor, donde cederá su calor a un ciclo de vapor, siendo esta la única fuente de energía para la producción del vapor necesario.

A continuación, la corriente pasa por un condensador y un separador, donde es eliminada por condensación el agua que se haya producido durante la combustión. Posteriormente, parte de la corriente de CO₂ será eliminada hacia el almacenamiento y parte será recirculada hacia la entrada del ciclo. La parte del CO₂ que es llevada hacia el almacenamiento podrá pasar por un compresor en caso de ser necesario adaptar la presión de salida.

Aunque estos métodos han sido estudiados ampliamente con anterioridad, por ejemplo en (Corchero, Timón, & Montañés, 2011) (Ulizar & Pilidis, Design of a semiclosed-cycle gas turbine with carbon dioxide-argon as working fluid, 1998) (Fiaschi, Manfrida, Mathieu, & Tempesti, 2009) (Amann, Kanniche, & Bouallou, 2009), el enfoque con el cual se han hecho estos estudios ha sido desde un punto de vista de las actuaciones del ciclo. Este enfoque implica que el comportamiento del total de la máquina será calculado para los casos considerados, pero no la fenomenología detallada existente dentro de cada uno de sus componentes, siendo estos componentes estudiados, en muchos casos, como cajas negras sobre las cuales se han tenido que hacer hipótesis que pueden ser de un calado importante.

En esta tesis, como será explicado en la parte de objetivos, el enfoque será radicalmente diferente al de los casos anteriormente mencionados, procediéndose a un estudio detallado de la fenomenología existente dentro de componentes que puedan resultar representativos de las distintas partes en las que se pueden dividir estas máquinas.

3.3.5. Ciclo AZEP

El ciclo AZEP (*Advanced Zero Emissions Power Plant*) (Kvamsdal, Jordal, & Bolland, 2007) (Gicquel, 2011), es otra de las posibilidades para capturar CO_2 mediante un ciclo en el cual se realice una oxidcombustión. Un esquema de este ciclo puede ser observado en la siguiente figura:

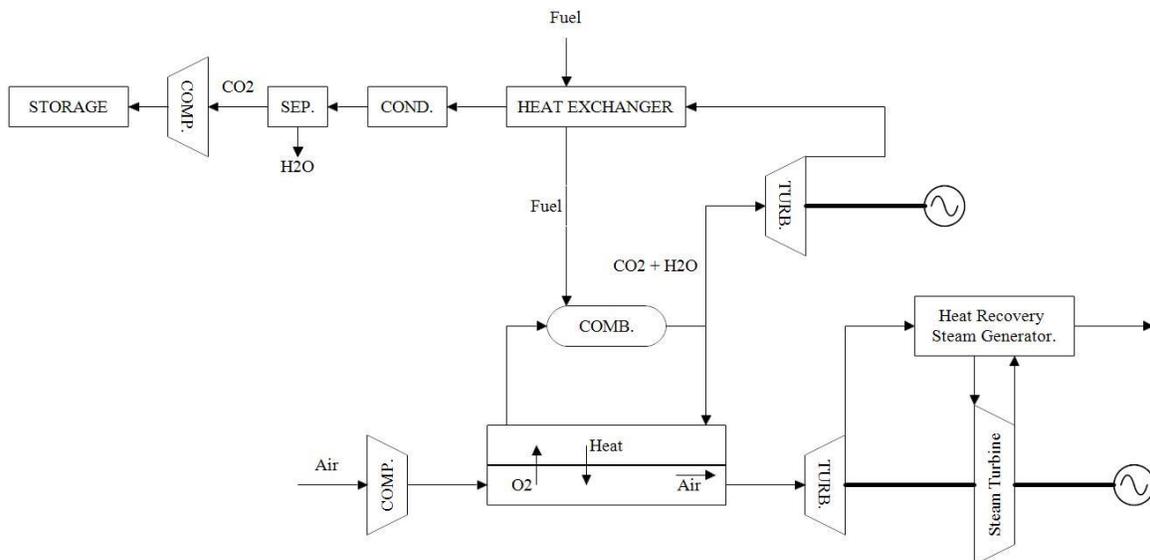


Figura 34 Esquema del ciclo AZEP.

Este tipo de ciclos está basado en un ciclo combinado, utilizado con propósito de captura de CO_2 , en el cual la cámara de combustión ha sido reemplazada por dos cámaras con diferentes funciones. En una de ellas se realiza la separación del oxígeno contenido en la corriente de aire de entrada, mientras que en la otra se realiza la propia combustión como tal.

Inicialmente, se toma aire de la atmósfera y se comprime. Este aire es enviado a una cámara especial que contiene una membrana con las siguientes funciones: por una parte, separar el oxígeno contenido en el aire, oxígeno que será utilizado para realizar la combustión en otra cámara diferente. Por otra parte, la segunda función de dicha membrana es transferir calor desde la cámara de combustión hacia la corriente de aire de entrada. Esto se conseguirá mediante una membrana cerámica permeable al oxígeno, membrana típicamente conocida como MIEC (*Mixed Ionic-Electronic Conducting Membrane*). A altas temperaturas, por encima de los 700°C , esta membrana

es conductora, a su vez, de iones de oxígeno y de electrones, pudiendo absorber el oxígeno a través de su superficie.

Siguiendo el recorrido del ciclo, por un lado, la corriente de aire que ha sido liberada de parte de su contenido en oxígeno, a la vez que calentada, pasa a una turbina donde será expandida. A continuación, pasará por un intercambiador de calor donde cederá su calor para la producción de vapor. Este vapor será utilizado en una turbina de vapor. Ambas turbinas estarán unidas a un generador eléctrico. Finalmente, la corriente de aire, pobre en oxígeno, expansionada y liberada de su calor será liberada hacia la atmósfera.

Por otro lado, los productos resultantes de la reacción en la cámara de combustión se expansionarán en otra turbina, que estará a su vez unida a un generador eléctrico. Tras esto, los productos de la combustión pasarán a un intercambiador de calor, donde calentarán el combustible que será utilizado en la cámara de combustión. Tras lo anterior, la corriente será llevada a un condensador y a un separador, donde será eliminada el agua contenida en la misma.

A continuación, la corriente será llevada hacia el almacenamiento, pasando por un compresor en caso de ser necesario adaptar la presión de salida.

3.4. Air Separation Units (ASUs)

Los procesos de oxicomustión requieren de una unidad donde se haya producido oxígeno de gran pureza para poder realizar el ciclo. Si bien, a nivel de prueba, el oxígeno puede provenir de tanques de almacenamiento de O₂ (Lupion, Diego, Loubeau, & Navarrete, 2011), habiendo sido este oxígeno producido en otra localización, para aplicaciones con operación en continuo es necesario poder obtener grandes cantidades de oxígeno in situ con las que alimentar la combustión del ciclo. Típicamente, este oxígeno de alta pureza habrá de ser obtenido del aire de la atmósfera, por lo que las unidades donde el oxígeno de alta pureza requerido es producido se conocen como unidades de separación de aire, o en inglés '*Air Separation Units*', ASUs.

A día de hoy existen diferentes tecnologías con las cuales obtener el O₂ deseado (Smith & Klosek, 2001), teniendo cada una de ellas diferentes propiedades y características que harán que se adapten mejor o peor a su integración en un proceso de producción energética. Asimismo, la pureza del oxígeno obtenido variará de un método a otro.

A grandes rasgos, estos métodos pueden ser divididos en dos grandes familias: métodos criogénicos, en los cuales será necesario alcanzar temperaturas extremadamente bajas, y métodos no criogénicos, los cuales no requieren de grandes enfriamientos para poder separar los componentes deseados. A continuación, se procede a analizar en detalle diferentes métodos de aplicación (Smith & Klosek, 2001).

3.4.1. Métodos no criogénicos

3.4.1.1. Adsorción

La tecnología de separación de gases basada en la adsorción (no confundir con absorción) (Smith & Klosek, 2001) se encuentra, a día de hoy, en un estado de desarrollo semi-maduro, por lo que todavía pueden desarrollarse importantes mejoras en la misma.

Como principal ventaja se encuentra el hecho de que el tiempo necesario para poner en marcha el proceso, una vez haya habido una parada de operación y hasta obtener la máxima pureza que el método puede aportar, tan sólo necesita del transcurso de minutos.

Desde el punto de vista de la pureza máxima del gas obtenido, sin embargo, a día de hoy, está limitada a fracciones en volumen que no superan el 95%. Adicionalmente, en caso de querer obtener otros productos intermedios, y no únicamente el oxígeno deseado, su capacidad para ello es muy baja. Desde este punto de vista, no es posible la obtención separada de argón u otros gases nobles, que podrán estar presentes tanto en las corrientes de oxígeno como de nitrógeno obtenidas. Así pues, desde este punto de vista, la corriente de nitrógeno contiene cantidades significativas de

oxígeno, lo cual puede resultar un problema si se pretende aprovechar este sistema, no sólo para obtener oxígeno que sea empleado en un ciclo de producción de potencia con oxidación, sino también para obtener nitrógeno que pueda ser utilizado en otro tipo de aplicaciones.

Existen dos tipos de estrategias enfocadas hacia los procesos de adsorción: por una parte adsorber el oxígeno deseado de la corriente de aire de entrada, y, por otra, eliminar de la misma el nitrógeno presente en ella, quedando finalmente una corriente rica en oxígeno.

Los procesos de adsorción típicamente utilizarán varios caminos paralelos que atraviesen distintos recipientes con material adsorbente. Esto es debido a que, durante el proceso, llegará un momento en el cual la superficie del material utilizado quede totalmente recubierta por la sustancia que se pretende captar. Debido a ello se necesitarán utilizar varios captadores, utilizándose alternativamente hasta que uno de ellos resulte saturado, momento en el cual se enviará el flujo por el siguiente captador. Mientras este nuevo captador realiza su trabajo, el anterior deberá ser regenerado.

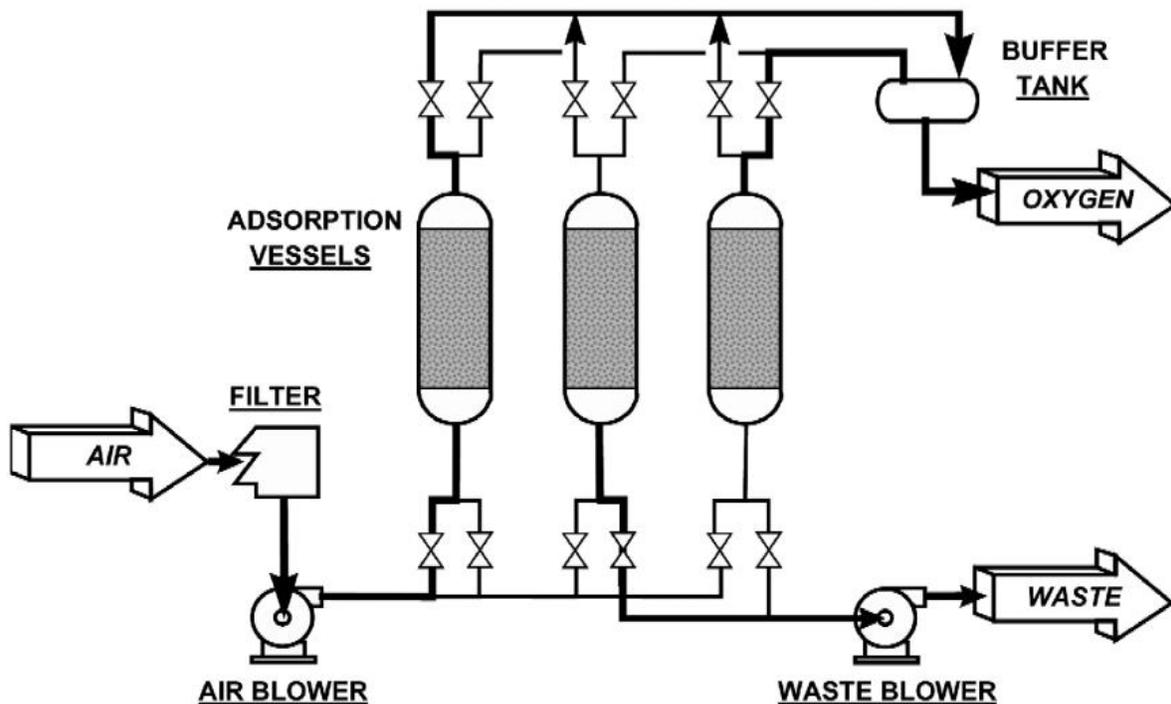


Figura 35 Proceso de separación de oxígeno mediante adsorción. Fuente: (Smith & Klosek, 2001). Reprinted from Smith, A. R., and J. Klosek. "A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes." *Fuel processing technology* 70.2 (2001): 115-134. Copyright 2001, with permission from Elsevier.

La regeneración de los adsorbentes saturados se puede realizar mediante la adición de calor, proceso llamado 'Temperature Swing Adsorption' TSA, o mediante una reducción en la presión, proceso también llamado 'Pressure' o 'Vacuum Swing Adsorption', PSA o VSA. Si únicamente son tenidos en cuenta los criterios de rapidez para realizar este proceso, resulta más conveniente el método de reducción de presión.

Como materiales que se pueden utilizar para realizar esta función se encuentran las zeolitas, que tienen la capacidad de atraer el nitrógeno debido a los campos eléctricos existentes en los huecos del material, campos que atraen las moléculas de nitrógeno.

También pueden ser utilizados filtros de carbono molecular cuyo tamaño de poro sea similar al tamaño de las moléculas a captar. Al ser las moléculas de oxígeno más pequeñas que las de nitrógeno, las de este último quedarán retenidas mientras que las de oxígeno y otros gases de menor tamaño molecular lograrán pasar.

3.4.1.2. Procesos químicos

Los métodos de separación de oxígeno del aire basados en procesos químicos (Smith & Klosek, 2001) resultan estar todavía en fase de desarrollo, habiendo, por tanto, grandes incertidumbres con respecto a su posible aplicación a nivel industrial.

Como principal ventaja de estos métodos está la pureza máxima alcanzable, que rondará el 99%. Otro de sus principales puntos fuertes resulta ser el hecho de que pueden trabajar en operación continua y de manera económica.

Por contra, uno de sus principales inconvenientes radica en el hecho de que, una vez detenido el proceso, el orden de magnitud de tiempo hasta lograr alcanzar esta máxima pureza resulta ser de horas, frente al orden de magnitud de minutos de la adsorción. Otra desventaja de estos procesos radica en el hecho de que no será posible obtener productos intermedios, en caso de que se quiera emplear esta separación del oxígeno del aire no de manera exclusiva para generar oxígeno dedicado a la combustión.

Como principal desventaja de estos procesos, frente a todas las ventajas anteriormente mencionadas, está el hecho de que, en los proyectos desarrollados hasta el momento no se han podido solventar los problemas de corrosión existentes en estos dispositivos.

Este tipo de métodos se basan en la capacidad que tienen algunos materiales de absorber oxígeno en unos determinados rangos de presión y temperatura y de soltar el oxígeno absorbido si son sometidos a otras condiciones de temperatura y presión diferentes.

Como principal ejemplo de este tipo de métodos se encuentra el método MOLTOX, el cual fue desarrollado en torno a 1990 por la empresa Air Products and Chemicals. Este método en concreto se basa en el uso de un agente químico cuyo principal componente era sal fundida. El proceso necesita de la existencia de unas unidades previas donde se eliminase tanto el agua como el dióxido de carbono que pudiera estar presente en el aire tomado del ambiente, ya que estos dos compuestos resultaban ser agentes degradantes para la sal empleada.

El proceso se basa en la capacidad de absorber oxígeno, mediante reacción química, en unas ciertas condiciones y de desorber en otras diferentes. Este proceso necesita, por tanto, dos recipientes diferentes. En uno de ellos se realiza la absorción del oxígeno presente en la corriente de aire hasta que la sal contenida en el mismo se satura. En ese momento, se cambia el circuito hacia otro recipiente diferente donde se vuelve a repetir la absorción. Mientras en este segundo recipiente se absorbe oxígeno, el primer recipiente libera el que ha tomado hasta el momento de su saturación. Para el proceso de regeneración, se necesita cierta cantidad de nitrógeno seco, el cual es obtenido del propio proceso, y la adición de calor.

El oxígeno obtenido de esta forma se encuentra a alta temperatura, lo cual es aprovechado en un intercambiador de calor para calentar el aire de entrada al proceso y minimizar, de esta manera, las necesidades energéticas del mismo.

La pureza del oxígeno obtenido con este método, en la planta piloto construida por la compañía, alcanzaba el 99,9%. Pese a la muy buena pureza alcanzada, los problemas relacionados con fenómenos de corrosión debidos, por una parte, a la presencia de sal fundida y, por otra, a la presencia de oxígeno casi puro, crearon problemas económicos que resultaron determinantes.

3.4.1.3. Membranas poliméricas

La tecnología basada en membranas poliméricas (Smith & Klosek, 2001) se encuentra en una etapa de semi-madurez, por lo cual es esperable el desarrollo de posibles mejoras, si bien es cierto que las características de este método, en el momento actual, resultan ser muy inferiores a las del resto de métodos mostrados.

En lo que respecta a la escala de tiempos necesaria para la obtención de la máxima pureza, este método tardaría en torno a minutos, siendo ésta, quizás, su única y principal ventaja si las purezas alcanzadas en el oxígeno obtenido no son mejoradas.

Este método tiene su principal desventaja en lo que respecta a la pureza del oxígeno obtenido, siendo de alrededor del 40% el máximo valor alcanzable. Como se puede observar, este valor resulta estar muy por debajo del resto de métodos, pudiéndose descartar el uso de membranas para la captura de oxígeno si este valor no es mejorado de manera significativa en desarrollos futuros. También ha de ser tenido en cuenta que la cantidad de mejoras que este sistema puede tener puede ser importante, por ser más nuevo que los sistemas de adsorción o criogénicos.

Con respecto a la posibilidad de obtener otro tipo de productos intermedios, este método tampoco daría esta opción.

El principio de funcionamiento de las membranas, utilizadas como filtros, se basa en la diferencia entre la capacidad de difusión a través de las mismas del gas objetivo (oxígeno en este caso) y del

resto de componentes del aire (mayoritariamente nitrógeno). Este tipo de filtros, por tanto, no posee agujeros que hagan la selección del gas objetivo en función de su tamaño molecular.

Como principal característica de las membranas está su permeabilidad, que marca la capacidad de paso de flujo a través de la misma y, por tanto, el área de membrana necesaria. Por otra parte, otra propiedad de especial importancia es la selectividad, que es definida como la relación entre las permeabilidades de los distintos gases a separar.

Una de las posibilidades para mejorar la pureza del oxígeno obtenido sería el uso de membranas con agentes facilitadores del transporte, también llamadas membranas activas. Este tipo de membranas incorporan compuestos capaces de reaccionar con el oxígeno, lo cual permite aumentar la permeabilidad y la selectividad hacia el oxígeno.

Una de las principales ventajas de este tipo de sistemas es su simplicidad. Adicionalmente, son capaces de funcionar a presiones similares a la atmosférica, requiriendo poca diferencia de presiones para poder hacer el filtrado.

Como principal problema está el hecho de que tanto el CO₂ como el agua son típicamente más permeables que el propio oxígeno en la mayoría de los materiales, por lo que aparecerían en la corriente de oxígeno objetivo.

3.4.1.4. Membranas de transporte iónico ITM

La tecnología de las membranas de transporte iónico ITM (Smith & Klosek, 2001), (Dyer, Richards, Russek, & Taylor, 2000) es la más nueva de todas las estudiadas. Esto, por una parte, genera grandes incertidumbres hacia la misma, pero también crea grandes expectativas de mejora, lo cual la deja como mejor candidata para superar las actuaciones y características de las tecnologías criogénicas.

En lo que se refiere al límite de pureza de oxígeno máxima obtenible con esta tecnología, estaría por encima del 99%, siendo ésta una de sus principales ventajas.

En lo que respecta al orden de magnitud de tiempo necesario para obtener dicha máxima pureza, partiendo de una parada total de operación, se estaría hablando de horas. Por su parte, en los casos de adsorción y del uso de membranas, el tiempo requerido era de minutos.

En lo que se refiere a su capacidad para obtener productos intermedios, esta tecnología tampoco permite esta posibilidad.

Este tipo de membranas están formadas por materiales inorgánicos, típicamente formados por óxidos cerámicos. Adicionalmente, para lograr llevar a cabo el proceso, es necesario que la corriente de aire de entrada esté a alta temperatura, por encima de unos 550 °C. Las moléculas de oxígeno contenidas en el aire entrante, al alcanzar la superficie de la membrana, se convierten en iones de oxígeno. Estos iones de oxígeno son transportados a través de la membrana mediante dos posibles

métodos: mediante la aplicación de un campo eléctrico o mediante la diferencia de presiones entre las dos caras de la membrana.

Para procesos en los que sea necesario producir una alta cantidad de oxígeno, tal y como es el caso de los procesos de producción energética, el método de transporte más adecuado es el de diferencia de presiones parciales entre ambos lados de la membrana. En este caso, las membranas se llamarán membranas de conducción mixta, ya que a través de las mismas se hacen pasar a la vez iones de oxígeno y electrones. Con este método se pueden conseguir grandes flujos de oxígeno a la salida. Una vez los iones de oxígeno han atravesado toda la membrana, se vuelven a asociar para formar oxígeno molecular.

Para minimizar el aporte energético necesario para llevar a cabo el proceso, el aire a la entrada será pasado previamente por un intercambiador de calor, donde el oxígeno puro que abandona el proceso cederá su calor a la corriente de entrada. Pese a lo anterior, será necesario el paso a través de una estación de calentamiento adicional.

3.4.2. Procesos criogénicos

Los procesos criogénicos (Smith & Klosek, 2001) constituyen, a día de hoy, la tecnología más madura de entre todas las mencionadas para la producción de oxígeno. Esto hace que sean métodos fiables y contrastados, aunque limita la capacidad de alcanzar posibles mejoras. Adicionalmente, resultan ser aptos para la producción de altas cantidades de oxígeno, altas cantidades que resultan necesarias para procesos de producción energética, especialmente para aquellos de oxicomustión.

El límite de pureza máximo que se puede obtener con ellos resulta ser superior al 99%, obteniendo, de esta manera, una muy buena calidad de oxígeno. Adicionalmente, este método, a diferencia de los demás, sí permite la obtención de productos intermedios que puedan ser dedicados a otras actividades, como pueden ser nitrógeno, argón y otros gases nobles. La obtención de estos productos adicionales únicamente supone ligeros incrementos de coste sobre el inicial de la planta, lo cual constituye una ventaja añadida. Adicionalmente, también permite la obtención de productos en estado líquido, lo cual permite su almacenamiento.

Si estos procesos son comparados con los de adsorción o los del uso de membranas, habría que destacar que la escala de tiempos necesaria para la obtención de la máxima pureza obtenible es de horas frente a minutos de los dos métodos anteriores.

De manera general, estos métodos estarán compuestos por una primera etapa donde el aire ambiente se comprime y vuelve a ser enfriado para eliminar el incremento de temperatura que se haya producido en esta compresión. Como siguiente etapa, será necesario realizar un pre-tratamiento del mismo para eliminar impurezas, tales como pueden ser agua o CO₂. El aire estará ya en condiciones de poder ser enfriado hasta temperaturas criogénicas. Una vez alcanzadas estas temperaturas, la corriente estará preparada para entrar en las etapas de destilación, donde el aire

será separado en las diferentes partes que sean de utilidad (para procesos de producción energética únicamente sería necesario el oxígeno). Estos productos, a temperaturas criogénicas, suelen ser utilizados, en una primera fase, en un intercambiador de calor donde el aire de entrada será enfriado con ellos, minimizando de esta manera las necesidades de enfriamiento del proceso total. Adicionalmente, puede llevarse a cabo una compresión de estos productos para adecuarlos a las diferentes necesidades (por ejemplo a la presión a la que se encuentre la cámara de combustión del ciclo de potencia).

3.5. Comparación de las eficiencias de los distintos métodos de captura de CO₂

A continuación, se va a mostrar una comparación de las eficiencias de distintos métodos de captura de CO₂ (Kvamsdal, Jordal, & Bolland, 2007).

La eficiencia de los distintos métodos anteriormente mostrados se define de la siguiente manera:

$$\eta_{cycle} = \frac{(\sum \dot{W}_{turb.} - \sum \dot{W}_{comp.}) * \eta_{t \rightarrow e} + \dot{W}_{celd.comb.} - \dot{W}_{DC/AC} - \sum \dot{W}_{aux.}}{\dot{m}_F * LHV}$$

El primer término del numerador corresponde a la diferencia de las potencias obtenidas en las distintas turbinas, entre las cuales se encuentran también las turbinas de vapor, y las potencias utilizadas en las compresiones existentes en el ciclo. Este término ha sido multiplicado por un coeficiente de eficiencia para tener en cuenta las posibles pérdidas que se producen desde las turbinas hasta la red eléctrica. El segundo término corresponde a la potencia correspondiente a las celdas de combustible, si las hubiere. A continuación, se resta la potencia consumida en el cambio de electricidad continua a electricidad alterna (en el caso de las celdas de combustible la electricidad producida lo es en forma continua y no en alterna). Finalmente, son restadas las potencias consumidas en sistemas auxiliares de los ciclos, tal y como pueden ser bombas, compresores auxiliares o ventiladores.

En el denominador se encuentra el producto del combustible inyectado (gasto másico de combustible inyectado), gas natural en el caso mostrado, multiplicado por su poder calorífico inferior (el agua resultante de la combustión se encontrará en estado gaseoso y no líquido). Este término corresponde a la energía total introducida en el ciclo mediante la inyección de combustible.

La eficiencia de los distintos métodos mostrados con anterioridad, tal cual ha sido definida previamente, es la siguiente:

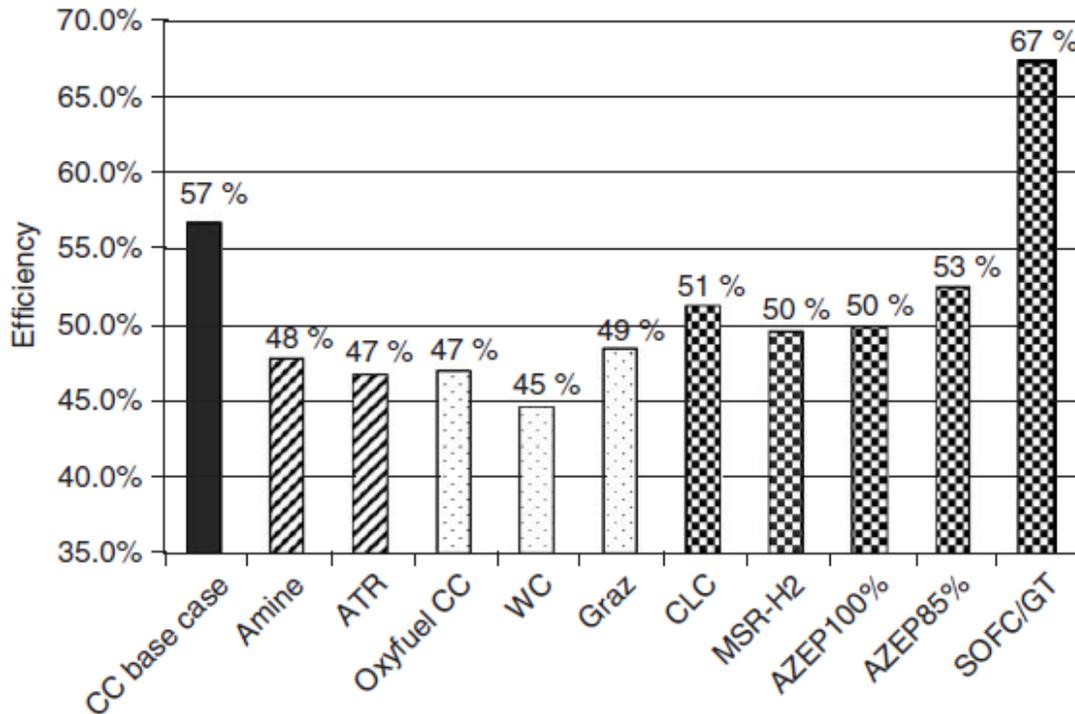


Figura 36 Eficiencia de los distintos tipos de ciclo con oxidcombustión. Fuente: (Kvamsdal, Jordal, & Bolland, 2007). Reprinted from Kvamsdal, Hanne M., Kristin Jordal, and Olav Bolland. "A quantitative comparison of gas turbine cycles with CO₂ capture." *Energy* 32.1 (2007): 10-24. Copyright 2007, with permission from Elsevier.

En la figura anterior, CC base case representa el ciclo combinado sin captura de CO₂ que es tomado como referencia de calidad para el resto de ciclos. Amine representa un ciclo combinado convencional (sin oxidcombustión) en el cual la captura de CO₂ se realiza tras el ciclo mediante el uso de aminas (métodos de captura postcombustión). ATR, *Auto Thermal Reforming*, representa un ciclo combinado convencional (sin oxidcombustión) en el cual la captura del carbono se ha realizado previamente a la combustión (método de captura precombustión en el cual el CO₂ que se obtendría es separado mediante absorción, como paso previo a la combustión). *Oxyfuel CC* representa el ciclo combinado con oxidcombustión. WC representa el ciclo de agua. Graz representa el ciclo de Graz. CLC, *chemical looping combustion*, representa una turbina de gas en la cual la combustión se ha realizado en bucle químico en lugar de hacerse directamente con oxígeno. MSR-H₂ representa un método de precombustión en el cual el combustible es hidrógeno, proveniente de la separación de los compuestos de gas de síntesis, resultado de una gasificación, mediante una membrana selectiva hacia el mismo (la diferencia con respecto al ATR reside en que en el ATR el hidrógeno es separado mediante absorción). AZEP100%, *Advanced Zero Emissions Power Plant*, representa el ciclo AZEP en el cual se captura el 100% del CO₂ producido (es decir, no existe un post-combustor en el cual se realice una combustión secundaria con la cual elevar la temperatura máxima del ciclo; el propósito de elevar dicha temperatura máxima de ciclo es el de incrementar la eficiencia del mismo, a cambio de tener, en caso de hacerlo, emisiones de CO₂ a la atmósfera). AZEP85% representa un ciclo AZEP en el cual únicamente será capturado 85% del CO₂ generado (es decir, con postcombustión para elevar la temperatura máxima del ciclo). SOFC/GT, *solid oxide fuel cell integrated with a gas turbine*,

representa una turbina de gas en la cual la cámara de combustión ha sido sustituida por una celda de combustible. Hay que señalar que, en este caso, los gases de salida de la turbina de gas son utilizados para precalentar los gases de salida del compresor de la misma antes de entrar en la cámara de combustión, en lugar de proceder a ceder su energía a un generador de vapor para formar un ciclo combinado.

Los autores de la fuente anteriormente mencionada reconocen que los valores mostrados para todos los ciclos en los cuales se realiza la captura de CO₂, tanto de forma total como parcial, son valores optimistas. Para los casos CLC, MSR-H₂, AZEP100%, AZEP85% y SOFC/GT estiman que los valores reales de eficiencia estarían comprendidos entre un 0 a un -2%. Para los casos de ciclo combinado con oxidación, WC y ciclo de Graz, estiman que el valor real de la eficiencia de los mismos estaría comprendido entre -1.5 y un +1.5%. Para los casos de eliminación de CO₂ mediante aminas y el ATR, estiman que la eficiencia real estaría entre un -1% y un +1%.

Como se puede observar, en todos los casos, salvo en aquel en el que la combustión se realizó mediante una celda de combustible SOFC/GT, las eficiencias se encuentran bastante por debajo del caso base de ciclo combinado sin captura de CO₂, que se estimó en un 57%. Los casos de eliminación postcombustión mediante aminas, ATR y ciclo combinado con oxidación presentan valores similares de eficiencia entre ellos, con valores cercanos al 47%. Por su parte, el ciclo de agua presenta la peor eficiencia de todos los casos considerados, con un valor alrededor del 45%. Por su parte, el ciclo de Graz presenta una eficiencia mejor que todos los casos anteriores, estando ésta alrededor del 49 %.

Para el caso de precombustión en el que se separó el hidrógeno mediante el uso de membranas, MSR-H₂, la eficiencia se estimó en un 50%, mejorando la eficiencia de los casos de precombustión en el cual se capturaba el CO₂ mediante absorción (ATR), calculada en torno a un 47%.

Como se puede deducir de los casos que van a ser mostrados a continuación, gran parte de la pérdida de eficiencia del ciclo se debe a la combustión. Como se mostrará a continuación, en los casos en los que se sustituyó la combustión por otras formas más novedosas de adición de calor al ciclo, la eficiencia del conjunto puede mejorar considerablemente.

En el caso de combustión en bucle químico, la eficiencia se estimó cercana a un 51%. En el caso del ciclo AZEP sin postcombustión (AZEP100%), la eficiencia se estimó en torno a un 50%. En el caso del ciclo AZEP en el cual se realiza una post combustión para subir la temperatura máxima del ciclo (AZEP85%), esta eficiencia sube a un 53%, aunque en esta ocasión se estaría emitiendo un 15% de emisiones de CO₂.

Por su parte, en el caso en el que se tomó una turbina de gas y se sustituyó la cámara de combustión por una celda de combustible, SOFC+GT, se encontraron los mejores valores de eficiencia de todos los casos estudiados. El valor de eficiencia estimado para este caso está en torno a un 67%, mostrándose claramente, de esta forma, la pérdida de eficiencia que se produce debido a la combustión convencional.

3.6. Utilización de los gases de efecto invernadero capturados

Una vez los gases objetivo, principalmente CO₂, han sido separados y capturados, es necesario buscarles una salida que evite su emisión a la atmósfera. Dos grandes familias de soluciones se proponen, a día de hoy, para este propósito.

- 1) Almacenamiento de los gases captados (Lackner, 2003). Debido al gran tamaño requerido para guardar los gases de efecto invernadero generados en la producción energética, los almacenes geológicos serían los más apropiados para este propósito (Bachu, 2000) (Zevenhoven, Fagerlund, & Songok, 2011).
- 2) Como segunda opción, que puede ser complementaria al método anterior, está la reutilización de los gases capturados para la producción de productos químicos que sean valiosos (Leimkühler, 2010) (Aresta, 2010). Para llevar a cabo este propósito, será necesario del uso de catalizadores o de procesos biológicos, adicionalmente al uso de, en muchos casos, energías renovables. Se puede considerar que, debido al uso de estas energías renovables, con este método se consigue el almacenamiento en forma de productos químicos de la energía contenida en las fuentes renovables utilizadas. Como ejemplos de productos químicos que pueden ser obtenidos de esta forma se encuentran los siguientes:
 - Metanol (Roh, Nguyen, Suriyapraphadilok, Lee, & Gani, 2015) (Martín & Grossmann, Towards zero CO₂ emissions in the production of methanol from switchgrass. CO₂ to methanol, 2016)
 - Biodiesel y otros substitutos del diesel, utilizando adicionalmente microalgas (Rizwan, Lee, & Gani, 2015) (Martín & Grossmann, Simultaneous optimization and heat integration for the coproduction of diesel substitutes: Biodiesel (FAME and FAEE) and glycerol ethers from algae oil, 2014)
 - Metano (Martín & Davis, Integration of wind, solar and biomass over a year for the constant production of CH₄ from CO₂ and water, 2016) (Martín & Davis, Optimal year-round operation for methane production from CO₂ and water using wind energy, 2014)
 - Dimetil-éter (DME) (Martín, Optimal year-round production of DME from CO₂ and water using renewable energy, 2016)
 - Gas de síntesis (Guerra, Gomes, Puna, & Rodrigues, 2015)

4. Metodología

4.1. Metodología general

La metodología a seleccionar deberá adecuarse a los objetivos de la tesis. Como dentro de estos objetivos está el estudio detallado de procesos llevados a cabo en un medio fluido, la metodología a aplicar deberá ser capaz de estudiar en detalle tanto el movimiento como los diferentes procesos aplicados al mismo.

Los diferentes métodos con los cuales se lograría realizar los objetivos pueden ser divididos en dos grandes grupos:

- 1) Métodos experimentales.
- 2) Métodos computacionales.

Los métodos experimentales darían, sin lugar a dudas, la mejor aproximación a los objetivos deseados. Sin embargo, el enorme coste que conllevaría el llevar a cabo estudios de este tipo, llevó a que fueran descartados de inicio.

Los métodos computacionales basados en la dinámica de fluidos computacional, CFD (*Computational Fluid Dynamics*), darían la siguiente mejor aproximación a la realidad física existente en los objetivos de estudio.

Estos métodos, aunque costosos desde un punto de vista computacional, sí resultan accesibles desde un punto de vista económico. Así pues, estos métodos combinan, por una parte, el entendimiento preciso y detallado de los procesos existentes en la región de estudio, así como la accesibilidad económica requerida para su puesta en marcha.

La metodología que ha sido seleccionada para esta tesis ha sido, por tanto, el uso de métodos computacionales CFD.

La explicación detallada de las variantes utilizadas de los mismos será explicada más adelante.

4.2. Metodología aplicada al estudio de la turbina de baja presión

En lo que a la metodología respecta para esta parte de la tesis (González Álvarez & Gonzalo de Grado, 2016) (un esquema de la misma se muestra la siguiente figura), el método empleado es un proceso iterativo entre un código *throughflow* (Damle, Dang, & Reddy, 1997) (Hirsch & Denton, 1981) y un código CFD (Denton & Dawes, 1999) (Ferziger & Peric, 2002).

Para llevar a cabo este proceso, será necesario el uso de la geometría detallada de la turbina, proporcionada en este caso por el fabricante.

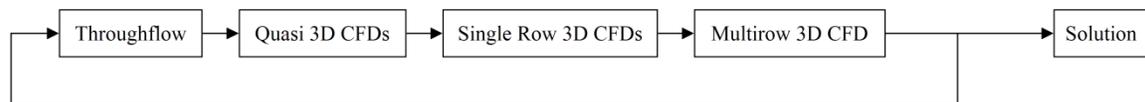


Figura 37 Esquema de la metodología utilizada

Para todos los estudios llevados a cabo en la parte de la turbina de baja presión 'LPT', se utilizó el sistema de software de diseño y análisis aerodinámico de ITP (Industria de Turbopropulsores). Este sistema de software ha sido utilizado desde 1999 para el diseño y análisis de las turbinas de baja presión de los motores y turbinas de gas de Rolls-Royce. También ha sido ampliamente validado a través de su uso desde 1999 en diferentes OEMs (*Overall Engine Manufacturers*), tanto para aplicaciones de aviación como para aplicaciones industriales. Este sistema de software también ha sido utilizado en las siguientes referencias (Marn, Göttlich, Cadrecha, & Pirker, 2009) (De La Calzada & Alonso, Numerical investigation of heat transfer in turbine cascades with separated flows, 2003) (De La Calzada, Valdés, & Burgos, Heat transfer in separated flows on the pressure side of turbine blades, 2011).

Para poder realizar las diferentes simulaciones, es necesario conocer las condiciones de contorno a la entrada y a la salida del dominio fluido, para de esta forma poder utilizar el código CFD, teniendo en cuenta que nuestro caso es subsónico. Los valores y distribuciones de las condiciones a la entrada son conocidos y fueron dados por el fabricante (siendo en este caso las condiciones a usar la temperatura total, la presión total y dos ángulos para posicionar el fluido).

Por su parte, el valor y distribución de la condición a la salida (que para el caso que nos concierne es la presión estática) son desconocidos y tienen que ser calculados. Para realizar esto, se pueden utilizar dos procedimientos diferentes:

1. Siempre y cuando el flujo másico a la entrada sea conocido (el flujo másico tiene una repercusión directa en la potencia obtenida), el código CFD puede ser lanzado de manera iterativa, proponiendo diferentes valores de presión estática a la salida y comparando el gasto másico obtenido a la entrada con el valor conocido del mismo. La presión estática a la salida será cambiada de manera iterativa hasta que el gasto másico obtenido sea igual al

conocido. Este procedimiento no es típicamente utilizado en la industria de turbo maquinaria debido a problemas de convergencia y al alto coste computacional, entre otros motivos.

2. La presión estática a la salida también puede ser calculada utilizando un código *throughflow* iterativamente con un código CFD, siendo éste el procedimiento el utilizado típicamente por la industria de turbomaquinaria.

El objetivo del código *throughflow* es calcular el campo fluido promediado circunferencialmente que satisfaga cierto número de condiciones. Este tipo de códigos resuelven la formulación de Wu (Wu, 1951) para el flujo en turbo maquinaria. Esta formulación plantea las ecuaciones del flujo en modo estacionario, no viscoso y en un sistema de referencia relativo. Para llevar a cabo la solución de estas ecuaciones, el código necesita algunos datos que son tomados del CFD, sin necesitar la presión estática en la salida. La presión estática en la salida se convierte, en este caso, en parte de la solución y no en parte de las condiciones de contorno.

Los datos tomados del CFD y utilizados en el *throughflow* corregirán, de igual forma, las limitaciones causadas por el uso de la formulación simplificada de Wu. Los principales datos que serán necesarios son las distribuciones de eficiencia en los bordes de salida de los álabes, la evolución detallada de los ángulos del flujo alrededor de los álabes, así como los ángulos del flujo en el borde de salida de las diferentes filas de álabes.

Una vez la solución ha sido obtenida mediante el *throughflow*, empieza el proceso con el CFD 3D. Como solución inicial para utilizar en el CFD, se emplea la solución del *throughflow*. Se emplean asimismo las condiciones a la salida de cada fila dadas por el *throughflow*, permitiendo de esta manera realizar CFDs independientes para cada fila.

Una vez se ha obtenido la solución de estos CFDs 3D aislados, sus resultados son utilizados como solución inicial para un CFD 3D multi-fila (*multirow*) completo. La solución de este CFD multi-fila será comparada con el *throughflow* previo utilizado como punto de partida. Si ambas soluciones no son suficientemente aproximadas, el *throughflow* será realimentado con la solución del CFD, iniciando un proceso iterativo hasta que ambas soluciones sean consistentes.

Como paso previo a la utilización del CFD 3D, otro CFD adicional (cuasi tridimensional en este caso) será utilizado en cada iteración, para predecir qué partes tendrán flujo turbulento y qué partes tendrán flujo laminar. Para aquellas partes que tengan flujo turbulento, se utilizará un modelo de turbulencia de longitud de mezcla, *mixing-length model*, (Pope S. B., 2000) en los CFDs 3D.

Adicionalmente, la utilización de los códigos *throughflow* permite introducir el efecto de la refrigeración tipo *film-coolings* en los cálculos. Este efecto será tenido en cuenta en los CFDs mediante los valores y distribuciones de la presión estática en la salida. Aunque los CFD pueden modelizar el efecto de los *film-coolings* en detalle, debido al tamaño del análisis que va a ser realizado, este procedimiento es necesario para ser capaces de desarrollar los análisis en un periodo de tiempo razonable. Esta es la razón por la que sólo el flujo principal, sin los flujos de refrigeración, será estudiado en los CFDs. Esta metodología puede crear pequeñas diferencias en la cantidad de

gasto másico entre la entrada y la salida de la turbina, cuando son comparadas las soluciones del CFD y del *throughflow*, pero no en el resto de magnitudes calculadas para la turbina.

Para todos los casos estudiados, los flujos de refrigeración fueron tomados constantes e iguales (en porcentaje másico con respecto al gasto másico a la entrada) a aquellos del caso de funcionamiento nominal, con el fluido convencional de trabajo y 100% de potencia.

La magnitud que será considerada como variable para ajustar los CFD y los *throughflow* será el gasto másico en la entrada, siendo la potencia el objetivo, conocida para el caso de funcionamiento nominal. Como ya se ha explicado, este gasto másico es traducido en una distribución de presión estática la salida utilizando el *throughflow*, distribución que es posteriormente usada en los CFD.

Las mallas utilizadas en los CFD serán de tipo no-estructurado (Katz & Sankaran, 2011). Estas mallas serán adaptadas para ser capaces de capturar los diferentes fenómenos existentes en las diferentes partes de la turbina, especialmente en las capas límite existentes alrededor de los álabes, realizando esta tarea de acuerdo con los criterios de ITP para ello. Como resultado, cada fila tiene un promedio de 1,6 millones de nodos, dependiendo de la geometría de la fila y de la longitud del dominio fluido (*flow-path*).

El CFD de ITP utilizado, denominado MU²S²T, resuelve las ecuaciones RANS (*Reynolds Averaged Navier Stokes*) escritas en forma conservativa en un sistema de referencia absoluto, utilizando para este propósito un esquema basado en (Jameson, Turkel, & Schmidt, 1981). Los términos viscosos serán calculados mediante la matriz de Hess y los términos convectivos serán discretizados utilizando un esquema '*cell vertex*' (Swanson & Radespiel, 1991).

La integración temporal es llevada a cabo utilizando un esquema Runge-Kutta explícito de orden cinco.

Los términos de disipación viscosa y artificial son evaluados en la primera, tercera y quinta etapas.

4.3. Metodología aplicada al estudio de la combustión

En lo que a la metodología respecta (González Álvarez & Gonzalo de Grado, In Press), el código CFD utilizado para la realización de esta parte de la tesis fue Ansys Fluent, versión 17. Este código, aunque ampliamente conocido por su gran calidad, tiene un uso genérico para estudios de mecánica de fluidos computacional, por lo que resulta necesario hacer una validación de los métodos empleados mediante su contraste con datos experimentales, obtenidos de referencias externas que hayan sido publicadas. Debido a las posibles diferencias existentes entre el caso de validación y los casos objetivo de estudio de la tesis, será también necesario adecuar la elección de la metodología que se vaya a emplear, de tal forma que dichas diferencias no constituyan ningún problema a la hora de asegurar la fiabilidad de los métodos empleados para el caso de las simulaciones objetivo.

Para el estudio del movimiento fluido sin tener en cuenta mezcla o reacciones se requiere del uso del sistema de ecuaciones de Navier-Stokes (Warnatz, Maas, & Dibble, 2006). Este sistema se compone de la ecuación de conservación de la masa total y de las ecuaciones de conservación de la cantidad de movimiento (tres ecuaciones en caso de que el problema sea tridimensional). El uso de la ecuación de conservación de la energía sería únicamente necesario si se considerasen fenómenos de transporte de calor. Adicionalmente, sería necesario el uso de la ecuación de estado del gas.

En los casos objetivos de la tesis, al tener que estudiar mezcla y reacciones, será necesaria la utilización de una formulación más general del problema. A su vez, también será necesaria la utilización de la ecuación de conservación de la energía. Por su parte, también será necesario el considerar la radiación.

La formulación más general aplicable para los objetivos marcados es la siguiente:

- En lugar de utilizar únicamente una ecuación para la conservación de la masa total, se utilizará una ecuación de conservación para cada una de las diferentes especies contenidas en el mecanismo de reacción considerado. Para la realización de esta tesis se empleará el mecanismo de reacción detallado GRI-mech 3.0 (Smith, y otros, s.f.). Dicho mecanismo contiene 53 especies.
- Ecuaciones de conservación de la cantidad de movimiento
- Ecuación de conservación de la energía
- Radiación

La utilización de una ecuación para cada una de las especies contenidas en el mecanismo de reacción podría haber sido evitada mediante el uso de otras formulaciones menos costosas, en términos computacionales, provenientes de la formulación general explicada anteriormente. Asimismo, se explicará por qué estas formulaciones no han sido utilizadas.

Teniendo en cuenta el hecho de que el objetivo es estudiar una llama premezclada de metano-oxígeno, se podrían haber utilizado las siguientes alternativas derivadas de la formulación general:

- Modelo '*C-equation*': este modelo (Peters, 2000) utiliza una variable escalar del progreso de la reacción, típicamente llamada '*c*', cuya ecuación de transporte describe la evolución del progreso de la reacción, variando sus valores desde '0' (en la zona de inquemados) hasta '1' en la zona de productos. Esta formulación requiere de modelos para el cálculo de la velocidad se llama turbulenta (involucrada en el término fuente de la variable de progreso de reacción en su ecuación de transporte). Estos modelos pueden ser, por ejemplo, el modelo de Zimont (Zimont, Gas Premixed Combustion at High Turbulence. Turbulent Flame Closure Model Combustion, 2000) (Zimont & Lipatnikov, A Numerical Model of Premixed Turbulent Combustion of Gases, 1995) o el modelo de Peters (Peters, 2000) (Ewald, 2006).
- Modelo '*G-equation*': este modelo (Peters, 2000), también conocido a veces como '*Level Set Approach*', también requiere de un modelo para el cálculo de la velocidad de llama turbulenta. La principal diferencia entre el modelo '*C-equation*' y el '*G-equation*' reside en el hecho de que el primero utiliza una variable de progreso '*c*' (que puede ser definida como una temperatura normalizada o una fracción másica de productos normalizada), mientras que en este caso se utiliza un escalar no reactivo usualmente llamado '*G*'.

Tanto el modelo de Zimont como el de Peters requieren del conocimiento de la velocidad de llama laminar de la mezcla estudiada (Oh & Noh, Laminar burning velocity of oxy-methane flames in atmospheric condition, 2012) (metano-oxígeno en el caso objetivo de estudio). En el momento de la realización de esta tesis, estos datos experimentales no estaban disponibles para las presiones a las que se realizó el estudio.

- Modelos '*Extended Coherent Flamelet Models*': estos modelos resuelven una ecuación adicional a aquellas resueltas en el caso del modelo '*C-equation*'. Con esta ecuación adicional, estos modelos son capaces de modelar más precisamente el término fuente de la variable de progreso de reacción en su ecuación de transporte. Esta nueva ecuación resuelve el transporte de la superficie neta de llama por unidad de volumen, también conocida como densidad de área de llama ' Σ ' (Candel & Poinso, 1990). Estos modelos asumen que el espesor de llama laminar es más pequeño que la escala de Kolmogorov. También asumen que el efecto de la turbulencia es arrugar el frente de llama laminar, sin distorsionar su perfil interno de llama laminar. Este régimen de combustión, también conocido como régimen '*Flamelet Regime*' en el diagrama de Borghi (Borghi, 1984), tiene un número de Damköhler mayor que '1' y un número de Karlovitz menor que '1'.

Estos modelos no han sido utilizados para esta tesis, debido al hecho de que la ecuación adicional requerida para la modelización de la densidad de área de llama ' Σ ' también requiere del uso de modelos de cierre para otros nuevos términos fuente, contenidos en dicha ecuación de transporte. Estos términos fuente pueden ser modelizados utilizando, por ejemplo, el modelo de Veynante (Veynante & Vervisch, 2002), el modelo de Meneveau (Colin, Angelberger, & Benkenida, 2003), el modelo de Poinso (Colin, Angelberger, & Benkenida, 2003), o el modelo de Teraji (Teraji, Tsuda, Noda, Kubo, & Itoh, 2005). El uso de diferentes modelos de cierre puede modificar en gran medida la solución obtenida para la misma llama (Prasad & Gore, 1999), incluso sin que haya cambios en el oxidante utilizado.

Esta es la principal razón por la que se ha preferido no utilizar este tipo de modelos hasta que su validez o precisión hayan sido demostradas para otros oxidantes diferentes del aire.

Otra posible alternativa podría haber sido el uso de modelos de transporte basados en funciones de densidad de probabilidad, 'PDF' (*Probability Density Function*), basados en los estudios de Pope (Pope S. B., PDF methods for turbulent reactive flows, 1985). Estos modelos no fueron tenidos en cuenta debido a que son todavía más costosos, en términos computacionales, que la metodología utilizada.

Junto con la ecuación de estado de gas ideal para mezclas, otras diferencias con las ecuaciones convencionales de Navier-Stokes también han de ser tenidas en cuenta:

Las ecuaciones de conservación de masa de las diferentes especies tienen un nuevo término que tiene en cuenta la producción/consumo de las diferentes especies contenidas en el dominio fluido. También es necesario tener en cuenta la difusión de la especie considerada en cada ecuación. Estas ecuaciones de conservación se muestran en la ecuación (1) (Warnatz, Maas, & Dibble, 2006):

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i \vec{V}) + \text{div} \vec{j}_i = M_i \omega_i \quad (1)$$

$M_i \omega_i$ representa la producción/consumo de la especie 'i'. M_i representa la masa molar de la especie considerada, y ω_i representa su tasa molar de formación.

\vec{j}_i denota los flujos de difusión.

Debido a que las simulaciones realizadas en este caso no contienen fase dispersa (esta fase dispersa hubiera estado presente en el caso de haber considerado, por ejemplo, un reactor de lecho fluido), su término ha sido omitido en la ecuación anterior. Este término habría considerado las tasas de creación de la especie 'i' debidas a la interacción con la fase dispersa.

Estas ecuaciones de conservación de masa están escritas en Fluent en función de las fracciones másicas locales de cada especie, Y_i . Si se tiene en cuenta que la suma de las fracciones másicas locales de todas las especies ha de ser igual a '1', si el problema contiene 'N' especies, serán necesarias 'N-1' ecuaciones de conservación. La fracción local másica de la especie n-ésima será igual a '1' menos la suma de las fracciones másicas locales del resto de especies.

Si se tiene en cuenta el hecho de que el mecanismo de reacción Grimech 3.0 (Smith, y otros, s.f.) contiene 53 especies en 325 reacciones, 52 ecuaciones de conservación de especies serán necesarias para realizar las simulaciones.

Las interacciones entre las reacciones contenidas en el mecanismo de reacción y la turbulencia (contenido todo ello en el término $M_i \omega_i$) fueron simuladas utilizando el modelo Eddy Dissipation

Concept Model (EDC) basado en el trabajo realizado por Magnussen et alia (Magnussen, On the Structure of Turbulence and a Generalized Eddy Dissipation Concept for Chemical Reaction in Turbulent Flow, 1981) (Magnussen & Hjertager, On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion, 1976), utilizando asimismo la tabulación adaptativa in situ (*in situ adaptive tabulation*, ISAT) basada en el trabajo realizado por Pope (Pope S. B., Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in-situ adaptive tabulation, 1997). Las expresiones de Arrhenius (McAllister, Chen, & Fernandez-Pello, 2011), sin mayores modificaciones, no resultan apropiadas en los casos de estudio pues son, por lo general, poco precisas en el caso de llamas turbulentas.

El modelo de combustión EDC asume que la combustión se produce en pequeñas estructuras turbulentas, llamadas '*fine scales*'. La fracción de longitud de estas '*fine scales*' se modelizan tal cual se muestra en la ecuación (2) (Magnussen & Hjertager, On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion, 1976):

$$\xi^* = C_{\xi} \left(\frac{\nu \varepsilon}{k^2} \right)^{1/4} \quad (2)$$

Donde:

“*” denota valores relativos a las '*fine-scales*'.

$C_{\xi} = 2.1377$ constante de fracción de volumen.

ν = viscosidad cinemática .

La fracción de volumen de las '*fine scales*' se calcula como ξ^{*3} .

Se asume que las especies reaccionan en las '*fine scales*' a lo largo de la escala de tiempos mostrada en la ecuación (3).

$$\tau^* = C_{\tau} \left(\frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Donde:

“*” denota valores relativos a las '*fine-scales*'.

$C_{\tau} = 0.4082$ constante de la escala de tiempos.

La combustión dentro de las '*fine scales*' se realiza en la forma de un reactor a presión constante, gobernado por los ratios de Arrhenius, a lo largo de la escala de tiempos τ^* , y siendo las condiciones iniciales las especies y temperatura existentes en la celda.

El término fuente de especies en la ecuación (1) es modelado tal y como se muestra en la ecuación (4):

$$M_i \omega_i = \frac{\rho(\xi^*)^2}{\tau^*[1 - (\xi^*)^3]} (Y_i^* - Y_i) \quad (4)$$

Siendo Y_i^* la fracción másica de las especies en las 'fine-scale' después de reaccionar durante el tiempo τ^* .

Las ecuaciones de conservación de la cantidad de movimiento no difieren de las contenidas en las ecuaciones convencionales de Navier-Stokes, tal y como se muestra en la ecuación (5).

$$\frac{\partial(\rho\vec{V})}{\partial t} + \text{div}(\rho\vec{V}\vec{V}) = -\text{grad}(P) + \text{div}\left(\frac{\tau}{\tau}\right) + \rho\vec{g} \quad (5)$$

La ecuación de la energía (Warnatz, Maas, & Dibble, 2006) toma ahora de la siguiente forma en términos de la entalpía, tal y como se muestra en la ecuación (6):

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \text{div}(\rho\vec{V}h + \vec{J}_q) + \bar{p} : \text{grad}\vec{V} - \text{div}(p\vec{V}) = q_r \quad (6)$$

El término \vec{J}_q representa la densidad de flujo de calor, ':' representa la contracción de los tensores, que tiene como resultado un escalar, y q_r representa la generación de calor debido a la radiación.

Los flujos de difusión \vec{J}_i en las ecuaciones de conservación de las especies fueron estudiados utilizando la ley de Fick, tal y como se muestra en la ecuación (7). En esta aproximación, el proceso de difusión es dividido en tres partes: la parte de la difusión causada por el gradiente en la concentración de especies (difusión ordinaria), \vec{J}_i^d , la parte de la difusión causada por las diferencias de temperatura \vec{J}_i^T , y la parte de la difusión causada por las diferencias de presión \vec{J}_i^P (Warnatz, Maas, & Dibble, 2006).

$$\vec{J}_i = \vec{J}_i^d + \vec{J}_i^T + \vec{J}_i^P \quad (7)$$

La difusión causada por las diferencias en la presión es típicamente despreciable en procesos de combustión. Utilizando la ley de Fick, Ansys Fluent solamente tiene en cuenta las partes de la difusión causadas por los gradientes en las concentraciones de las especies y la parte causada por las diferencias de temperatura.

Teniendo en cuenta que el mecanismo de reacción contiene 53 especies, la difusión multicomponente será estudiada utilizando una ley de Fick generalizada derivada de las ecuaciones de Maxwell-Stefan (Taylor & Krishna, 1993).

De esta forma, la difusión será estudiada tal y como se muestra en la ecuación (8)

$$\vec{J}_i = - \sum_{j=1}^{N-1} \rho D_{ij} \text{grad}(Y_j) - D_{T,i} \frac{\text{grad}(T)}{T} \quad (8)$$

Donde:

Y_j es la fracción másica de la especie j .

D_{ij} representa la matriz de tamaño $(N-1) \times (N-1)$ de los coeficientes de difusión generalizados de la ley de Fick (Taylor & Krishna, 1993).

$D_{T,i}$ representa el coeficiente de difusión térmico de la especie i -ésima.

Los flujos de calor \vec{J}_q fueron estudiados utilizando la ley de Fourier, mostrada en la ecuación (9), siendo divididos en tres partes diferentes (Warnatz, Maas, & Dibble, 2006) (Hirschfelde, Bird, & Curtiss, 1964). \vec{J}_q^c representa los flujos causados por la conducción de calor, \vec{J}_q^D representa los flujos causados por el efecto Dufour, y \vec{J}_q^d representa los flujos causados por la difusión.

$$\vec{J}_q = \vec{J}_q^c + \vec{J}_q^D + \vec{J}_q^d \quad (9)$$

El efecto Dufour es típicamente despreciable en procesos de combustión, por lo que la expresión anterior se convierte en la ecuación (10):

$$\vec{J}_q = \vec{J}_q^c + \vec{J}_q^d = -\lambda \text{grad}T + \sum h_i \vec{j}_i \quad (10)$$

' λ ' representa la conductividad térmica de la mezcla. Los flujos de difusión \vec{j}_i de la expresión anterior fueron estudiados utilizando la ley de Fick mostrada en la ecuación (8).

El término q_r en la ecuación de la energía representa la generación de calor debida a la radiación. Este término debe ser tenido en cuenta en combustión, si es posible, porque de acuerdo con la ley de Stefan-Boltzmann (Lefebvre & Ballal, 2010), el flujo de calor radiante es igual a $Q_{rad} = \sigma(T_{max}^4 - T_{min}^4)$. ' σ ' representa la constante de Stefan-Boltzmann.

Este término q_r fue calculado en los casos de estudio utilizando el método '*discrete ordinates*', en su variante conservativa, llamada el esquema de los volúmenes finitos ('*finite volumen scheme*') (Chui & Raithby, 1993) (Raithby & Chui, 1990).

Debido a que el principal punto de funcionamiento de la turbomaquinaria es estacionario (Boyce, 2011), así como también lo es el caso test estudiado, todas las simulaciones que se realicen serán simulaciones estacionarias, por lo que los términos que contienen las derivadas temporales serán despreciados.

5. Estudio de una turbina de baja presión en condiciones de ciclo Brayton semicerrado para captura de CO₂

Los resultados de esta parte de la tesis fueron publicados en la siguiente referencia (González Álvarez & Gonzalo de Grado, 2016).

5.1. Enfoque y Justificación

De entre los posibles métodos para la captura de CO₂ en procesos de producción energética (Figueroa, Fout, Plasynski, Mcllvried, & Srivastava, 2008), esta tesis se centra en aquellos denominados de oxidación.

Este tipo de ciclos se fundamenta en el funcionamiento en régimen semi-cerrado de una turbina de gas.

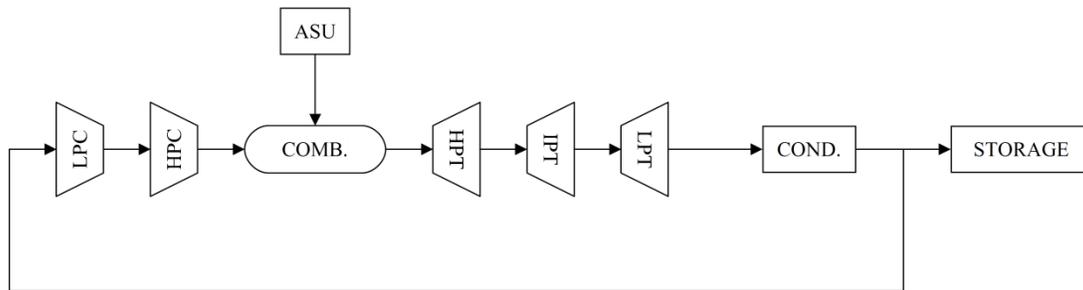


Figura 38 Esquema del ciclo utilizado

En el esquema anterior, 'LPC' representa el compresor de baja presión, 'HPC' representa el compresor de alta presión, 'COMB' representa la cámara de combustión, 'ASU' representa la unidad de separación de oxígeno del aire (*Air Separation Unit*), 'HPT' la turbina de alta presión (dedicada a mover el compresor de alta presión), 'IPT' la turbina de presión intermedia (dedicada a mover el compresor de baja presión 'LPC') y 'LPT' la turbina de baja presión, cuya función será la de mover el generador eléctrico encargado de la producción de electricidad (Boyce, 2011). Por su parte, 'COND' representa el condensador encargado de eliminar el agua existente en fase de vapor a la salida del ciclo de la turbina de gas (este condensador representaría el intercambiador de calor con el ciclo de vapor necesario para la puesta en marcha de un ciclo combinado).

En la actualidad, las turbinas de gas modernas de altas prestaciones existentes en el mercado, y sobre todo aquellas cuya capacidad de producción es elevada (como es el caso de las dedicadas a producción eléctrica en ciclo combinado) están diseñadas de tal manera que la turbina de baja

presión 'LPT' trabaja acoplada a un eje directamente conectado al generador eléctrico, eje independiente de las otras turbinas y compresores.

El hecho de que la 'LPT' se encuentre solidariamente unida al generador eléctrico hace que este elemento tenga una especial importancia a la hora de saber si es posible la utilización de este tipo de ciclos para la producción eléctrica.

Asimismo, será de especial relevancia, para los productores eléctricos y fabricantes de turbo maquinaria, el saber si las turbinas existentes en el mercado en la actualidad son capaces de operar en este nuevo tipo de condiciones.

Aunque en la actualidad existe un gran número de estudios sobre los ciclos de oxcombustión, como pueden ser los llevados a cabo por (Corchero, Timón, & Montañés, 2011), (Ulizar & Pilidis, A semiclosed-cycle gas turbine with carbon dioxide-argon as working fluid, 1997), (Fiaschi, Manfrida, Mathieu, & Tempesti, 2009) o (Amann, Kanniche, & Bouallou, 2009), los mismos se centran en análisis de actuaciones de ciclo.

Este enfoque tiene varias consecuencias principales: por una parte, como resultado del estudio se conocerá el comportamiento global de la máquina que realice el ciclo estudiado. Por contra, también supondrá la asunción de hipótesis importantes, así como el desconocimiento de la fenomenología detallada de los procesos existentes en cada uno de los componentes que forman parte de la máquina.

Por ello, se aplicará un enfoque radicalmente diferente al existente en los trabajos realizados hasta la fecha, estando en nuestro caso orientado a un estudio detallado de parte de los componentes de la máquina funcionando en las nuevas condiciones existentes.

Se utilizarán para ello técnicas de dinámica de fluidos computacional, también conocidas como 'CFD', para el estudio de los fenómenos existentes dentro de las partes estudiar. Este tipo de técnicas constituyen la forma más precisa y detallada de estudio existente, a excepción de las técnicas experimentales. Éstas últimas quedarán descartadas para su utilización, a pesar del gran atractivo que presentan, debido al gran coste de las mismas.

En la parte correspondiente al análisis detallado de partes móviles se analizará la turbina de baja presión 'LPT' por los motivos explicados anteriormente.

Un esquema de la misma se puede ver en la siguiente figura:

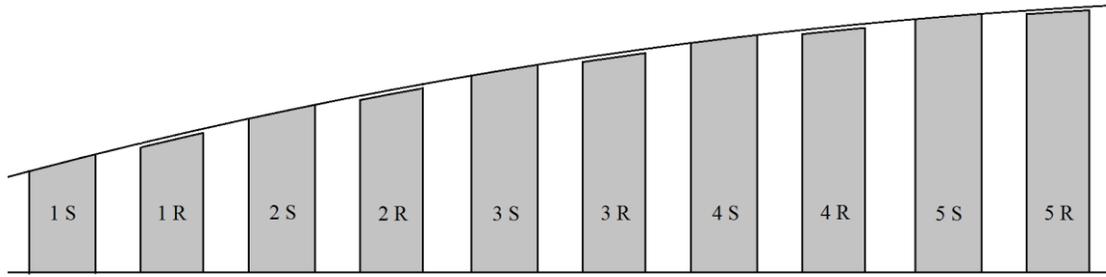


Figura 39 Esquema de la turbina de baja presión a estudiar.

1S representa el estator de la primera etapa, 1R representa el rotor de la primera etapa, 2S representa el estator de la segunda etapa, 2R representa el rotor de la segunda etapa, y así sucesivamente.

5.2. Simulaciones

Tal y como ha sido anteriormente mencionado, el propósito de estos estudios es calcular el campo fluido dentro de la turbina de baja presión LPT y todas las diferentes magnitudes que ello conlleva. Esto puede ser conseguido utilizando métodos computacionales, tal y como es el caso aquí, o realizando medidas directas en experimentos, utilizando máquinas funcionando en estas condiciones. Como ya se comentó, este último método fue descartado debido a su gran coste económico.

El fluido de trabajo dentro de la turbina de baja presión LPT será llamado 'Aire' cuando la turbina de gas completa esté trabajando en condiciones convencionales, mientras que será llamado 'CO₂' cuando se esté realizando el ciclo de oxidación.

A lo largo de todas las simulaciones realizadas, se ha tratado en primer lugar de intentar determinar si la turbina de baja presión puede funcionar dentro de estas nuevas condiciones. En este caso el trasfondo es un ciclo de gas semicerrado con oxidación, cuyo principal propósito es separar el CO₂ generado en la combustión de una planta de producción eléctrica y almacenarlo, evitando de esta manera el pago de costes por la emisión de gases de efecto invernadero.

Una vez haya sido probada la viabilidad de su funcionamiento, el objetivo será el cálculo de un nuevo punto de funcionamiento que pueda ser considerado como equivalente al punto de funcionamiento con el fluido convencional de trabajo, fluido que, como se ha dicho, será denominado 'Aire'. Tan pronto como este punto haya sido obtenido, se llevará a cabo un estudio de funcionamiento fuera de este punto, estudio 'off-design', para los dos fluidos de trabajo (el convencional 'Aire' y el rico en un CO₂, que será denominado 'CO₂'). De esta forma se podrá comparar el funcionamiento fuera de este punto óptimo en ambos casos.

Para todas las simulaciones, y en un intento de evitar ruidos externos provenientes de suposiciones adicionales, las condiciones de contorno a la entrada serán tomadas iguales a aquellas de la turbina trabajando en condiciones usuales, con 100% de potencia y 'Aire' como fluido de trabajo.

Una metodología alternativa podría haber sido el llevar a cabo un estudio 1D de la turbina de gas completa, trabajando en un ciclo semicerrado con oxidación. Después de este estudio, se podría haber hecho una extrapolación de las condiciones de contorno dadas por el fabricante, que son conocidas en valor y en distribución.

La principal desventaja de la metodología propuesta en el párrafo anterior reside en el hecho de que involucra un alto nivel de incertidumbre, causada por el hecho de que ninguno del resto de dispositivos presentes en la turbina de gas (estando entre ellos la fuente del oxígeno utilizada en la combustión, ASU) ha sido estudiado en detalle bajo estas condiciones de trabajo.

Por contra, las condiciones de contorno reales a la entrada son conocidas sin ningún tipo de incertidumbre, para el caso de 100% de la potencia nominal de la turbina trabajando con el fluido

de trabajo convencional. Por esta razón, se decidió utilizarlas en todos los casos estudiados y no introducir ruidos externos en el estudio, que ha sido realizado utilizando métodos de alta precisión y no análisis de tipo 1D.

Las simulaciones correspondientes a esta parte de la tesis fueron realizadas de acuerdo a lo explicado en el apartado 4.2 de esta tesis (Metodología aplicada al estudio de la turbina de baja presión).

1) Fluidos de trabajo utilizados

El fluido que se va a mostrar a continuación, y que será tomado como fluido de referencia, es el fluido existente en la turbina de baja presión durante su funcionamiento en condiciones normales de operación y con 100% de potencia. Este fluido será llamado 'Aire'. Su composición fue dada por el fabricante y se muestra la siguiente tabla

Tabla 7 Composición del fluido llamado 'Aire'

Composition	Vol. percentage %
O ₂	10.96033
N ₂	73.91473
CO ₂	4.52242
H ₂ O	9.71555
Ar	0.88413
Ne	0.00284

Las propiedades de este fluido se muestran en la siguiente figura (Chase, 1998) (Mansouri & Heywood, 1980)

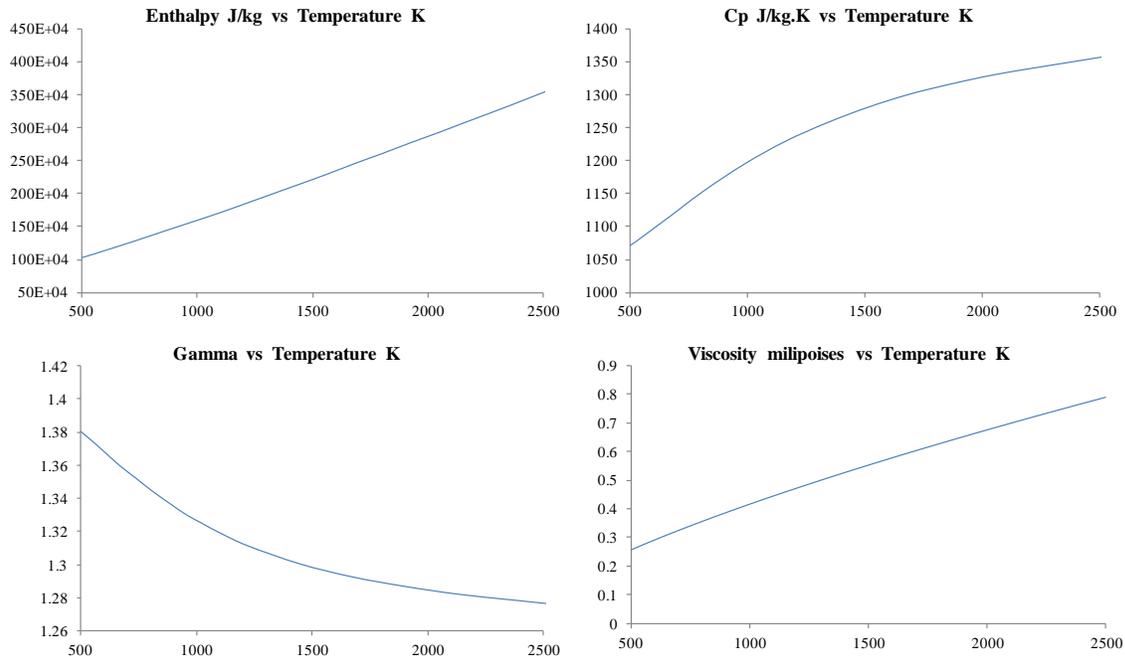


Figura 40 Propiedades del fluido 'Aire'

El valor de la constante R_g de este gas es 293.6 J/kgK.

La composición de segundo fluido se muestra en la siguiente tabla. Esta composición corresponde a la existente en una turbina de baja presión LPT cuando se emplea en un ciclo semicerrado con oxidación. Este fluido será llamado a partir de ahora 'CO2'. La composición fue calculada utilizando la siguiente referencia (Corchero, Timón, & Montañés, 2011).

Tabla 8 Composición del fluido denominado 'CO2'. Fuente: (Corchero, Timón, & Montañés, 2011)

Composition	Vol. percentage %
O ₂	2.39
N ₂	0.75
CO ₂	83.75
H ₂ O	6.88
Ar	6.23
Ne	0.00

Las propiedades de este fluido se muestran en la siguiente figura (Chase, 1998) (Gordon & McBride, 1994)

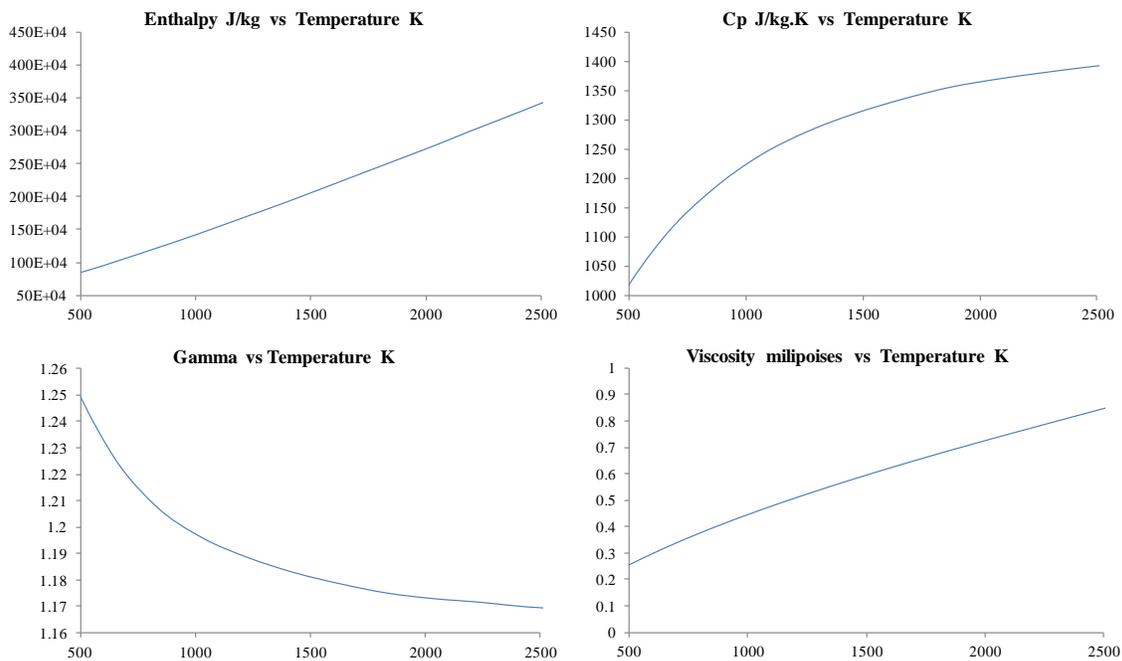


Figura 41 Propiedades del fluido denominado 'CO2'

El valor de la constante R_g de este gas es 200.1 J/kgK .

2) Viscosidad

Aunque es bien conocido que la ley de Sutherland (Sutherland, 1893) representa adecuadamente el comportamiento de la viscosidad del aire puro, la composición del nuevo fluido llamado 'CO2' difiere excesivamente de la composición típica del aire, siendo en este caso necesario calcular la viscosidad por otros medios.

De esta manera, se procedió al cálculo de la viscosidad del nuevo fluido utilizando el código CEA (Chemical Equilibrium with Applications) (NASA) desarrollado por la NASA. Estos valores serán utilizados en las simulaciones del código CFD. El código *throughflow*, por su parte, es un código no viscoso, como se mencionó en la parte de metodología, utilizando correcciones provenientes del CFD para solventar este hecho.

En la siguiente figura se muestran los valores de la viscosidad, calculados mediante la ley de Sutherland, modificada para tener en cuenta la existencia de productos de combustión diluidos (Mansouri & Heywood, 1980), y el código CEA para uno de los casos estudiados con el nuevo fluido 'CO2'.

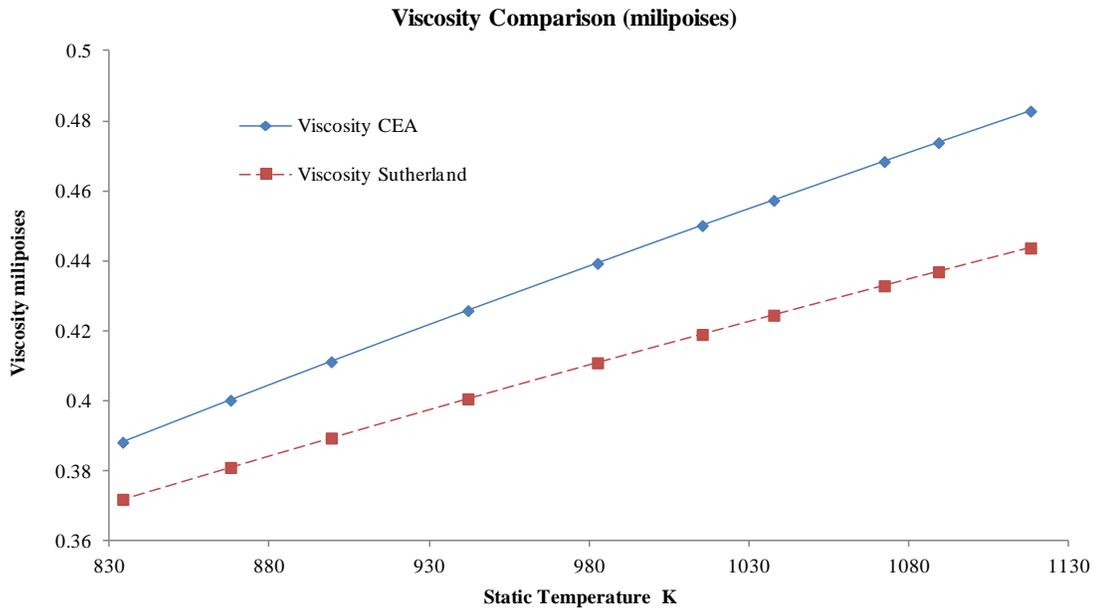


Figura 42 Comparación de diferentes valores de la viscosidad dependiendo del método de cálculo empleado

Se puede observar que no hay una gran diferencia entre los valores dados por la ley de Sutherland modificada para tener en cuenta la presencia de productos de combustión diluidos (Mansouri & Heywood, 1980) y los valores dados por el código CEA. Esta diferencia se hace más acusada según aumenta la temperatura. Es también interesante mencionar que el código CEA proporciona valores más altos para el fluido 'CO2' que la ley de Sutherland.

Por otra parte, si se compara la ley de Sutherland con el código CEA para el caso de aire puro, presión de una atmósfera y temperatura variando entre 273K y 373K (ver siguiente figura), se puede ver que ambos métodos proporcionan valores muy similares.

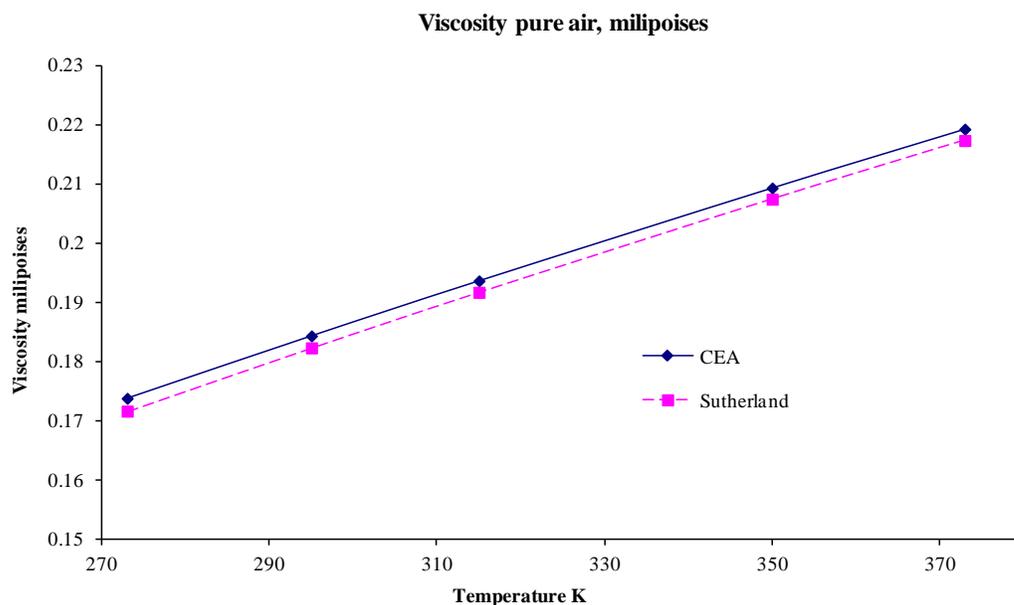


Figura 43 Comparación de valores de viscosidad utilizando diferentes métodos para aire puro

Si se comparan dos CFD *multirow* para el caso del fluido denominado 'Aire', ambos casos tomados de la misma iteración, uno de los cuales utiliza los valores de viscosidad calculados para la gráfica de propiedades mostrada anteriormente para este fluido, y el otro utilizando los valores dados por el código CEA, se puede observar claramente cómo el cambio realizado resulta tener una importancia mínima en los resultados obtenidos, tal y como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 9 Comparación de resultados entre CEA y Sutherland para el fluido 'Aire'

	Variación CEA a Sutherland %
<i>Machine Efficiency</i>	-0.0344
<i>Machine Pressure Ratio</i>	0.0026
<i>Machine Power [kW]</i>	-0.0489
<i>Inlet Mass Flow [kg/s]</i>	-0.0195

Para el resto de simulaciones CFD con el fluido 'Aire', se utilizarán los valores de viscosidad dados en la gráfica mostrada anteriormente para este fluido, utilizando la ley modificada de Sutherland (Mansouri & Heywood, 1980) en lugar del código CEA. Para todos los casos del estudio con el fluido denominado 'CO2', se utilizarán los resultados proporcionados por el código CEA.

3) Estudio con el fluido denominado 'Aire'

Como primer paso, se llevó a cabo un estudio de la turbina funcionando con el fluido llamado 'Aire', en el que las condiciones de contorno a la entrada fueron mantenidas constantes e iguales a las del caso de funcionamiento nominal en condiciones usuales con 100% de potencia. Con este estudio se calcularon varios puntos de funcionamiento con distintas potencias de salida.

Después de lo anterior, el mismo estudio (con las mismas condiciones de contorno de entrada) fue llevado a cabo para el nuevo fluido de trabajo denominado 'CO₂', cubriendo asimismo varios puntos de funcionamiento considerados de interés.

Varias variables fueron consideradas de interés para los propósitos de este estudio, incluyendo entre ellas la eficiencia, el diagrama de Smith, el gasto másico a la entrada y los valores de las incidencias. A través de los valores de la eficiencia se conocerá la calidad del punto de funcionamiento de la turbina. El diagrama de Smith mostrará, entre otras cosas, la contribución de cada etapa al total de la turbina de baja presión. Las incidencias nos darán una idea de las diferencias en la aproximación del campo fluido hacia los álabes, comparando cada aproximación con la existente en el punto de diseño (considerado éste como el punto de 100% de potencia con el fluido denominado 'Aire') en cada álabe considerado. De esta forma, y por definición, los valores de las incidencias para el caso de funcionamiento nominal con el fluido de trabajo nominal se considerarán iguales a cero.

4) Estudio con el fluido denominado 'CO₂'

Como primer paso, se intentará encontrar un punto de funcionamiento con este nuevo fluido que pueda ser considerado equivalente al punto de diseño con 'Aire'. Para la determinación de este punto, se hizo una comparación basada en las eficiencias de todos los diferentes puntos estudiados con el nuevo fluido de trabajo.

Adicionalmente, a mayores de la velocidad de giro de funcionamiento nominal (llamada 100%N), el estudio también fue repetido para el caso de 90% de la velocidad de giro nominal (llamada 90%N). El motivo de este estudio adicional se debe a que ciertas ventajas pueden ser observadas si se disminuye la velocidad de rotación de la turbina.

Si esta turbina de baja presión moviese un compresor, el cambio en la velocidad de rotación acarrearía un grave problema, ya que la introducción de una multiplicadora disminuiría la eficiencia. Para el caso que nos ocupa, la turbina de baja presión gira sobre un eje directamente unido al generador eléctrico.

El cambio en la velocidad de rotación del mismo también nos acarrearía problemas, ya que nos cambiaría la frecuencia de la electricidad generada, en caso de que no se instalase una multiplicadora y el generador fuese síncrono. Sin embargo, este estudio sigue resultando de interés,

ya que hoy en día se están realizando grandes avances en el campo de la electrónica de potencia (Kouro, y otros, 2010).

Se mostrarán en gráficas, a mayores, el impacto que tendría una multiplicadora con una eficiencia igual al 99.2%, que, pese al gran tamaño de nuestro sistema, seguiría siendo un valor optimista para la eficiencia de la misma.

5.3. Análisis de resultados

5.3.1. Comparación entre las eficiencias

En la siguiente figura se muestran los valores de las eficiencias globales de la turbina de baja presión LPT. Los valores anteriores han sido calculados utilizando para ello los CFD 3D multi-fila.

El punto de funcionamiento considerado como referencia fue el de la turbina de baja presión trabajando en condiciones nominales, utilizando el fluido de trabajo convencional 'Aire', velocidad de giro nominal y 100% de potencia. Para este caso, se eligió asignar el valor de 100% de eficiencia.

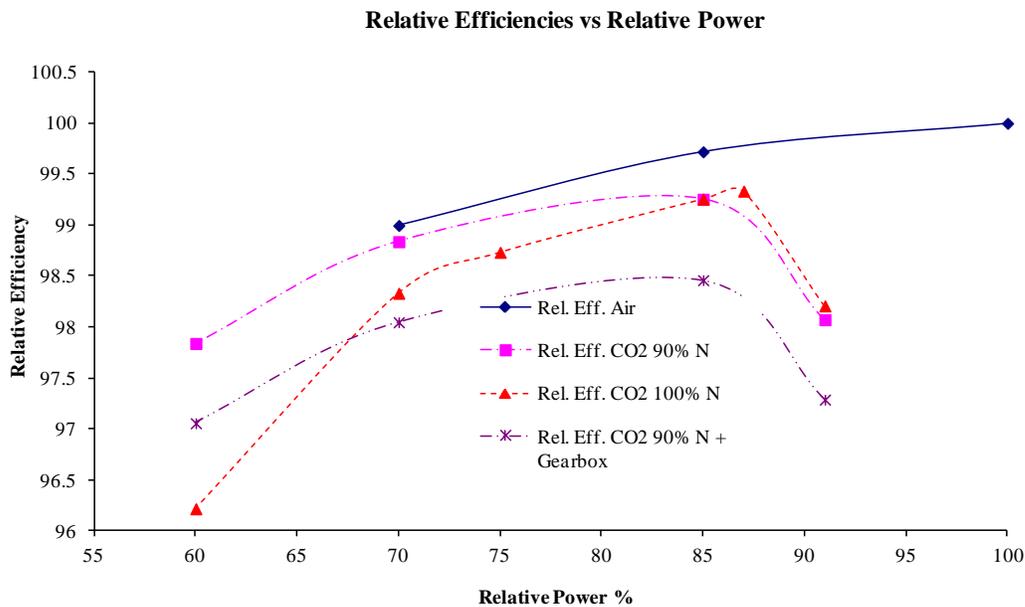


Figura 44 Eficiencias de la turbina de baja presión para diferentes casos

A lo largo del estudio realizado no nos fue posible, en ningún caso, obtener el 100% de la potencia nominal con el nuevo fluido de trabajo. Este hecho se debió, principalmente, a que la turbina de baja presión entraba en condiciones de funcionamiento sónicas, alcanzando la velocidad del sonido dentro de la misma, antes de alcanzar el punto de 100% de potencia.

Para el caso de velocidad de rotación igual a la nominal, el punto de máxima eficiencia con el nuevo fluido 'CO2' estaba situado alrededor del 87% de la potencia máxima. La eficiencia de este punto era menor que la del caso nominal (fluido 'Aire' y 100% de potencia). Sin embargo, la caída en la eficiencia para potencias ligeramente mayores era tan brusca que el punto de 85% de potencia fue considerado como el punto equivalente al caso nominal con el fluido convencional 'Aire'. La caída en la eficiencia para potencias menores también resultaba bastante importante, aunque resultaba menos brusca.

Para el caso de 90% de la velocidad nominal de rotación, el máximo de eficiencia fue encontrado en el 85% de la potencia nominal. La principal ventaja de este caso reside en el hecho de que el comportamiento de la turbina de baja presión, más allá de este punto, resultaba ser mejor que en el caso de funcionamiento con 100% de velocidad de rotación, especialmente para potencias menores (lo que se podría considerar como un funcionamiento a carga parcial).

Adicionalmente a las curvas anteriores, también han sido representados los valores de eficiencia que se tendrían si se utilizase una multiplicadora con una eficiencia igual a 99.2%. El valor elegido para la eficiencia de la multiplicadora se puede considerar optimista, incluso pese a que la eficiencia de las multiplicadoras se incrementa con su tamaño. Para producción eléctrica real, se deben considerar potencias superiores a 50 MW y posiblemente cercanas a 100 MW en muchos casos. Como se puede ver, aunque las características de la multiplicadora son excelentes, la caída en la eficiencia obtenida es excesiva.

Uno de los grandes problemas que este nuevo fluido 'CO₂' presenta, en lo que a los valores de las eficiencias respecta y en su rango de actuación, es su menor velocidad del sonido en comparación con el fluido convencional 'Aire'. Como resultado de que la gamma del nuevo fluido es menor que la del fluido convencional para la misma temperatura, la velocidad del sonido será también menor para nuestro nuevo caso. Este hecho causa que los números de Mach dentro de la turbina estudiada sean más altos, llegándose más fácilmente a la existencia de zonas sónicas. La presencia de este tipo de zonas disminuye drásticamente los valores de eficiencia que pueden ser obtenidos.

En la siguiente figura se muestra la evolución de la velocidad del sonido dentro de la turbina LPT para los dos fluidos estudiados, 'Aire' y 'CO₂', para un caso de velocidad de rotación nominal. En abscisas se representa la longitud de la turbina LPT (cinco etapas, cada una con sus dos filas, estator y rotor).

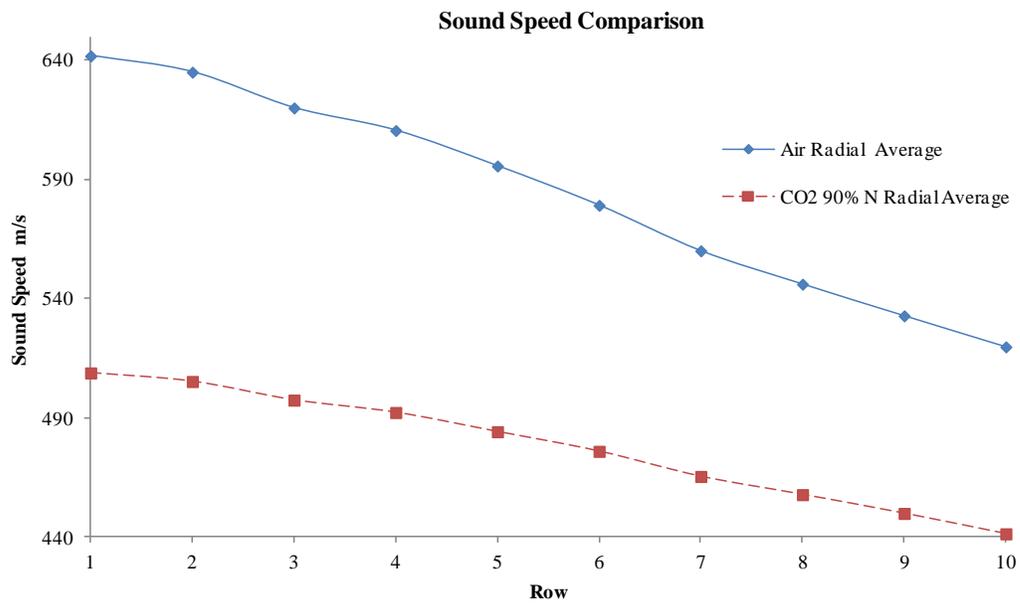


Figura 45 Comparación de la velocidad del sonido dentro de la turbina

5.3.2. Comparación desde el punto de vista del diagrama de Smith

En la siguiente figura se muestran tres diagramas de Smith (NASA) diferentes, en magnitudes relativas. Los casos mostrados se corresponden con el nuevo fluido funcionando con el 85% de la potencia inicial y el 100% de la velocidad de rotación nominal ('CO2 100%N 85% Power'), nuevo fluido funcionando con el 85% de la potencia inicial y el 90% de la velocidad de rotación nominal ('CO2 90%N 85% Power') y su funcionamiento en condiciones de diseño con el fluido convencional de trabajo y 100% de potencia ('Air 100% Power').

El punto de referencia utilizado para escalar el coeficiente de carga (*load coefficient*) fue el punto del diagrama de Smith del 'Aire' con el mayor coeficiente de carga, correspondiéndose este punto con la tercera etapa. El punto de referencia utilizado para escalar el coeficiente de flujo (*flow coefficient*) fue el punto del diagrama de Smith del 'Aire' con el mayor coeficiente de flujo, correspondiendo este punto a la primera etapa.

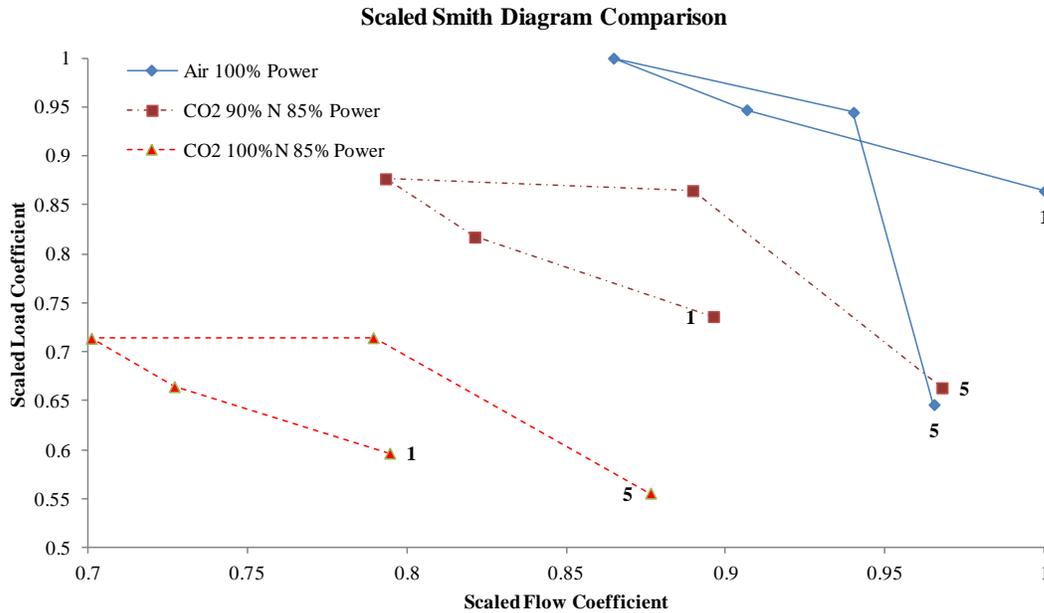


Figura 46 Diagrama de Smith para los diferentes casos

Se puede observar que los casos de funcionamiento con el nuevo fluido de trabajo 'CO2' tienen un menor coeficiente de carga, en comparación con el caso de funcionamiento con 'Aire'. Esta diferencia es especialmente importante en el caso de 100% de la velocidad de rotación nominal.

Adicionalmente, los diagramas de Smith del nuevo fluido 'CO2' presentan una diferencia importante en lo que a la forma se refiere. En el caso original, el diagrama tenía forma de un 8 abierto por uno de sus lados. Para los casos con el nuevo fluido 'CO2', el diagrama se encuentra totalmente abierto, debido al incremento en los coeficientes de carga y flujo de la última etapa, incremento que lleva a valores casi iguales a aquellos de la primera etapa.

Este hecho parece estar causado por la mayor tendencia del nuevo fluido 'CO2' a acelerarse, lo que produce, en contraste con su funcionamiento con el fluido convencional de trabajo, una mayor contribución de la última etapa al funcionamiento de la turbina LPT. Se podría decir que este nuevo fluido hace que la turbina sea más insensible al número de etapas recorridas por el fluido.

Este hecho se podrá ver claramente en el siguiente punto, que compara la potencia producida por cada una de las etapas de la LPT.

5.3.3. Comparación desde el punto de vista de la potencia producida por cada etapa

La potencia producida en cada etapa en los casos de 'CO2', tomando el caso de 'Aire' y 100% de potencia como referencia, se muestra la siguiente figura. Los valores representan el tanto por ciento de la potencia producida en el caso de 'Aire' en la misma etapa.

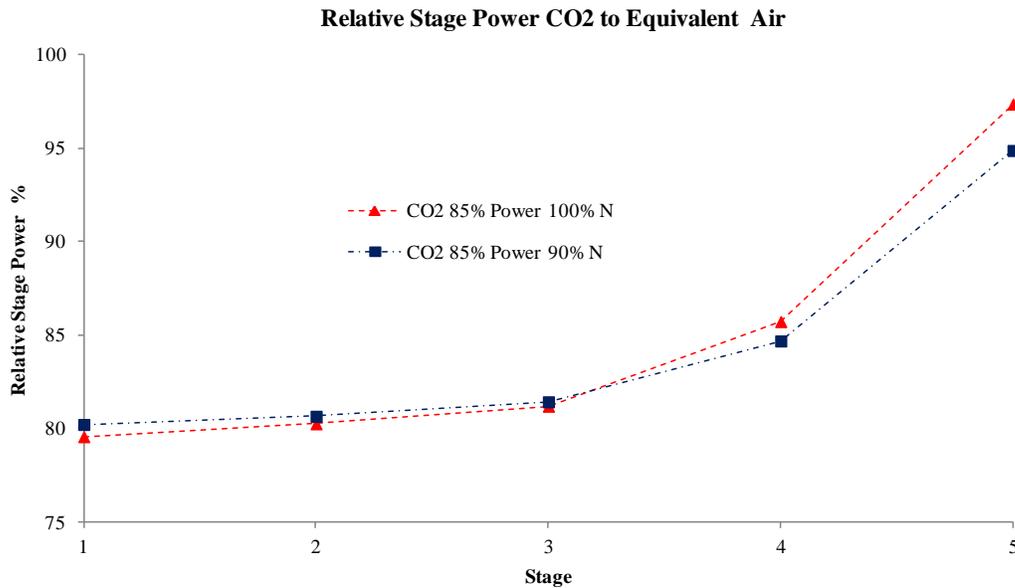


Figura 47 Potencia por etapas para diferentes casos

Pese a que en el caso del 'CO2' se está produciendo únicamente el 85% de la potencia inicial de la LPT completa, se puede observar cómo la contribución de las últimas etapas resulta ser cada vez más importante. De hecho, la última etapa genera casi la misma potencia que la que es generada en el caso de referencia de 'Aire' (con 100% de la potencia total de la LPT completa) en esa misma etapa. También se puede observar cómo, en el caso de 90% de la velocidad de rotación, la contribución de las primeras etapas es ligeramente superior, comparando con el caso de 'CO2' con velocidad de giro nominal. También se puede ver cómo, en este caso, la contribución de las dos últimas etapas es ligeramente menor que en el caso de 'CO2' con 100% de la velocidad de rotación nominal.

5.3.4. Comparación desde el punto de vista de los ángulos de incidencia

Tomando el valor del ángulo de incidencia en el borde de ataque durante el funcionamiento de la LPT con el fluido usual de trabajo 'Aire' y 100% de la potencia nominal como el valor de diseño, se llamará 'ángulo de incidencia', o simplemente 'incidencia' a la desviación existente en el resto de casos estudiados con respecto a ese valor de diseño.

Para todos los casos se tomará el criterio de signos mostraron la siguiente figura.

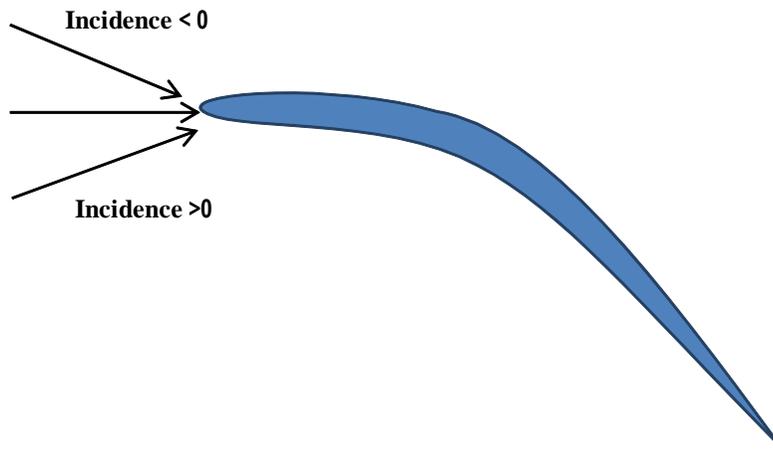


Figura 48 Criterio de signos utilizado para los ángulos de incidencia

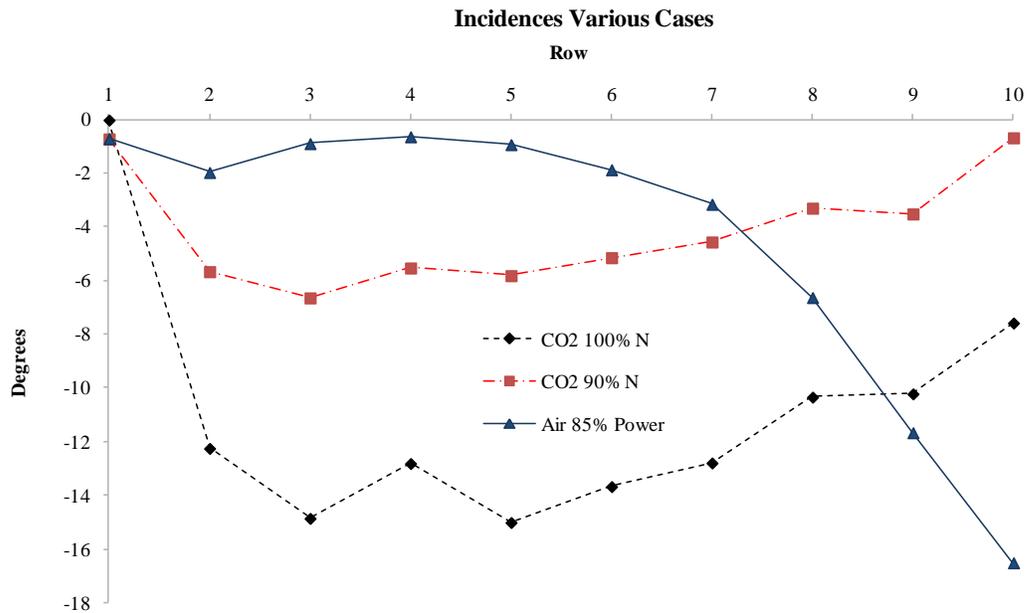


Figura 49 Valor de los ángulos de incidencia para varios casos

En lo que respecta al caso de 'CO2' con velocidad nominal de rotación y un 85% de la potencia nominal, tal y como se puede ver en la figura anterior, se puede observar que las incidencias (en valor promedio) tienen un valor bastante negativo, sobrepasando los -14 grados en algunos casos. Únicamente la primera fila tiene una incidencia igual a cero.

Para el caso de 'CO2' con 90% de la velocidad de rotación nominal y un 85% de la potencia nominal, se puede ver en la misma figura que el valor absoluto de las incidencias (el valor promedio) ha decrecido drásticamente. Si en el caso anterior se observaron valores de hasta -14°, en este caso ninguna fila sobrepasa los -7° (hecho que puede explicar el mejor funcionamiento de la máquina cuando está lejos del punto de diseño con 'CO2', punto que fue considerado el de 85% de potencia). También se puede observar que en este caso la primera fila no tiene un valor de incidencia igual a cero.

Si las incidencias mostradas anteriormente fuesen comparadas con aquellas de las del fluido convencional 'Aire', cuando éste trabaja con un 85% de la potencia máxima, velocidad nominal de rotación, y sin cambiar las condiciones de contorno a la entrada, se podrá observar cómo las incidencias también son negativas, aunque la distribución a lo largo de la turbina cambia radicalmente.

Las características de este nuevo fluido, en comparación con el 'Aire', parecen hacer soportar el valor de las incidencias a lo largo la turbina en un valor negativo relativamente constante. En el caso del 'Aire', es posible ver cómo, por el contrario, las incidencias (en valor absoluto) no paran de crecer hasta la última etapa, en la que se alcanza un valor superior a aquellos alcanzados en los casos de 'CO2'.

Este valor negativo de las incidencias produce, asimismo, una distribución anómala del coeficiente de presión cerca del borde de ataque, tal y como se muestra la siguiente figura. Debido a que el fluido tiene que rebordearlo, el comportamiento de la cara de presión y de la cara de succión resultan intercambiarse cerca del borde de ataque. Este hecho crea esfuerzos de torsión adicionales en los alabes. Esto hace que sea recomendable la realización de análisis mecánicos adicionales a los mismos para evitar posibles problemas. También se puede observar que este fenómeno es todavía más pronunciado cerca de las paredes interiores (sección 15% del *span*), donde los valores obtenidos son mayores y lo son durante un mayor porcentaje de la cuerda.

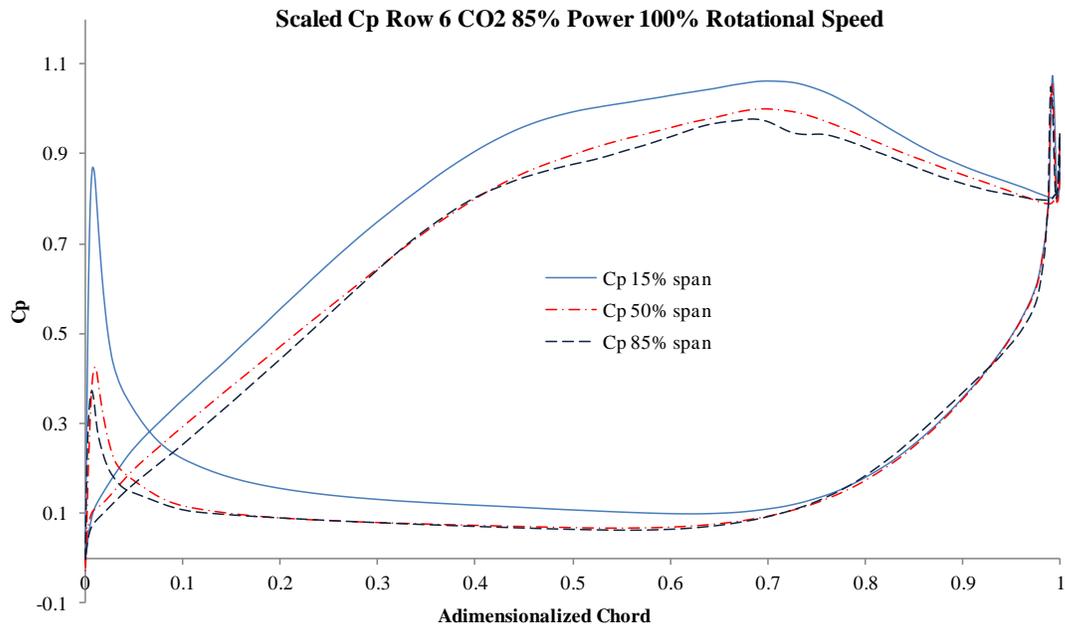


Figura 50 Comparación del coeficiente C_p para el 'CO2', sexta fila y diferentes valores del *span*

En la figura anterior se muestra el coeficiente de presión C_p en el caso de la sexta fila para el caso de 'CO2', 85% de potencia y 100% de velocidad rotacional. Se muestran tres diferentes secciones para este propósito: 15%, 50%, y 85% del *span*. Este gráfico fue escalado utilizando el valor máximo del coeficiente C_p del 'CO2' en la misma fila, en el caso de 50% del *span* y en la parte central de la cuerda.

5.3.5. Comparación de diferentes magnitudes de los casos estudiados

Tabla 10 Comparación de diferentes magnitudes

Valores Relativos %	'CO2 100% Rot. Speed 85% Power'	'CO2 90% Rot. Speed 85% Power'
<i>Efficiency</i>	99.26	99.25
<i>Pressure ratio</i>	101.6	99.11
<i>Power</i>	84.27	83.84
<i>Mass Flow</i>	123.39	124.53
<i>Specific Work</i>	74.09	73.1

Los resultados mostrados en la tabla anterior corresponden a los puntos de funcionamiento con el nuevo fluido 'CO2' que podrían ser considerados como equivalentes al punto de funcionamiento de diseño. Los valores mostrados lo son en porcentaje de los datos equivalentes para el caso de 'Aire'.

Una de las principales diferencias que pueden ser observadas entre el funcionamiento con 'CO2' y el funcionamiento con 'Aire' es la gran diferencia existente entre los gastos másicos a la entrada. Con el 'CO2', se necesita aproximadamente un gasto másico igual al 123% del necesario en el caso de 'Aire' (aunque sólo se consigue el 85% de la potencia inicial). Como resultado, los valores obtenidos del trabajo específico (que tiene el gasto másico a la entrada en el denominador) que pueden ser alcanzados son menores que los del caso con 'Aire'.

En lo que respecta a la eficiencia, se puede observar cómo los valores son bastante similares a los del punto de diseño con el fluido 'Aire'.

En lo que respecta a la relación de presiones *pressure-ratio*, se puede observar como sus valores para el 'CO2' son similares a los del caso con 'Aire'. En el caso con la velocidad rotacional igual a la nominal, el valor es ligeramente superior (101.605%). Para el caso de 90% de la velocidad de rotación, este valor es ligeramente inferior al caso nominal con 'Aire' (99.107%).

5.3.6. Comparación de la evolución de la temperatura y de la presión

Tal y como se mostró en el punto anterior, los casos de 'Aire' y 'CO2' tienen valores similares de *pressure-ratio*. De manera más precisa, la evolución de la presión total relativa y estática es bastante similar a lo largo de la turbina. Este hecho es mostrado en la siguiente figura, en la que se muestran los valores de estas presiones en los bordes de salida de las diferentes filas de la LPT.

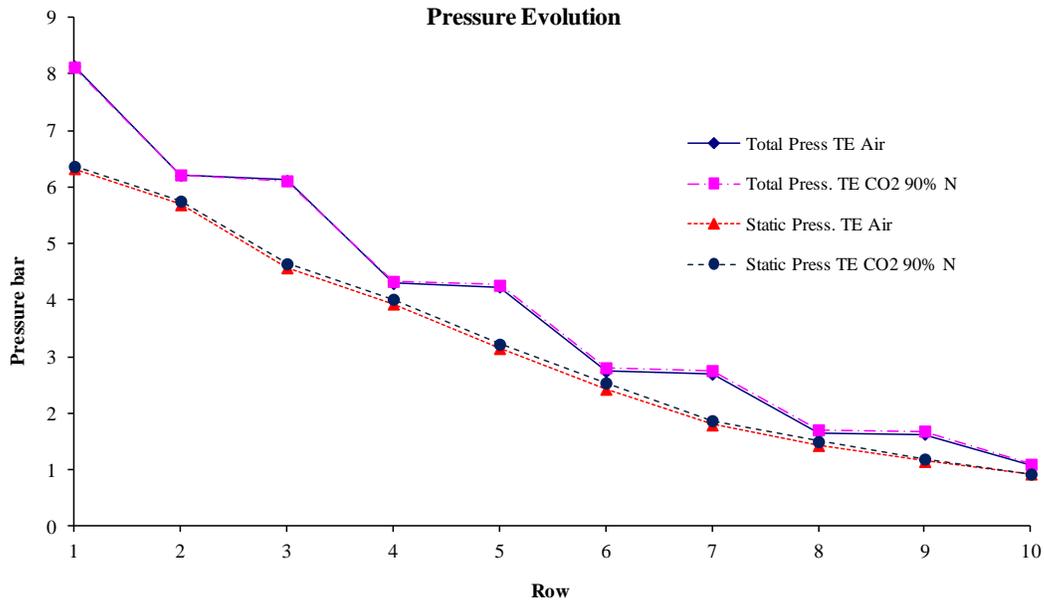


Figura 51 Evolución de la presión a lo largo de la turbina LPT para diferentes casos

Los valores iniciales de la presión total y estática, al igual que en el caso de la temperatura, son diferentes debido a las condiciones de contorno normalmente utilizadas en CFDs de turbomaquinaria. En la entrada se utilizan los valores de temperatura total relativa y presión total relativa (motivo por el cual estas magnitudes sí coinciden). A la salida, la condición de contorno requerida es la presión estática.

Pese a que los valores mostrados corresponden a los bordes de salida, los valores de las magnitudes relativas siguen coincidiendo en el punto número uno debido a que solamente se ha pasado el estator de la primera etapa y no le ha dado apenas tiempo al fluido a variar el valor de las magnitudes mostradas.

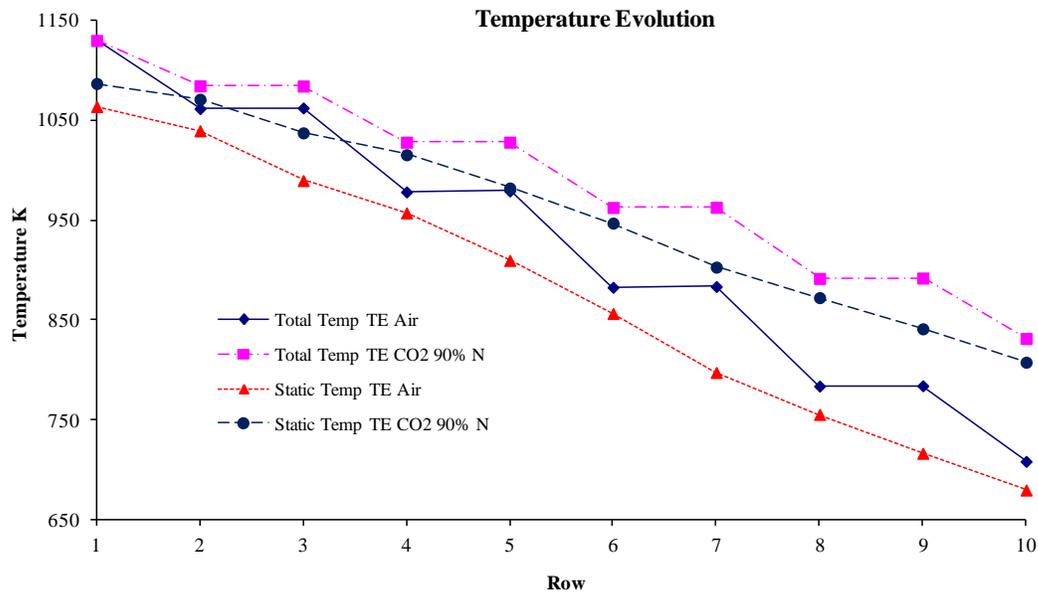


Figura 52 Evolución de la temperatura dentro de la turbina para diferentes casos

Por contra, tal y como se puede ver en la figura anterior, la evolución de la temperatura es ligeramente diferente para 'Aire' y 'CO2'. Tal y como se muestra, el fluido 'Aire' presenta una mayor caída en las temperaturas que en el caso del fluido 'CO2'.

Tabla 11 Ratios relativos de diferentes magnitudes para el caso de 'CO2' con 90%N

	Presión Total	Presión Estática	Temperatura Total	Temperatura Estática
Variación Relativa %	98.65	100.72	85.19	86.00

En la tabla anterior se muestran y comparan los ratios de las magnitudes del caso 'CO2' con 90% de la velocidad nominal de rotación, respecto al caso de 'Aire' y 100% de potencia. Estos ratios relativos fueron calculados utilizando los valores promediados en los bordes de salida de la primera y última filas. El criterio para calcularlos fue *inlet* dividido entre *outlet*. Los datos muestran los ratios de 'CO2' como porcentaje de los ratios equivalentes del caso de 'Aire'.

5.3.7. Estudio de la diferente tendencia de aceleración del fluido 'CO2'

Uno de los principales problemas que este nuevo fluido 'CO2' presenta, en comparación con el fluido usual 'Aire', es que su velocidad del sonido es menor, causando por ello mayores números de Mach. Adicionalmente, otro problema que presenta este fluido 'CO2' es que posee una mayor tendencia a acelerarse.

En la siguiente tabla se presentan valores promediados de velocidades a la entrada y a la salida de la turbina LPT para varios de los casos estudiados.

Tabla 12 Comparación de tendencias de aceleración

	Velocity inlet (m/s)	Velocity outlet (m/s)	Velocity ratio outlet/inlet
'Air'	220.40	220.69	1.00
'Air 85 % power'	219.55	163.85	0.75
'CO2 100 % N 85% power'	186.65	203.93	1.09
'CO2 90 % N 85% power'	188.51	205.67	1.09

Se puede ver claramente como los ratios de velocidad son mayores en los casos con 'CO2' como fluido de trabajo.

Aunque el gasto másico a la entrada es mayor para los casos de 'CO2', se puede observar asimismo que las velocidades a la entrada de la turbina para los casos de 'CO2' son menores que las velocidades con el fluido convencional 'Aire' en condiciones de diseño.

En la siguiente figura se comparan los valores del Mach relativo en el borde de salida, *trailing edge* (TE), de diferentes filas para el caso de 'Aire' con 100% de potencia y para el caso de 'CO2' con 85% de potencia y 100% de velocidad de rotación.

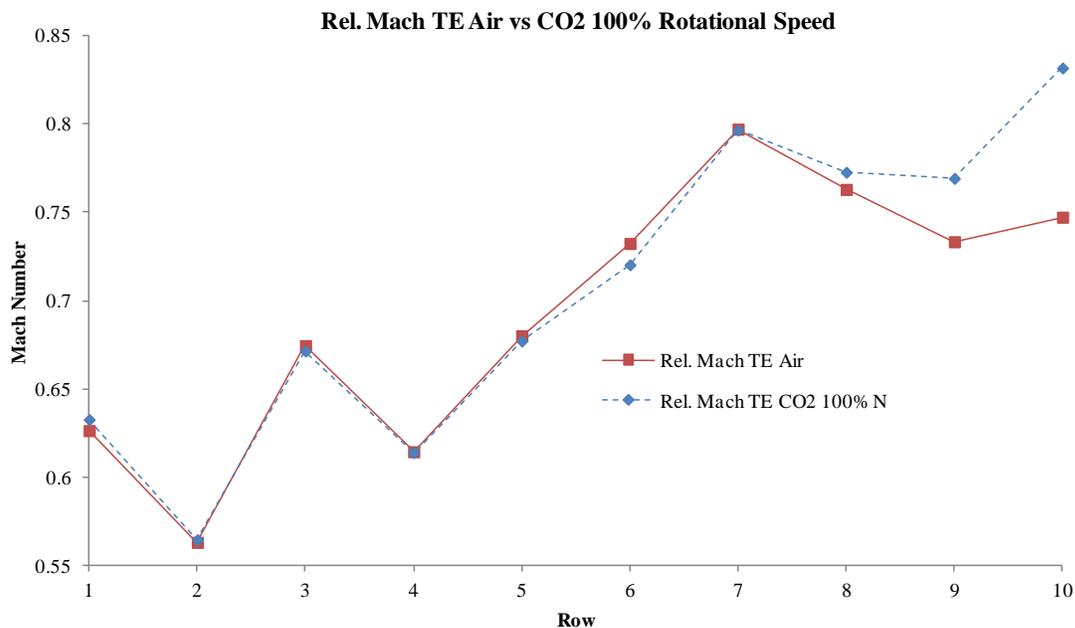


Figura 53 Comparación del número de Mach relativo para diferentes casos

Inicialmente, los números de Mach para los casos de 'Aire' y de 'CO2' son similares, pese al hecho de que la velocidad en el caso de 'CO2' es mucho menor. Debido a la mayor tendencia del fluido 'CO2' a acelerarse, en las últimas etapas los números de Mach para el fluido 'CO2' son mayores que para el fluido 'Aire', siendo esta diferencia especialmente mayor en la última fila.

El valor de los números de Mach para esta última fila resultó ser el principal factor limitante para el funcionamiento de la turbina LPT con 'CO2' para potencias mayores que las mostradas en el apartado en el que se compararon los diferentes valores de eficiencia para los diferentes casos estudiados.

Para potencias mayores que las mostradas, esta última fila entraba fácilmente en condiciones sónicas, siendo prácticamente imposible la convergencia de los CFDs en estos casos.

5.3.8. Estudio de la sensibilidad entre las diferentes variables

Durante el estudio de los diferentes casos, se pudo comprobar que la turbina de baja presión LPT presentaba una mayor sensibilidad entre las diferentes variables durante su operación con 'CO2' que la que presentaba en su operación con 'Aire'.

Esto se pone de manifiesto en la siguiente figura, donde la relación entre la presión estática y la temperatura estática a lo largo de la turbina LPT se muestra para el caso de 'Aire' con 100% de potencia (caso nominal) y para el caso de 'CO2' con 85% de potencia y 90% de velocidad de rotación.

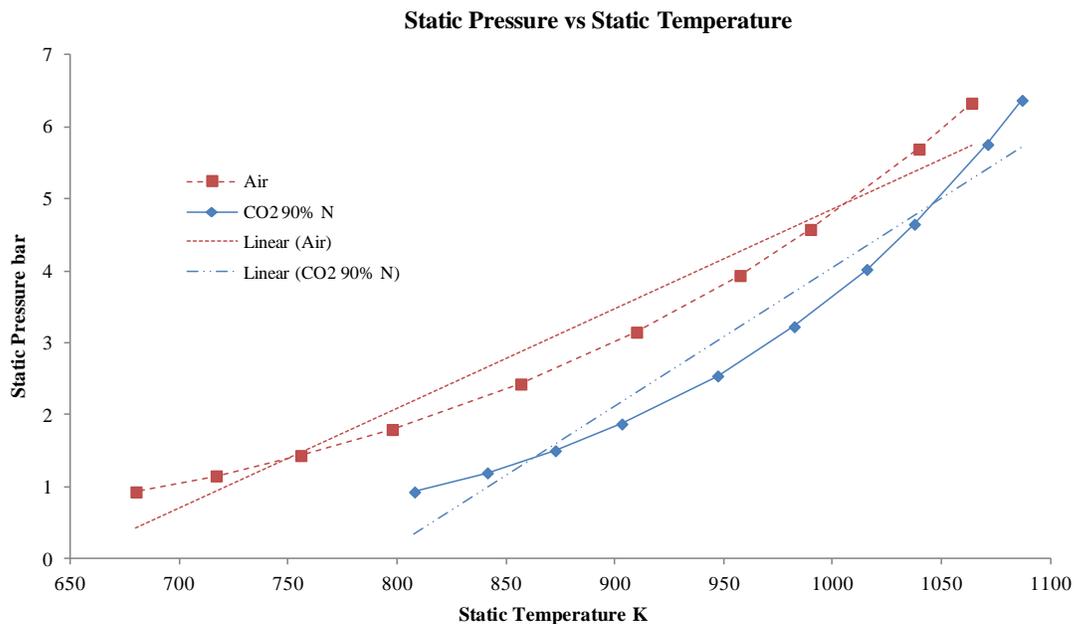


Figura 54 Evolución de la presión estática y de la temperatura estática para diferentes casos

Resulta patente que la pendiente de la curva con el nuevo fluido 'CO2' es mayor que la pendiente con el fluido convencional 'Aire'. Esta mayor pendiente causa cambios importantes entre las diferentes magnitudes mostradas si una de ellas es modificada.

5.4. Conclusiones parciales

Como se ha mostrado, la turbina de baja presión (LPT) estudiada, diseñada para funcionar con un fluido convencional de trabajo (aire más restos de combustión), puede funcionar con el fluido presente en ciclos de oxidación con captura de CO₂.

Sin embargo, este nuevo fluido tiene algunas peculiaridades cuando se compara con el fluido convencional, hecho que modifica drásticamente algunas de las magnitudes y comportamientos. Con respecto a la eficiencia de la turbina de baja presión (LPT) estudiada, no hay grandes diferencias entre los valores obtenidos funcionando en condiciones de diseño con el fluido de trabajo convencional y los obtenidos con el fluido de trabajo presente en ciclos con oxidación y captura de CO₂.

Este hecho se constató siempre y cuando la citada turbina estuviese produciendo el 85% de la potencia obtenible en condiciones de diseño con el fluido de trabajo convencional, 'Aire', (siempre y cuando las condiciones de entrada de dicha turbina no cambiasen de un caso a otro). Este punto podría ser considerado como equivalente al punto de diseño en condiciones convencionales.

También se comprobó que una reducción en la velocidad de giro mejoraría el comportamiento, especialmente cuando el punto de operación se encuentra lejos del punto equivalente al punto de diseño con 'Aire' (dicho punto equivalente se consideró como el de 85% de la potencia de diseño inicial con 'Aire').

6. Estudio de la combustión en condiciones de ciclo Brayton semicerrado para captura de CO₂

Los resultados de esta parte de la tesis fueron publicados en la siguiente referencia (González Álvarez & Gonzalo de Grado, In Press).

6.1. Simulaciones

El principal objetivo de esta parte de la tesis es estudiar y comparar diferentes casos de combustión en los que la reacción se produce utilizando oxígeno puro como oxidante.

El trasfondo es un ciclo semicerrado basado en una turbina de gas, ciclo Brayton semicerrado, como el mostrado en la siguiente figura.

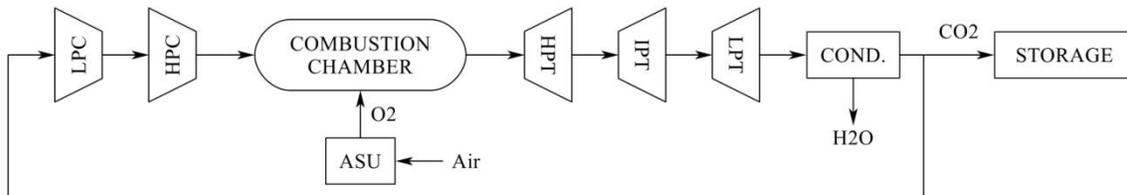


Figura 55 Esquema del ciclo Brayton semicerrado para captura de CO₂

El objetivo de este ciclo es obtener una corriente de salida formada principalmente por CO₂. Este flujo de salida es o bien almacenado o bien reutilizado. La composición del fluido recirculado a la entrada de la turbina de gas original es, de esta forma, principalmente CO₂ (Corchero, Timón, & Montañés, 2011).

Si se tiene en cuenta el hecho de que el flujo principal no tiene suficiente oxígeno para llevar a cabo la combustión, el oxígeno necesario tendrá que ser suministrado, por ejemplo, mediante una ASU (*Air Separation Unit*) (Smith & Klosek, 2001). Este elemento tiene un impacto importante en las características del total del ciclo, lo que llevará a los diseñadores a tratar de llevar a cabo la combustión sin malgastar ni combustible ni oxidante.

El hecho anterior lleva a una importante diferencia en comparación con la turbo-maquinaria convencional: ahora la combustión necesariamente ha de llevarse a cabo como una combustión premezclada, ya que no habrá oxígeno, o no habrá suficiente oxígeno, en el flujo principal. Este hecho hará que sea imposible obtener una llama de difusión en la cámara de combustión. La composición del flujo principal también será un factor importante para las características de todo el ciclo (Corchero, Timón, & Montañés, 2011).

Teniendo en cuenta los hechos anteriores, el modelo utilizado para simular las llamas a estudiar debe de ser capaz de lidiar con los siguientes aspectos:

- Combustión premezclada.
- Combustión utilizando oxígeno puro como oxidante.
- Combustión turbulenta.
- Mezclado con un fluido circundante cuya composición difiere grandemente de la del aire.
- Suficientes datos para realizar las simulaciones a alta presión.

Teniendo en cuenta todos estos requerimientos, las simulaciones fueron preparadas de acuerdo con las explicaciones dadas en la parte de metodología para esta sección de la tesis, apartado 4.3 (Metodología aplicada al estudio de la combustión).

6.2. Análisis de resultados

6.2.1. Validación

Como primer paso, se procederá a verificar los modelos requeridos, explicados en detalle en el apartado 4.3, comparándolos con datos experimentales de llamas puramente premezcladas. La llama escogida para este propósito es la llamada F3 de la siguiente referencia: (Chen, y otros, 1996).

Una vez los modelos hayan sido contrastados utilizando el caso test experimental, los siguientes pasos llevarán al estudio de llamas premezcladas de metano-oxígeno, siendo producidas estas llamas en condiciones similares a aquellas que se encontrarían en la cámara de combustión de una turbina de gas funcionando en ciclo semi-cerrado para captura de CO₂. Las simulaciones realizadas en esta parte cubren los siguientes aspectos:

- a) Presión de operación similar a aquella presente en una cámara de combustión de una turbina de gas.
- b) Diferencias creadas por diferentes composiciones del flujo circundante (*coflow*)

También se prestará atención a las diferencias a la salida de la cámara de combustión, ya que esta zona es la entrada de la turbina de alta presión.

Como caso test, se procederá a simular la llama premezclada llamada F3 estudiada por Chen, Peters et alia (Chen, y otros, 1996).

Esta llama es una llama premezclada de metano-aire en condiciones estequiométricas, estabilizada mediante una llama piloto circundante. El flujo principal es suministrado a través de una tobera central de 12 mm de diámetro. Esta tobera está rodeada por otra de 68 mm de diámetro y con forma de anillo, para la creación de la llama piloto (ver siguiente figura). El conjunto tiene simetría axisimétrica.

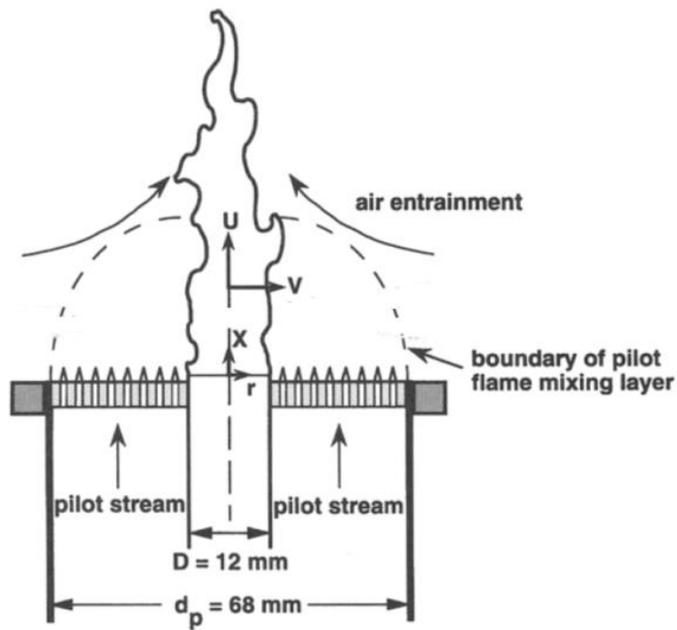


Figura 56 Diagrama del quemador utilizado por Chen, Peters et alia (Chen, y otros, 1996). Reprinted from Chen, Yung-Cheng, et al. "The detailed flame structure of highly stretched turbulent premixed methane-air flames." *Combustion and flame* 107.3 (1996): 223-IN2. Copyright 1996, with permission from Elsevier.



Figura 57 Imagen de la llama F1 estudiada por Chen, Peters et alia (Chen, y otros, 1996). Reprinted from from Chen, Yung-Cheng, et al. "The detailed flame structure of highly stretched turbulent premixed methane-air flames." *Combustion and flame* 107.3 (1996): 223-IN2. Copyright 1996, with permission from Elsevier.

El valor promedio de la velocidad de salida en la tobera del flujo principal es de 30 m/s para la llama F3 estudiada. Esta llama tiene unas tasas de alargamiento muy elevadas y está localizada en el diagrama de Borghi (Borghi, 1984) en la zona de reacción distribuida (*Distributed Reaction Zone*), aunque en la frontera con el régimen *Flamelet* (*Flamelet Regime*).

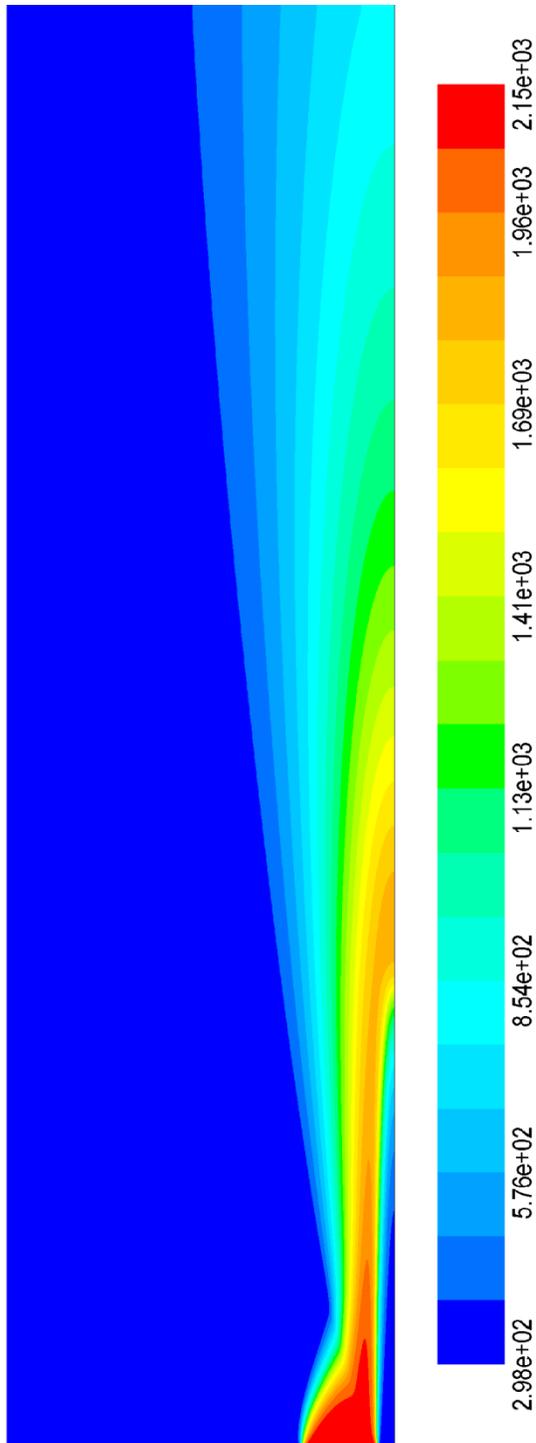


Figura 58 Imagen del campo de temperaturas en la llama simulada F3. Temperatura en Kelvin.

El mecanismo de reacción utilizado en todas las simulaciones realizadas en esta tesis es el mecanismo llamado GRI-Mech 3.0 (Smith, y otros, s.f.). Las ecuaciones de Navier-Stokes requeridas para resolver el problema fueron utilizadas en su expresión promediada RANS (*Reynolds Averaged Navier Stokes*).

La turbulencia fue modelizada utilizando el modelo estándar K-Épsilon, con $K_{\epsilon 2} = 1.87$, siguiendo a Jeng y Faeth (Jeng & Faeth, 1984). Debido a que diferentes modelos de turbulencia pueden modificar en gran medida la solución obtenida cuando se aplican a simulaciones de combustión (Mayr, Prieler, Demuth, & Hochenauer, 2015), los modelos estándar K-Omega y el RSM (*Reynolds Stress Model*) también fueron probados. En este caso, estos dos modelos no proporcionaron mejores resultados que el modelo estándar K-Epsilon. En concreto, el modelo estándar K-Omega proporcionó una llama excesivamente corta, mientras que el modelo RSM proporcionó una llama excesivamente larga y estrecha. Con respecto al valor utilizado para $K_{\epsilon 2}$ (1.87), los resultados fueron tan sólo ligeramente mejores que utilizando el valor convencional $K_{\epsilon 2} = 1.92$.

El dominio fluido utilizado es bidimensional axi-simétrico y se extiende 90R (siendo R el radio del inyector principal de la mezcla de combustible-aire) en la dirección de inyección y 61R en la dirección radial.

Cuatro mallas diferentes con 149700, 128600, 101700 y 47000 nodos fueron utilizadas para asegurar la independencia de la solución con respecto a la malla utilizada. Los incrementos en el número de nodos fueron realizados principalmente en las partes del dominio fluido ocupadas por la llama y su estela y en zonas adyacentes a las mismas. Todas estas mallas son estructuradas, bidimensionales axisimétricas y fuertemente refinadas cerca de la entrada de combustible, tanto en dirección axial como en dirección radial. Los resultados mostrados en esta tesis corresponden a la malla más fina.

La independencia con respecto a la malla fue estudiada de acuerdo al procedimiento propuesto por Celik et alia (Celik, Ghia, & Roache, 2008), analizando la temperatura y las fracciones másicas de las especies principales en el eje de simetría. Este procedimiento dará una medida de las desviaciones de los casos estudiados. Para todas las variables mencionadas anteriormente, y realizando el análisis utilizando las tres mallas más finas, el índice de convergencia de malla, *Grid Convergence Index* (GCI), estaba por debajo del 2%.

El área mínima de las celdas de la malla más fina es de $2.896E-8 \text{ m}^2$ y el valor de la calidad ortogonal mínima es igual a 1 (estando los posibles valores de este parámetro comprendidos entre 0 y 1, donde 1 correspondería al mejor valor posible).

Se utilizaron esquemas de segundo orden '*second order upwind schemes*' para la discretización espacial. El método '*Green-Gauss node-based*' fue utilizado, por su parte, para calcular los gradientes.

La convergencia fue determinada mediante dos criterios. El primero asegura que el valor de ciertas magnitudes de interés (por ejemplo, la temperatura promedio del dominio fluido o la temperatura

a la salida) están estabilizadas. El segundo criterio asegura que el valor de los residuos es menor o igual que ciertos umbrales, establecidos en 10^{-6} para la ecuación de la energía y en 10^{-5} para el resto de casos.

Como condiciones de contorno a la entrada, los perfiles experimentales de velocidad y de energía cinética turbulenta a la entrada del inyector principal, calculados por Chen y Peters y contenidos en la referencia (Chen, y otros, 1996), fueron utilizados. El valor promedio del perfil de velocidad experimental es de 30 m/s. Estos perfiles fueron también utilizados posteriormente en los casos de oxicomustión. El perfil de energía cinética turbulenta fue utilizado para calcular el perfil de la tasa de disipación turbulenta (*turbulent dissipation rate*), siguiendo a Versteeg et alia (Versteeg & Malalasekera, 2007). Todo el resto de magnitudes turbulentas necesarias tuvo que ser estimado siguiendo a Versteeg et alia (Versteeg & Malalasekera, 2007).

Un resumen de las condiciones de contorno utilizadas se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 13 Resumen de las condiciones de contorno de velocidad y turbulencia utilizadas.

	<i>Velocity m/s</i>	<i>Turb. kinetic energy</i>	<i>Turbulent dissipation rate</i>
<i>Inlet Fuel</i>	Perfil experimental (Chen, y otros, 1996)	Perfil experimental (Chen, y otros, 1996)	Perfil calculado (Chen, y otros, 1996) (Versteeg & Malalasekera, 2007)
<i>Inlet Pilot</i>	1.59	Estimado (Versteeg & Malalasekera, 2007)	Estimado (Versteeg & Malalasekera, 2007)
<i>Inlet Coflow exterior</i>	0.84	Estimado (Versteeg & Malalasekera, 2007)	Estimado (Versteeg & Malalasekera, 2007)

La composición en la entrada de combustible '*inlet fuel*' es una mezcla de metano-aire en condiciones estequiométricas. La llama piloto fue modelizada como un *coflow* caliente de productos de combustión a su temperatura de equilibrio químico bajo estas condiciones. El *coflow* exterior está compuesto por aire.

Más detalles sobre la metodología utilizada para este estudio se han presentado en la sección de metodología para esta parte de la tesis.

La malla utilizada para este caso test es una malla estructurada axisimétrica 2D con 101700 nodos. La malla fue refinada para tener más nodos en la zona de la tobera principal y cerca de ella. Se realizó también un análisis de sensibilidad de malla, e incrementos en el número de nodos de la malla anterior no cambiaban la solución obtenida.

En las siguientes figuras se muestran los perfiles adimensionales de velocidad axial y de temperatura, tanto de los cálculos realizados como de las medidas realizadas por Chen y Peters (Chen, y otros, 1996). La definición de estas magnitudes adimensionales, siguiendo (Chen, y otros, 1996) es la siguiente:

$$c = \frac{T - T_u}{T_b - T_u}$$

$T_b = 2248 K$ es la temperatura de llama adiabática.

$T_u = 298 K$ es la temperatura ambiente.

$$\bar{U} = \frac{U_{axial}}{U_0}$$

$U_0 = 30 m/s$ es la velocidad promedio del chorro principal.

$D = 12 mm$ es el diámetro interior del inyector del chorro principal.

'x' denota la distancia axial al inyector y 'r' la distancia radial al eje de simetría.

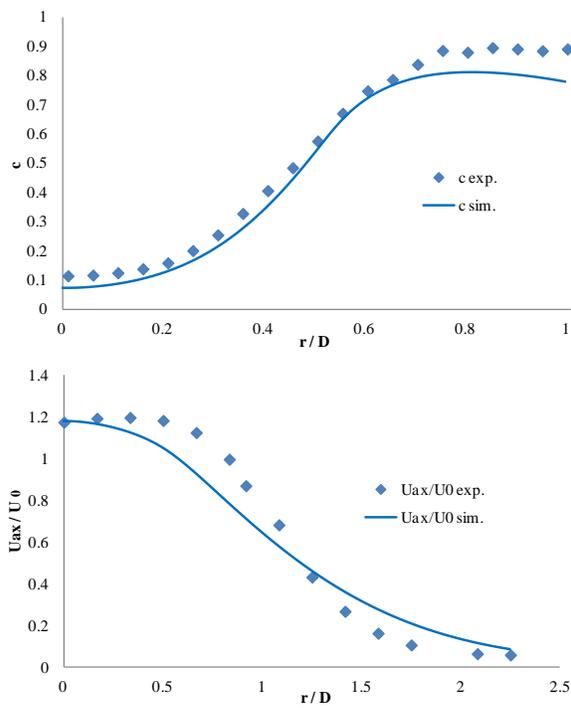


Figura 59 Predicciones y medidas de los perfiles de temperatura y velocidad adimensionales en $x/D=8.5$

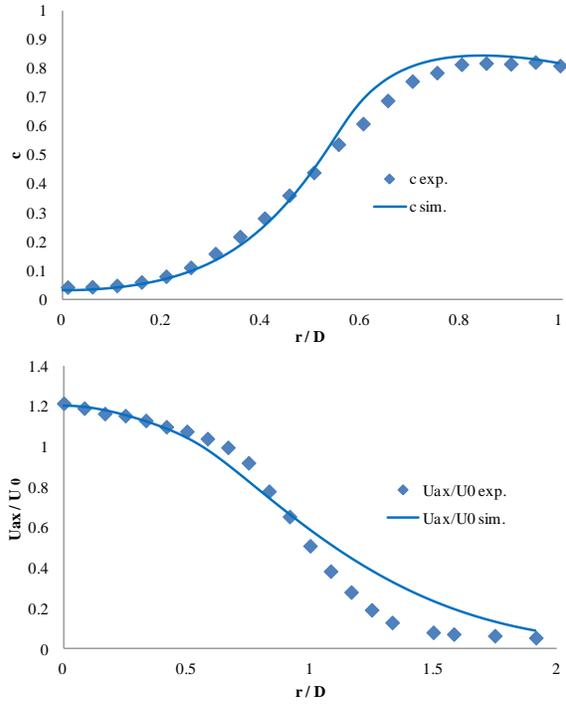


Figura 60 Predicciones y medidas de los perfiles de temperatura y velocidad adimensionales en $x/D=6.5$

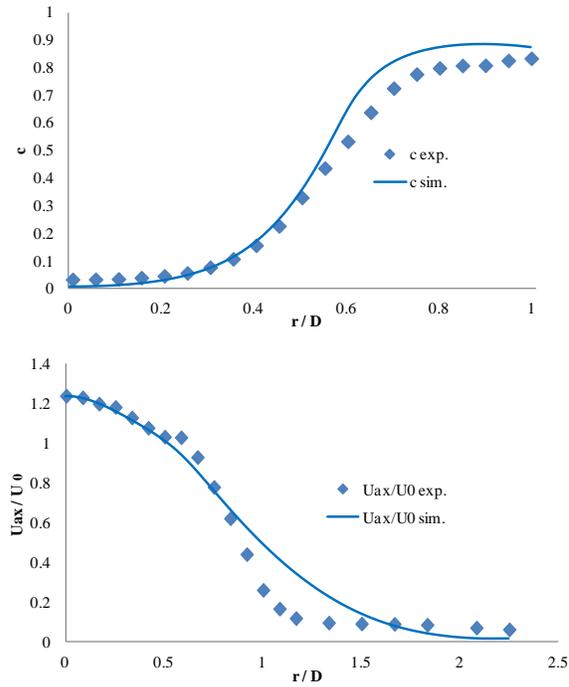


Figura 61 Predicciones y medidas de los perfiles de temperatura y velocidad adimensionales en $x/D=4.5$

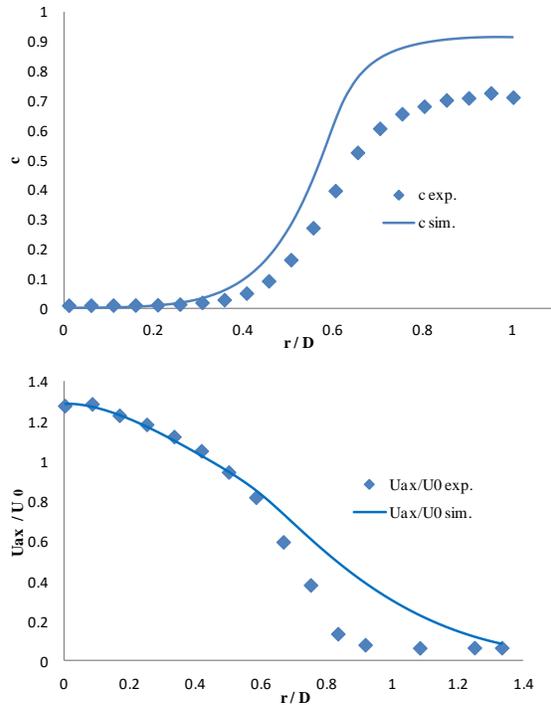


Figura 62 Predicciones y medidas de los perfiles de temperatura y velocidad adimensionales en $x/D=2.5$

Como se puede observar, la concordancia entre los datos experimentales y la solución obtenida es bastante razonable. Las principales desviaciones están localizadas en $x/D=2.5$ en la temperatura adimensional. Este hecho era esperado debido a que la llama piloto laminar circundante fue modelizada como un flujo de productos de combustión calientes a su temperatura de equilibrio químico bajo estas condiciones. Junto con la desviación previamente mencionada, este flujo de productos calientes, en lugar de un desarrollo convencional de temperatura de llama, también causa una falta de temperatura en $x/D=8.5$. Debido a que las llamas objetivo de estudio de esta tesis no tienen una llama piloto de estabilización en su configuración, estas desviaciones carecen de importancia.

En la figura 62, que representa una posición cercana al inyector, los valores de temperatura máxima exceden los valores experimentales, tal y como ha sido mencionado, porque la llama piloto laminar ha sido modelizada como un *coflow* caliente de productos a su temperatura de equilibrio. Este hecho crea una zona sobrecalentada, comparando con los experimentos, en posiciones cercanas al inyector.

En la figura 59, que representa una posición lejana con respecto al inyector, y debido de nuevo a la modelización de la llama piloto laminar, la zona de alta temperatura presenta menores valores de temperatura que los experimentales. Adicionalmente, la zona de baja temperatura también presenta menores valores de temperatura que los experimentales.

Las figuras 60 y 61 representan un caso intermedio entre los dos anteriores. En estas posiciones la contribución de calor proveniente del *coflow* caliente de productos (que modeliza la llama piloto

laminar) es más aproximada a la contribución de calor de un desarrollo convencional de temperatura de una llama. Es claro que en estos casos la simulación predice mejor los perfiles de temperatura, especialmente en la figura 60.

Desde el punto de vista de la velocidad, todas las posiciones tienen una buena concordancia entre los valores de la simulación y los valores experimentales en el eje de simetría.

Las posiciones intermedias (figuras 60 y 61) de nuevo presentan mejores predicciones, al alejarse del eje de simetría, que el resto de casos.

En la figura 62, que representa una posición cercana al inyector, la concordancia en la primera parte de la gráfica, al alejarse del eje de simetría, es bastante buena. Lejos del inyector, la predicción del modelo sobrepasa los valores experimentales de la velocidad.

En la figura 59, que representa una posición alejada del inyector, el modelo predice de manera correcta el valor de la velocidad en el eje. Al alejarse de éste, el perfil de velocidad calculado decrece, al principio, de una manera ligeramente más rápida que el experimental. Después de esta parte inicial, tanto los valores calculados como los experimentales alcanzan valores similares. A partir de este punto, los valores calculados de la velocidad son ligeramente más altos que los experimentales.

6.2.2. Estudio de la combustión en condiciones similares a las de producción energética en ciclos semi-cerrados.

En esta sección se analizarán los resultados obtenidos en diferentes simulaciones consideradas como cercanas al punto de funcionamiento de una turbina de gas funcionando en condiciones de ciclo semicerrado para captura de CO₂.

Este ciclo correspondería al método de captura de CO₂ llamado oxidación. Un diagrama de este ciclo fue mostrado en la figura 55.

Existen diferentes aspectos a tener en cuenta, en relación con la presión de operación que puede ser encontrada en la cámara de combustión para este tipo de ciclos. Por una parte, Corchero et alia (Corchero, Timón, & Montañés, 2011) encontraron que este tipo de ciclos tendrían un máximo de su eficiencia para una relación de compresión total (OPR, Overall Pressure Ratio) con un valor cercano a 30, dependiendo del caso considerado. Por otra parte, los fabricantes de turbomaquinaria también estarían interesados en tratar de reutilizar, para este tipo de uso, sus modelos ya desarrollados. Teniendo en cuenta el ahorro económico que supondría la reutilización de equipamiento existente, se ha decidido tener en cuenta este segundo punto como el más importante a la hora de seleccionar la relación total de presiones OPR.

Un examen de los modelos de turbinas de gas actuales existentes en el mercado, revela que la relación total de presiones OPR del total de la etapa de compresión depende en gran medida del fabricante y del modelo, incluso más de lo que lo haría de la potencia del modelo considerado, tal y como se muestra la siguiente tabla:

Tabla 14 Especificaciones de varios modelos de turbinas de gas para producción eléctrica. Fuente: catálogos de los fabricantes e (International Turbomachinery, 2016)

Manufacturer	Model	Power (electrical) MW	Overall Pressure Ratio
Centrax	RB211	32	21:1
Centrax	Trent 60 DLE	53	33:1
Mitsubishi	M501J	330	23:1
Siemens	SGT-800	47	19:1
Siemens	SGT5-8000H	400	19.2:1
General Electric	LM6000PC	46	29.6:1
General Electric	LMS100	98	40:1
Pratt & Whitney	FT4000 SWIFTPAC 60	68.7	36.7:1
Pratt & Whitney	FT8 SWIFTPAC 25 DLN	25.5	19.5:1

Para poder cubrir el rango de relaciones de compresión en turbinas de gas que estén trabajando actualmente en el mercado, tres presiones de operación diferentes fueron seleccionadas:

- 2127825 Pa, representando una relación de compresión de 21:1, valor del Centrax RB211. Este caso representa el rango de relaciones de compresión bajas.
- 3039750 Pa, representando una relación de compresión de 30:1, valor del GE LM6000PC. Este caso representa el rango de relaciones de compresión intermedias.
- 4053000 Pa, representando una relación de compresión de 40:1, valor del GE LMS100. Este caso representa el rango de relaciones de compresión altas.

Asimismo, se tuvieron en cuenta varios aspectos de la pérdida de presión dentro del dominio fluido. El dominio fluido representa, en términos amplios, la parte interior de una cámara de combustión. Por esta razón, la pérdida de presión que se considere no puede ser un valor que mida las diferencias entre la parte previa a la cámara de combustión y la salida de la misma. Teniendo esto en cuenta, la información contenida en (Bailey, y otros, 2002) resulta ser de aplicación en nuestro caso. Teniendo en cuenta la longitud del dominio fluido estudiado, el valor considerado para P_{exit}/P_{inlet} fue igual a 0.985.

En lo referente a las condiciones de contorno en la entrada del chorro de la mezcla de combustible/oxígeno, se utilizaron los mismos perfiles experimentales de velocidad y energía cinética turbulenta que los de la llama F3, adimensionalizados en la coordenada espacial. El diámetro del inyector fue reducido para suministrar, en condiciones atmosféricas, la misma cantidad de CH₄ que la llama F3. El valor seleccionado para la velocidad de entrada del *coflow* fue 1.59 m/s para tener similares condiciones para el *coflow* que en la llama F3.

Con respecto a las temperaturas de inyección, la selección para los dos flujos considerados fue tal y como sigue:

- Entrada del *coflow*: la temperatura seleccionada fue 800K para los tres casos estudiados en esta sección. Este valor es cercano a la temperatura de salida de una compresión de aire desde 298K y presión atmosférica hasta la presión de operación, con una eficiencia igual a 0.9 y sin utilizar *intercoolers*.
- Entrada de la mezcla de combustible-oxígeno: el valor seleccionado para la temperatura de esta entrada no debería ser alto, aunque dependería de la tecnología de la ASU que se emplease (Smith & Klosek, 2001) (Dyer, Richards, Russek, & Taylor, 2000), variando desde las ya desarrolladas tecnologías criogénicas hasta las prometedoras tecnologías de membranas con transporte de iones. Cualquiera que sea la tecnología seleccionada, la temperatura esperada del O₂ producido no será muy alta. Por esta razón se seleccionó una temperatura de entrada igual a 298K, en un intento de dar cobertura a todas las diferentes posibilidades.

En lo referente a la composición del *coflow*, tres casos diferentes fueron estudiados:

- 1) Aire
- 2) 100% CO₂

- 3) Una composición más realista del flujo recirculado, calculada por Corchero et alia (Corchero, Timón, & Montañés, 2011). La composición utilizada en este caso se muestra la siguiente tabla:

Tabla 15 Composición del flujo recirculado utilizado (Corchero, Timón, & Montañés, 2011)

	% másico
CO ₂	87.42
Ar	6.5
O ₂	2.5
N ₂	0.78
H ₂ O	2.8

El dominio fluido utilizado es bidimensional axi-simétrico y se extiende 90R (siendo R el radio del inyector principal de la mezcla de combustible-aire en la llama F3) en la dirección de inyección y 61R en la dirección radial.

Cuatro mallas diferentes, parcialmente basadas en las mallas utilizadas en el caso test, con 172500, 149700, 128600 y 101700 nodos fueron utilizadas para asegurar la independencia de la solución con respecto a la malla utilizada. Los incrementos en el número de nodos fueron realizados principalmente en las partes del dominio fluido ocupadas por la llama y su estela y en zonas adyacentes a las mismas. Todas estas mallas son estructuradas, bidimensionales axisimétricas y fuertemente refinadas cerca de la entrada de combustible, tanto en dirección axial como en dirección radial. Los resultados mostrados en esta tesis corresponden a la malla más fina.

La independencia con respecto a la malla fue estudiada de acuerdo al procedimiento propuesto por Celik et alia (Celik, Ghia, & Roache, 2008), analizando la temperatura y las fracciones másicas de las especies principales en el eje de simetría para el caso del *coflow* de aire y 21 atm de presión de operación. Este procedimiento dará una medida de las desviaciones de los casos estudiados. Para todas las variables mencionadas anteriormente, y realizando el análisis utilizando las tres mallas más finas, el índice de convergencia de malla, Grid Convergence Index (GCI), estaba por debajo del 1%.

El área mínima de las celdas de la malla más fina es de 2.113E-8 m² y el valor de la calidad ortogonal mínima es igual a 9.999E-1 (estando los posibles valores de este parámetro comprendidos entre 0 y 1, donde 1 correspondería al mejor valor posible).

Se utilizaron esquemas de segundo orden '*second order upwind schemes*' para la discretización espacial. El método '*Green-Gauss node-based*' fue utilizado, por su parte, para calcular los gradientes.

La convergencia fue determinada mediante dos criterios. El primero asegura que el valor de ciertas magnitudes de interés (por ejemplo, la temperatura promedio del dominio fluido o la temperatura a la salida) están estabilizadas. El segundo criterio asegura que el valor de los residuos es menor o

igual que ciertos umbrales, establecidos en 10^{-6} para la ecuación de la energía y en 10^{-5} para el resto de casos.

Como condiciones de contorno a la entrada, los perfiles experimentales de velocidad y de energía cinética turbulenta a la entrada del inyector principal, calculados por Chen y Peters y contenidos en la referencia (Chen, y otros, 1996), fueron utilizados, adimensionalizados en la coordenada espacial. El diámetro del inyector fue reducido para proporcionar, en condiciones atmosféricas, la misma cantidad de CH_4 que la llama F3. El valor promedio del perfil de velocidad experimental es de 30 m/s. El perfil de energía cinética turbulenta fue utilizado para calcular el perfil de la tasa de disipación turbulenta (*turbulent dissipation rate*), siguiendo a Versteeg et alia (Versteeg & Malalasekera, 2007). Todo el resto de magnitudes turbulentas necesarias tuvo que ser estimado siguiendo a Versteeg et alia (Versteeg & Malalasekera, 2007). El valor seleccionado para la velocidad de entrada del *coflow* fue de 1.59 m/s para tener unas condiciones de *coflow* lo más similares posibles al caso de la llama F3.

Un resumen de las condiciones de contorno utilizadas se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 16 Resumen de las condiciones de contorno de velocidad y turbulencia utilizadas en los casos de oxidación.

	Velocidad m/s	Energía Cinética Turbulenta	<i>Turb. dissipation rate</i>
<i>Inlet Fuel</i>	Perfil experimental (Chen, y otros, 1996)	Perfil experimental (Chen, y otros, 1996)	Perfil calculado (Chen, y otros, 1996) (Versteeg & Malalasekera, 2007)
<i>Inlet Coflow</i>	1.59	Estimado (Versteeg & Malalasekera, 2007)	Estimado (Versteeg & Malalasekera, 2007)

La composición en la entrada de combustible '*Inlet Fuel*' es una mezcla de metano-oxígeno en condiciones estequiométricas. Se estudiaron tres diferentes composiciones de *coflows* que acompañan a la llama: aire, CO_2 puro, y una composición más realista de *coflow* recirculado, calculado por Corchero et alia (Corchero, Timón, & Montañés, 2011), cuya composición se muestra en la tabla 15.

6.2.2.1. Campo de temperaturas

El campo de temperaturas será analizado en esta sección, mostrando el efecto de la composición del *coflow* y de la presión de operación sobre la combustión.

Como primer paso, para poder comprobar más en profundidad los modelos seleccionados, un caso test introductorio simplificado fue realizado para comprobar la máxima temperatura obtenida cuando se realiza la oxicomcombustión en condiciones atmosféricas. La llama en este caso estaba rodeada por un *coflow* frío (298K) de aire. Este caso en concreto fue modelizado utilizando la malla de 101700 nodos. Las condiciones de contorno a la entrada fueron aplicadas de manera similar al resto de los casos de oxicomcombustión, tal y como fueron mostradas en la tabla anterior. La temperatura máxima obtenida (3046.4K) es coherente con los resultados obtenidos por Oh (Oh, Spectral characteristics of a premixed oxy-methane flame in atmospheric conditions, 2016).

A continuación se estudiará la combustión de una mezcla estequiométrica de metano-oxígeno en condiciones similares a las de producción energética, cuando se lleva a cabo rodeada de: un medio convencional (aire); un medio compuesto por CO₂ puro (un caso ideal donde el ciclo ha sido capaz de recircular y capturar CO₂ puro); y un medio con una composición más realista, cuya composición se muestra en la tabla 15 (en este caso el ciclo no ha sido capaz de recircular y separar completamente el CO₂).

Las presiones de operación en las que la combustión fue estudiada fueron 21, 30 y 40 atm.

La evolución de la temperatura a lo largo del eje de simetría, que contiene la posición de la boca del inyector y la dirección de inyección, se muestra en la siguiente figura para el caso de 30 atm.

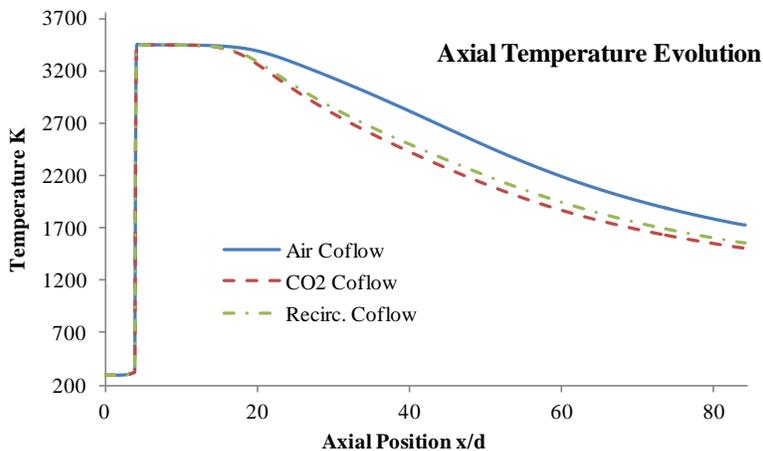


Figura 63 Evolución de la temperatura a lo largo del eje, casos 30 atm.

Como se puede observar, los tres casos estudiados tienen una evolución similar en la primera parte de la llama. Las principales diferencias aparecen en la parte final de las mismas. Se puede observar claramente que cuando la llama se produce rodeada de aire, su longitud (desde el punto de vista de

la temperatura) es la mayor de los tres casos considerados. Después de este final de llama, también se puede ver como para el caso del *coflow* de aire la temperatura de la estela es la más alta dentro de los casos considerados.

Si se analizan los casos que muestran un entorno representativo de un ciclo semicerrado utilizado para captura de CO₂, se puede ver claramente que sus longitudes de llama (desde un punto de vista de la temperatura) son más cortas que la longitud de llama en el caso del *coflow* de aire.

Si también se comparan entre ellos estos dos casos representativos de un ciclo semicerrado para captura de CO₂ (desde un punto de vista de la temperatura), también queda claro que el caso de CO₂ puro tiene una longitud de llama más corta y una menor temperatura en la estela.

Se podría decir que, aunque el caso del *coflow* recirculado tiene un comportamiento muy similar al del caso de CO₂ puro, también tiene ciertas similitudes con el caso de aire.

Esta menor temperatura en los dos casos del *coflow* con composición basada en el CO₂ permite a la turbina de alta presión (HPT) trabajar en un rango de temperaturas que podría ser considerado como más aceptable en relación con las súper aleaciones disponibles en este momento en el mercado.

Este hecho también se puede ver en las siguientes figuras, donde la evolución de la temperatura se muestra en dirección perpendicular al eje de simetría.

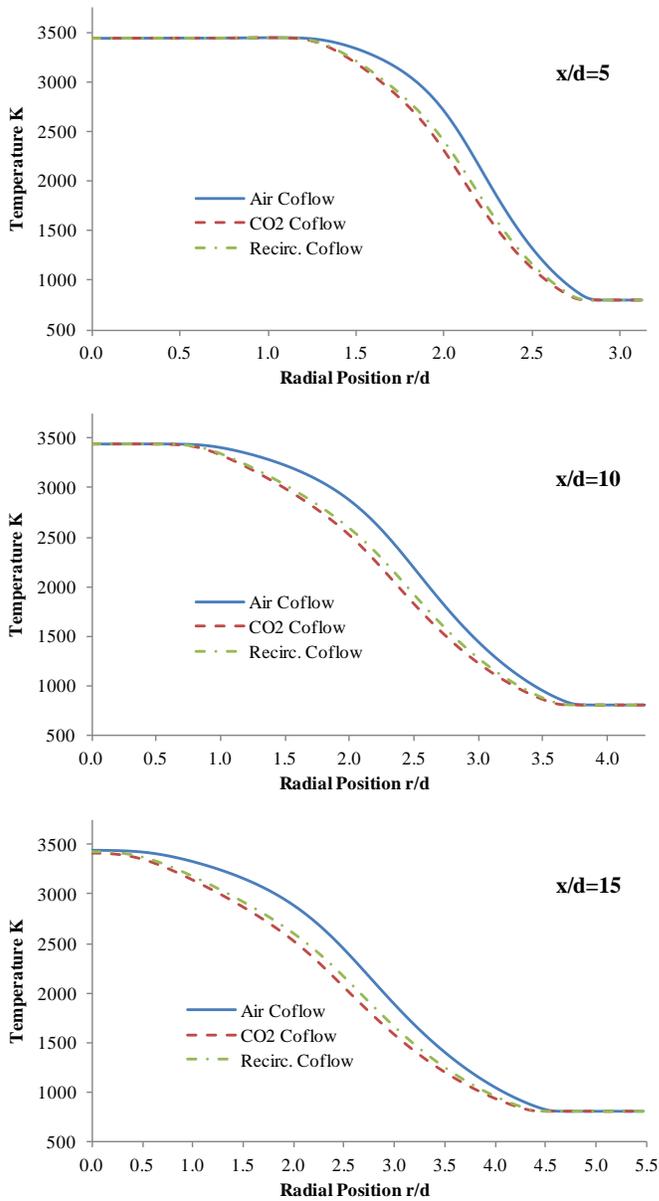


Figura 64 Evolución de la temperatura en diferentes localizaciones, dirección perpendicular al eje de inyección, casos 30 atm.

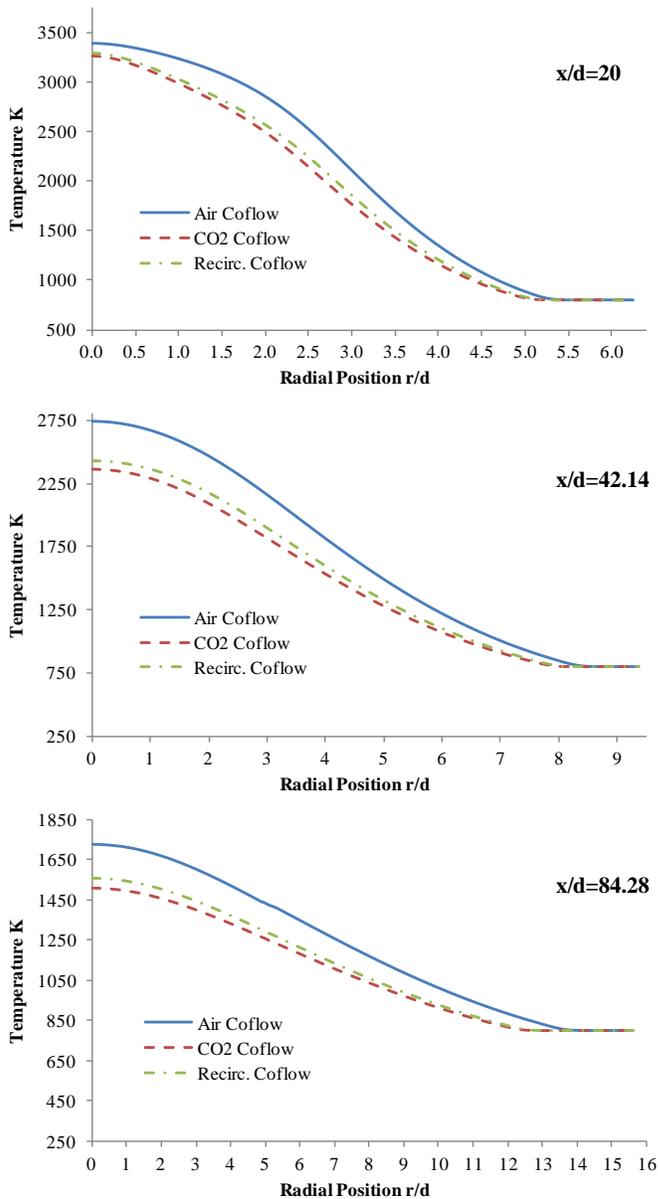


Figura 65 Evolución de la temperatura en diferentes localizaciones, dirección perpendicular al eje de inyección, casos 30 atm.

Si se comparan las diferentes posiciones x/D entre ellas, se puede observar lo siguiente al alejarse del inyector:

- La temperatura en el eje (posición radial igual a cero) inicialmente mantiene su valor, pero progresivamente disminuye cualquiera que sea la composición del *coflow* considerada. También queda claro que el *coflow* de aire tiene una mayor temperatura, excepto por aquellas posiciones que podrían ser consideradas como próximas al inyector, donde la temperatura es la misma. Este hecho también queda claro en la salida del dominio y sus repercusiones serán analizadas posteriormente.

- La zona de alta temperatura, en aquellas posiciones x/D cercanas al inyector, es mayor que en aquellas posiciones x/D alejadas del mismo (esta zona de alta temperatura progresivamente disminuye su tamaño al alejarse del inyector). Este hecho ocurre cualquiera que sea la composición del *coflow* considerada.
- La zona de mezclado entre llama y *coflow* (desde un punto de vista de la temperatura) es mayor al alejarse del inyector, cualquiera que sea la composición del *coflow* considerada.

Si se comparan los diferentes casos de composiciones de los *coflows* entre ellos, se puede observar lo siguiente:

- Al alejarse del inyector (desde la entrada hacia la salida) el *coflow* de aire mantiene una temperatura más alta que los casos de CO_2 (excepto para aquellas partes donde la temperatura es la misma). El *coflow* de CO_2 puro tiene una temperatura menor que el *coflow* con una composición más realista de fluido recirculado (excepto para aquellas partes donde la temperatura es la misma). Pese a que esta mayor temperatura en el caso del *coflow* recirculado es suficientemente clara, también es remarcable que sus valores están más cercanos al caso de CO_2 puro que al caso de aire. Esta reducción en la temperatura, cuando se produce un mezclado con dióxido de carbono, también fue encontrada por Li et alia (Li, Chen, Lin, & Chao, 2015) al realizar la combustión utilizando una mezcla de oxígeno y CO_2 como diluyente.
- La zona de mezclado entre llama y *coflow* (desde un punto de vista de la temperatura) es mayor en el caso del *coflow* de aire que en los casos de los *coflows* basados en el CO_2 . Todas las diferencias previas (en todas las diferentes posiciones x/D) tienden a cero al alejarse del eje del inyector, fuera de la zona de mezclado entre llama y *coflow*.

En términos generales, se podría decir que el *coflow* recirculado tiene un comportamiento similar al *coflow* compuesto por CO_2 puro, bajando la temperatura de la zona de mezclado entre llama y *coflow*, y reduciendo su tamaño, aunque todo ello de una forma menos pronunciada.

6.2.2.1.1. Efecto de la presión

En esta sección se muestran las diferencias en el campo de temperaturas, provocadas por las diferencias en las presiones de operación, para los tres diferentes *coflows* estudiados. Estas diferencias en las presiones de operación provienen del uso de diferentes compresores. Para poder abarcar todo el rango de relaciones de compresión en turbinas de gas que están trabajando hoy en día en el mercado, se seleccionaron tres presiones de operación diferentes: 21, 30 y 40 atm. Estos valores llevarían a las presiones de operación en las cámaras de combustión de los siguientes modelos: Centrax RB211, GE LM6000PC y GE LMS100.

La evolución de la temperatura a lo largo del eje de simetría, que contiene la posición y dirección del inyector, se muestra para las mencionadas presiones de operación y *coflow* de aire en la figura 66, para el *coflow* de CO₂ en la figura 67 y para el *coflow* recirculado en la figura 68.

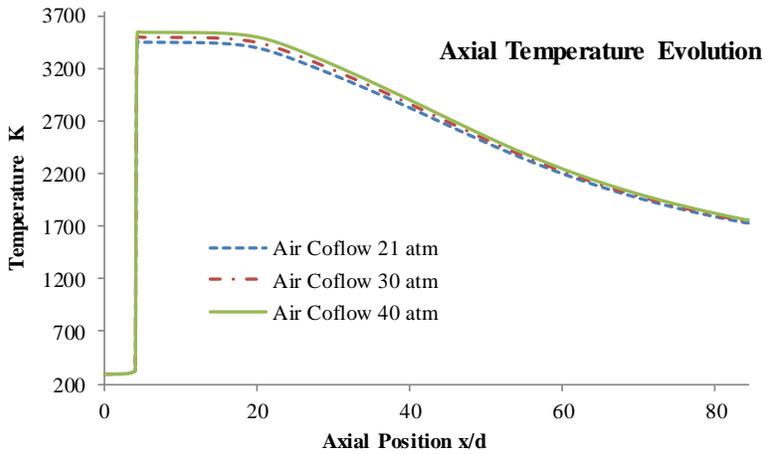


Figura 66 Evolución de la temperatura a lo largo del eje, *coflow* aire, diferentes presiones.

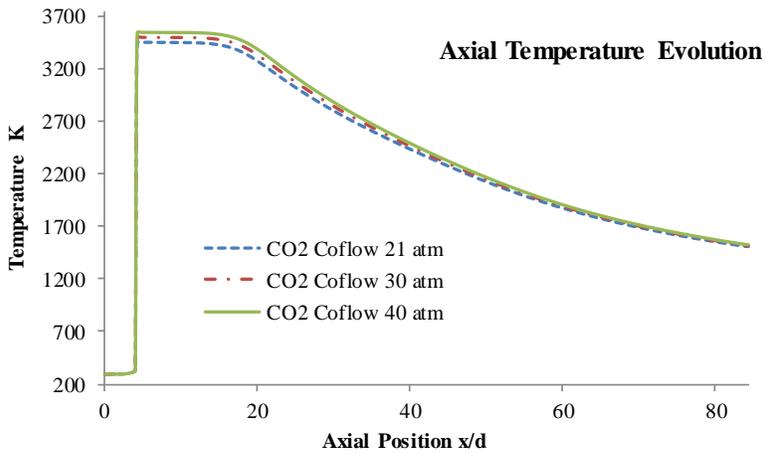


Figura 67 Evolución de la temperatura a lo largo del eje, *coflow* CO₂, diferentes presiones.

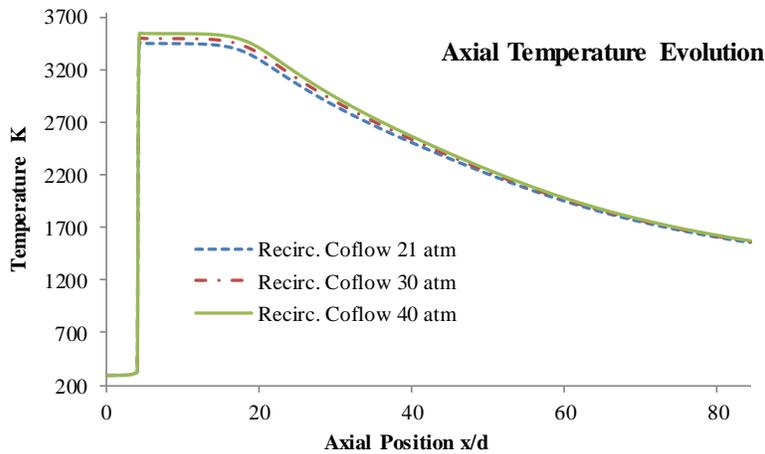


Figura 68 Evolución de la temperatura a lo largo del eje, *coflow* recirculado, diferentes presiones.

Como se puede observar en las figuras 66 a 68 para los tres *coflows* estudiados, los incrementos realizados en la presión de operación dan como resultado un incremento en la temperatura máxima obtenida. Este incremento en la temperatura de combustión, al aumentar la presión de operación, fue encontrado experimentalmente por Yamamoto et alia (Yamamoto, Kobayashi, Arai, & Tanaka, 1997) en llamas premezcladas de metano-aire.

Como también se puede observar, esta diferencia en las temperaturas disminuye al alejarse del inyector, debido al mezclado entre las llamas y sus *coflows* circundantes. También es remarcable que los *coflows* basados en el CO_2 presentan menores diferencias en la salida (entre las diferentes presiones estudiadas) que en el caso del *coflow* de aire.

Las figuras 66 a 68 también muestran que incrementos en la presión de operación producen incrementos en la longitud de la llama, desde un punto de vista de la temperatura.

Las figuras 69 y 70 muestran la evolución de la temperatura, perpendicularmente al eje de simetría, para el caso del *coflow* recirculado y las tres presiones y operación mencionadas.

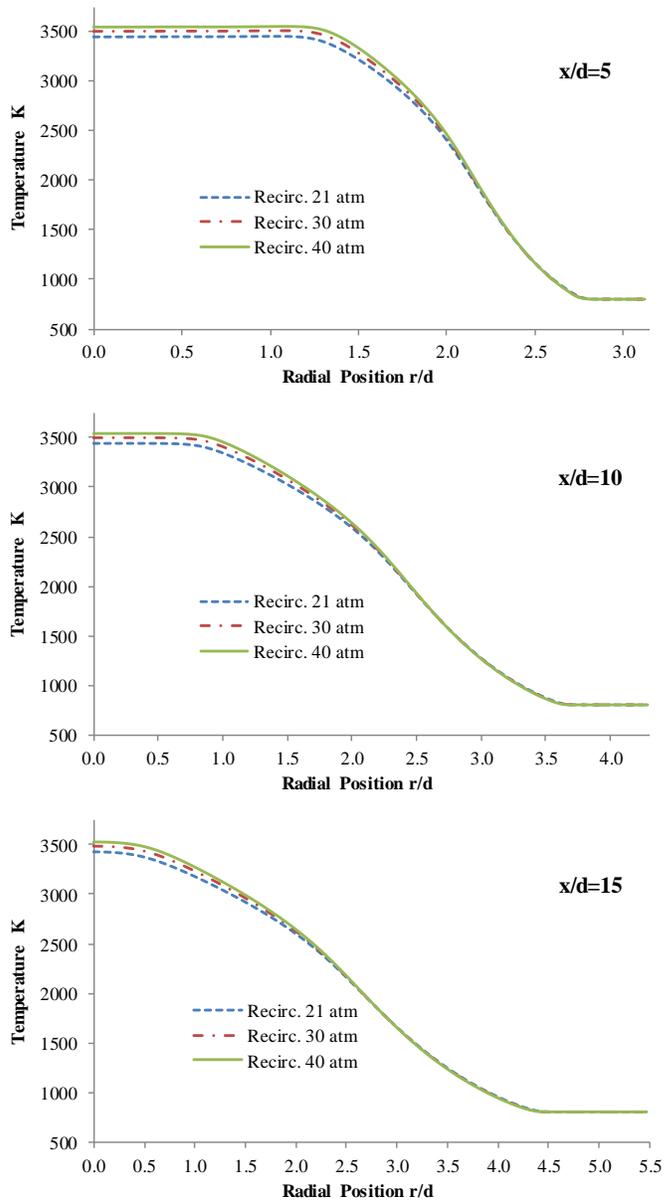


Figura 69 Evolución de la temperatura en diferentes localizaciones, dirección perpendicular al eje de simetría, *coflow* recirculado.

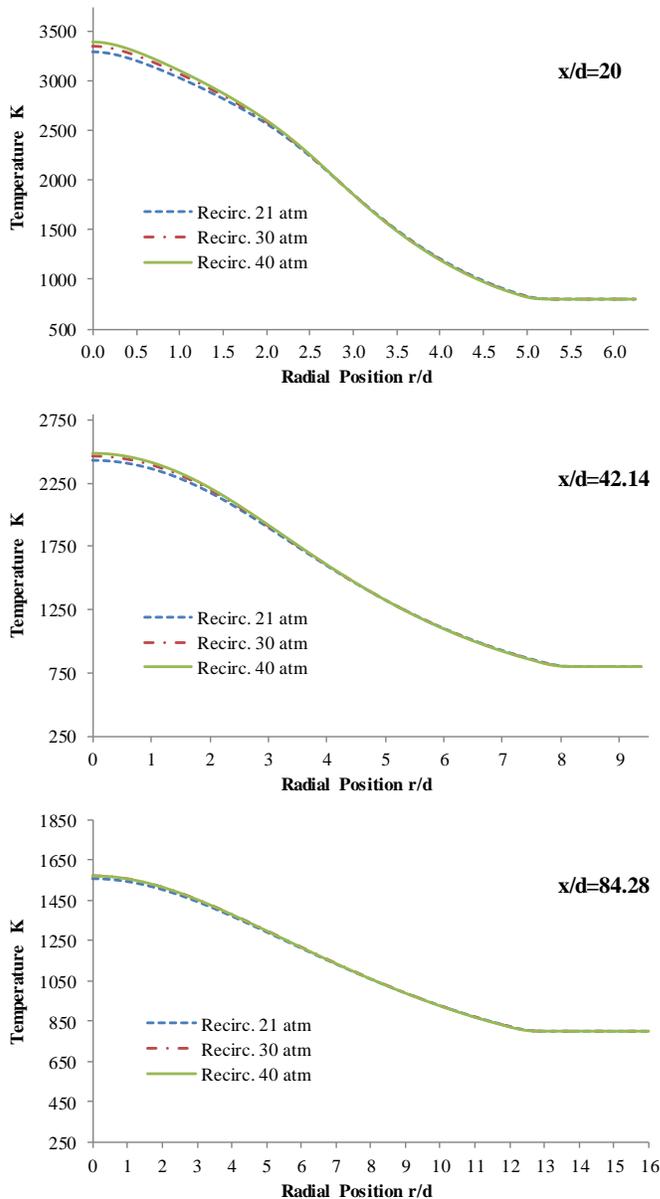


Figura 70 Evolución de la temperatura en diferentes localizaciones, dirección perpendicular al eje de simetría, *coflow* recirculado.

Las figuras 69 y 70 muestran el efecto de incrementar la presión de operación sobre el campo de temperaturas obtenido. Es claro que incrementos en la presión operación producen incrementos en la temperatura obtenida.

Este incremento en la temperatura es más claro aquellas posiciones cercanas al inyector, siendo este efecto reducido en aquellas posiciones lejanas al mismo. Las diferencias son suavizadas en las posiciones distantes del inyector debido al mezclado con el *coflow* circundante.

Alejándose perpendicularmente de la posición del eje (que contiene la posición del inyector), también queda patente que la zona de altas temperaturas es mayor en aquellas posiciones x/d cercanas al inyector.

También es claro que la estela de la llama incrementa su tamaño (perpendicularmente al eje) al considerar posiciones x/d alejadas del inyector.

Todas estas diferencias en la temperatura están mucho más suavizadas en la salida ($x/d=84.28$), aunque las diferencias todavía pueden ser observadas, especialmente cuando se compara el caso de menor presión con el caso de mayor presión.

6.2.2.2. Condiciones de entrada a la turbina de alta presión (HPT)

La entrada a la turbina de alta presión (HPT) empieza justamente en el final de la cámara de combustión (de hecho, la salida de la cámara de combustión es considerada como la entrada al dominio fluido de la turbina de alta presión). Así pues, cualquier diferencia en esta posición tendrá un impacto importante en las condiciones de funcionamiento de la HPT y de la totalidad de la etapa de turbinas.

Las simulaciones realizadas mostraron que las principales diferencias en esta posición vienen dadas por el uso de diferentes *coflows*. El efecto de diferentes relaciones de compresión (excepto por las variaciones en los valores de la densidad) resulta ser mucho menor que el efecto de cambiar la composición del *coflow*.

Esta es la razón por la que sólo los resultados obtenidos para el caso de presión intermedia (30 atm) son analizados en esta parte.

6.2.2.2.1. Densidad

Como se puede ver en la siguiente figura, en los casos en los que la composición del *coflow* es principalmente CO₂, los valores de densidad son mayores que los valores correspondientes con un *coflow* convencional de aire. Este hecho sucede no sólo en la parte donde los *coflows* están casi inalterados, sino que también sucede en las estelas de las llamas. Esto es debido al mezclado entre las estelas y sus correspondientes *coflows* (los pesos moleculares de los casos basados en el CO₂ son mayores que el peso molecular promedio del aire).

Como también se puede ver, los valores de densidad son mayores para el caso de CO₂ puro que para el caso del *coflow* recirculado.

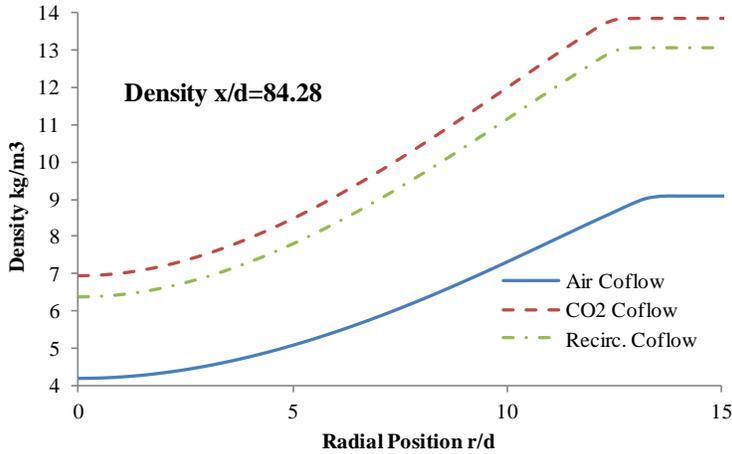


Figura 71 Densidad en la salida de la cámara de combustión para los tres *coflows* estudiados, casos 30 atm.

6.2.2.2.2. Viscosidad molecular

Como puede ser observado en la siguiente figura, en aquellos casos en los que la composición del *coflow* es principalmente CO_2 , los valores de la viscosidad molecular (a las temperaturas existentes en el outlet en estos tres casos), son menores que los valores obtenidos con el *coflow* convencional de aire. Este hecho ocurre no sólo en las partes donde los *coflows* están casi inalterados, sino también en las estelas de la llama, debido al mezclado entre las estelas y sus *coflows*.

El caso del *coflow* recirculado parece tener un comportamiento intermedio entre el caso de CO_2 puro y el caso de aire.

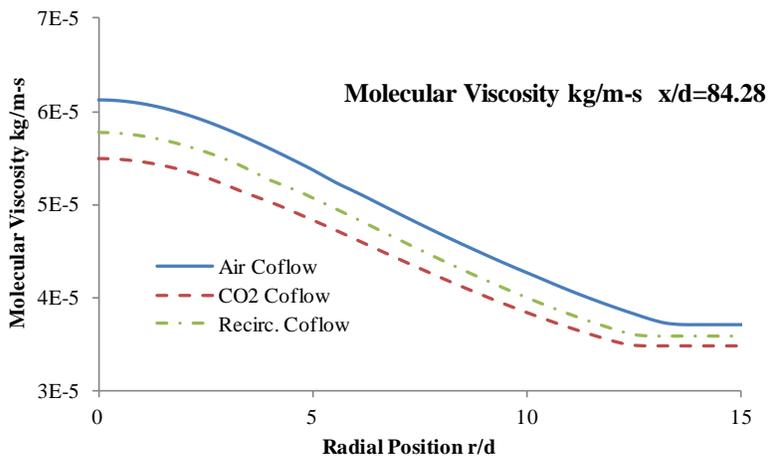


Figura 72 Viscosidad molecular a la salida para los diferentes casos estudiados, casos 30 atm.

6.2.2.2.3. Velocidad del sonido

La siguiente figura muestra que los dos casos de *coflows* con composición principalmente basada en el CO₂ tienen una velocidad del sonido a la salida bastante menor, no sólo en las estelas de las llamas sino también en los *coflows* inalterados.

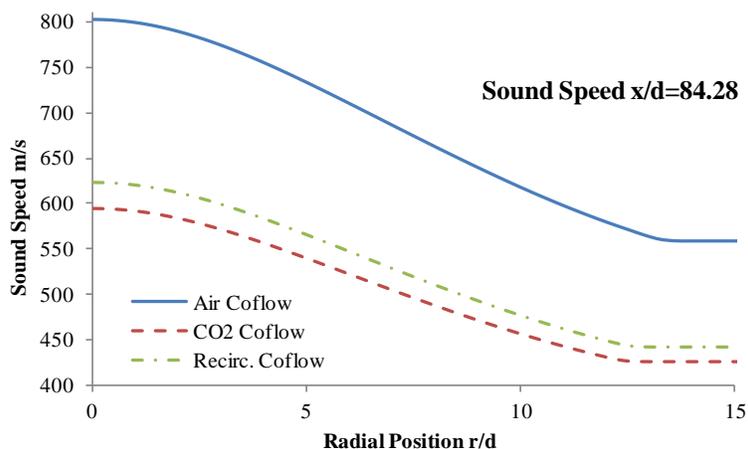


Figura 73 Velocidad del sonido a la salida para los diferentes casos estudiados, casos 30 atm.

Este hecho supone uno de los problemas más importantes existentes con este tipo de fluidos: el flujo puede convertirse fácilmente en supersónico, especialmente en las turbinas. Esto hace que la eficiencia de las turbinas decrezca drásticamente, tal y como se mostró en el capítulo 5 de esta tesis (González Álvarez & Gonzalo de Grado, 2016), junto con otros problemas asociados.

Si se compara el caso del *coflow* formado por CO₂ puro y el caso del formado por el fluido recirculado, se puede ver que el caso del fluido recirculado no tiene un comportamiento intermedio entre el caso de CO₂ puro y el caso de aire. Aunque la velocidad del sonido en el caso del fluido recirculado es mayor que la velocidad del sonido en el caso del CO₂ puro, sus valores están mucho más cercanos al caso de CO₂ puro que al caso de aire.

6.2.2.2.4. Velocidad axial

Como se puede ver en la siguiente figura, la velocidad axial (la componente radial podría ser considerada despreciable para todos estos casos) en el caso del *coflow* de aire es mayor en la estela de la llama que lo que lo sería en los casos equivalentes con composición basada en el CO₂. Todos estos casos tienen el mismo valor de velocidad en el *coflow* inalterado.

Una comparación entre los dos casos de composición basada en el CO₂ muestra que, aunque el caso del fluido recirculado tiene unos valores de velocidad axial ligeramente mayores en la estela de la llama, dichos valores son similares en ambos casos.

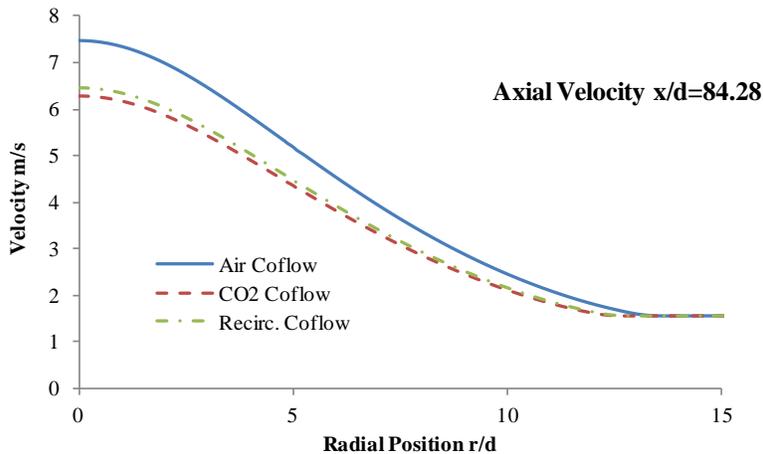


Figura 74 Velocidad axial a la salida para los tres casos estudiados, casos 30 atm.

6.2.2.2.5. Temperatura

Como se mostró en la sección 6.2.2.1. (ver figura 65, posición $x/d=84.28$) del campo de temperaturas, la temperatura en el caso del *coflow* convencional de aire es mayor que la temperatura en los casos con un *coflow* cuya composición está basada en el CO₂. De nuevo, el caso con el *coflow* recirculado parece tener un comportamiento que podría ser considerado más similar al caso del *coflow* de CO₂ puro, aunque comparte algunas similitudes con el caso del *coflow* de aire convencional.

Esta reducción de la temperatura en la entrada de la etapa de turbinas, cuando se produce un mezclado con dióxido de carbono, también fue encontrada por Best et alia (Best, Finney, Ingham, & Pourkashanian, 2016) al inyectar CO₂ en la entrada de una micro-turbina de gas, comparado con los casos en los que no se había inyectado CO₂.

Esta menor temperatura en los *coflows* de composición basada en el CO₂ puede ser considerada de las dos siguientes maneras:

- En primer lugar, aunque la temperatura de la llama en los casos de oxicomustión es mayor que si se quemase con aire, los *coflows* basados en el CO₂ ayudarán a las turbinas a trabajar en un rango de temperaturas más apropiado para los materiales disponibles hoy en día en el mercado, especialmente para la turbina de alta presión (HPT).

- En segundo lugar, será necesario utilizar una mayor cantidad de combustible para calentar el total del dominio fluido al mismo nivel de temperaturas que tendría si el *coflow* fuese de aire.

Aunque la temperatura a la entrada de la turbina de alta presión (HPT) puede ser menor en algunos puntos para los dos casos de CO₂ estudiados (comparados con el caso del *coflow* de aire), se debería tener en cuenta que el calor específico c_p de estos nuevos fluidos basados en el CO₂ es mayor que el calor específico c_p del aire, como se muestra en la siguiente figura.

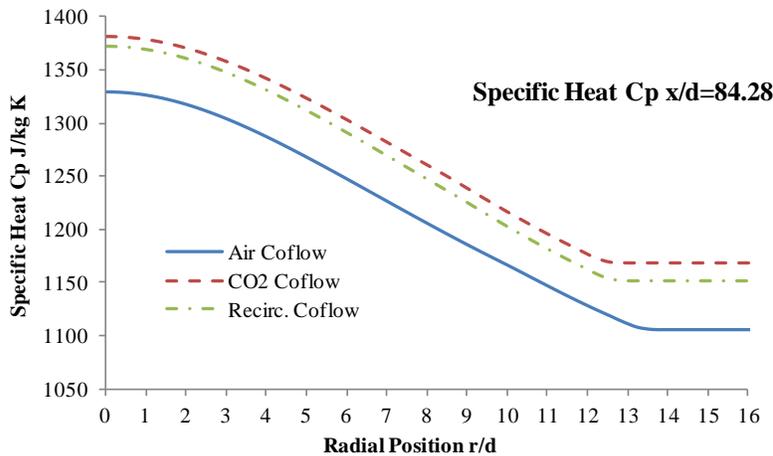


Figura 75 Calor específico del fluido de trabajo a la salida para los tres casos estudiados, casos 30 atm.

Estos mayores valores del calor específico c_p tendrán un impacto importante sobre el total del ciclo: el ciclo de vapor, representado en la figura 55 como un simple condensador, tendrá un papel más importante en las actuaciones del total del ciclo. Si siempre es deseable tener un ciclo combinado y no solamente la turbina de gas, ahora el flujo de salida de la turbina de gas tendrá todavía más energía residual que podría ser utilizada en un ciclo de vapor para mejorar la eficiencia global.

6.3. Conclusiones parciales

Hoy en día los productores de electricidad y los fabricantes de turbo maquinaria tienen un especial interés en comprender la fenomenología dentro de los ciclos semi-cerrados con oxidación y captura de CO₂. Este conocimiento les podría permitir reutilizar en estas nuevas condiciones maquinaria existente o les podría ayudar en el proceso de rediseño de los equipos. Una de las partes fundamentales en estos ciclos es la cámara de combustión.

En esta parte de la tesis se analiza la combustión cuando se lleva a cabo en condiciones de premezcla con oxígeno puro. Para este propósito, se escogió un modelo cuyas condiciones pudieran considerarse representativas de las existentes en la parte interior de una cámara de combustión trabajando en un ciclo semicerrado para captura de CO₂.

Este estudio fue realizado utilizando métodos de dinámica de fluidos computacional (*Computational Fluid Dynamics*, CFD), en los que tanto el mezclado como las reacciones químicas fueron tenidos en cuenta. Para este propósito se utilizó el mecanismo de reacción detallado Grimech 3.0 (Smith, y otros, s.f.) con 53 especies y 325 reacciones.

Se estudió la combustión con diferentes composiciones del flujo principal que la rodea (*coflow*), cubriendo los casos de aire, CO₂ puro y una composición más realista de fluido recirculado (Corchero, Timón, & Montañés, 2011). La variación en la composición del fluido circundante a la llama (*coflow*) demostró tener un efecto importante, no sólo en el campo de temperaturas obtenido, sino también en las condiciones a la salida de la cámara de combustión y, por tanto, a la entrada de la turbina de alta presión.

Como se ha mostrado en los cálculos realizados, la temperatura máxima de combustión es mayor en los casos de oxidación que en el caso de una turbina de gas convencional. Esto podría causar un problema importante, especialmente para la turbina de alta presión (*high pressure turbine*, HPT). Sin embargo, las importantes diferencias en la composición del *coflow* (estando ahora principalmente compuesto por CO₂) reduce este problema, bajando de manera importante la temperatura promedio del total del dominio fluido, así como la temperatura que se puede encontrar a la entrada de la turbina de alta presión (HPT).

La relación de compresiones de la etapa de compresión también influye en el campo de temperaturas obtenido, incrementando la temperatura máxima y la zona de influencia de la llama. Sin embargo, el impacto de la relación de compresiones es mucho menor que el de la composición del *coflow*.

Algunas de las principales diferencias que se encontraron en la entrada de la turbina de alta presión (HPT) son las siguientes:

- Los *coflows* cuya composición se basa en el CO₂ presentan mayores valores de densidad.

- La velocidad del sonido es drásticamente menor en los casos en los que la composición del *coflow* está basada en el CO₂. Este hecho crea fácilmente zonas sónicas dentro de las turbinas (González Álvarez & Gonzalo de Grado, 2016).
- Se pueden esperar cambios no despreciables en lo que respecta a los valores de la velocidad en la entrada de la turbina de alta presión (HPT).

Analizando la turbina de gas en conjunto, los casos con el *coflow* basado en el CO₂ presentan mayores valores del calor específico c_p , lo cual aumenta la importancia de instalar un ciclo de vapor para crear un ciclo combinado. La contribución del ciclo de vapor al ciclo total también sería más importante que en el caso de una turbina de gas convencional.

7. Conclusiones generales

En esta parte de la tesis se procederá al análisis de las principales conclusiones obtenidas durante la realización de las diferentes simulaciones.

En una primera parte se comparó, por un lado, el funcionamiento de una turbina de baja presión (LPT, *Low Pressure Turbine*) trabajando con un fluido convencional de trabajo para esa parte de la turbina y, por otro, trabajando con un fluido correspondiente a un ciclo semicerrado con oxcombustión y captura de CO₂.

En una segunda parte se estudió el funcionamiento de un modelo representativo de la parte interior de una cámara de combustión trabajando en un ciclo semicerrado con oxcombustión y captura de CO₂, analizando asimismo las diferencias provocadas por cambios en la composición del flujo circundante (*coflow*).

En lo que al funcionamiento de la turbina de baja presión LPT se refiere, los principales puntos a destacar (comparando el comportamiento con el nuevo fluido basado en el CO₂ y con el fluido convencional) resultan ser los siguientes:

- Manteniendo las condiciones de contorno a la entrada de la turbina de baja presión, la eficiencia del funcionamiento de la turbina con el nuevo fluido cae para potencias menores del 85% de la potencia nominal con aire. Asimismo, la eficiencia cae también, drásticamente en este caso, para potencias mayores del 85% de la potencia nominal con aire.
- La disminución relevante de la eficiencia, con el nuevo fluido y para potencias superiores al 85% de la nominal con aire, está motivada en gran parte por la menor velocidad del sonido en el nuevo fluido de trabajo. Este hecho provocaba la aparición de zonas sónicas o supersónicas para potencias mayores, cayendo la eficiencia drásticamente debido a ello.
- La distribución de la potencia por etapas de la turbina se ve ostensiblemente modificada. Las últimas etapas, con el nuevo fluido de trabajo, generan un aporte relativo mucho más importante al total de la potencia generada que en el caso del fluido convencional.
- Debido a lo anterior, el diagrama de Smith cambia completamente.
- El comportamiento del ángulo de incidencia de la corriente en el borde de ataque a lo largo de las filas (con el nuevo fluido de trabajo) resulta ser muy diferente al que tenía la turbina trabajando con el fluido convencional de trabajo pero al 85% de la potencia nominal.
- Debido a que casi todas las etapas de la turbina (trabajando con el nuevo fluido y al 85% de la potencia nominal) presentan un ángulo de incidencia negativo en el borde de ataque, el comportamiento en esa zona de la cara de succión y de la cara de presión se ve intercambiado. Lo anterior puede provocar efectos mecánicos de torsión adicionales en los álabes.
- El nuevo fluido demuestra tener una mayor tendencia a la aceleración, en su recorrido a lo largo de la turbina, que el fluido convencional de trabajo. De esta forma, se constata la facilidad de formación de zonas sónicas en la etapa final de la turbina.

En lo que a la combustión se refiere, los principales puntos a destacar en las diferencias en el funcionamiento son los siguientes:

- La temperatura máxima de la llama es mayor en el caso de las llamas de metano-oxígeno que en el caso de las llamas de metano-aire.
- La existencia de los coflujos (*coflows*) de composición basada principalmente en el CO₂ (alrededor de las llamas de metano-oxígeno) provoca una disminución considerable en la temperatura de la estela de la llama, en comparación con la evolución de la temperatura con un *coflow* de aire.
- Debido a lo anterior, se necesitaría más cantidad de combustible para calentar, al mismo nivel, el mismo volumen de cámara de combustión, en el caso de los fluidos de trabajo basados en el CO₂. Debido a lo anterior y al mayor calor específico de los nuevos fluidos basados en el CO₂, es todavía más importante la instalación de un ciclo de vapor asociado para formar un ciclo combinado.
- La longitud de llama, desde un punto de vista de la temperatura, se ve disminuida en el caso de los *coflows* basados en el CO₂, en comparación con el *coflow* de aire.
- Los *coflows* basados en el CO₂ generan un campo de temperaturas a la entrada de la turbina de alta presión (HPT, *High Pressure Turbine*) más adaptado a las super aleaciones existentes en el mercado hoy en día (para la longitud de cámara de nuestro caso, la disminución de temperatura a la salida de la cámara de combustión está en torno a los 200K, dependiendo del *coflow* considerado).
- La velocidad axial en la entrada a la turbina de alta presión, y para la zona de la estela de la llama, es mayor para el caso del *coflow* de aire que para los casos de los *coflows* basados en el CO₂.
- La velocidad del sonido a la entrada de la turbina de alta presión HPT, para los *coflows* basados en el CO₂, se ve reducida en torno a un 23% con respecto a la que tendría si la composición del *coflow* fuera aire.

Como se ha mostrado con anterioridad, los graves problemas que puede provocar el cambio climático hacen necesaria la reducción de las emisiones a la atmósfera de gases de efecto invernadero.

Esto se puede lograr utilizando las energías renovables, pero su principal problema reside en el hecho de que no siempre existe disponibilidad de las mismas. Adicionalmente, en la actualidad tampoco existe la posibilidad de guardar eficientemente grandes cantidades de energía eléctrica que pudiesen soslayar el problema anterior. Debido a ello, no es fácil utilizar la energía generada durante los periodos en los que existe abundancia de energías renovables en aquellos otros periodos de carencia energética.

Es en este punto cuando cobra importancia la generación de energía bajo demanda utilizando combustibles fósiles, pero sin emitir gases contaminantes o gases de efecto invernadero a la atmósfera.

Como principal inconveniente de los estos métodos está el hecho de que se traducen, por lo general, en una disminución en la eficiencia de los ciclos de potencia utilizados (salvo en el caso de sustitución de la cámara de combustión por una celda de combustible). Adicionalmente, presentan el problema de tener que buscar una solución no contaminante a los gases de efecto invernadero capturados.

Hasta que no se logre el almacenamiento eficiente de grandes cantidades de energía, la única alternativa a todo lo anterior sería la energía nuclear. Mientras la energía nuclear siga utilizando o generando materiales radiactivos, los problemas mencionados en el párrafo anterior resultan tener menos importancia de lo que podría parecer en un primer momento.

Como posibles futuras líneas de investigación estarían:

- El análisis de la etapa de compresión, al igual que se ha hecho con la etapa de turbinas.
- El estudio de una cámara de combustión real funcionando en condiciones de oxicomcombustión.
- El acoplamiento entre los diferentes estudios realizados.
- El estudio de las implicaciones que tendrían los resultados de todos los estudios anteriores sobre el total del ciclo.

Como se ha visto, tanto en los estudios llevados a cabo para la realización de esta tesis, como en la revisión bibliográfica, la generación de energía utilizando combustibles fósiles y capturando los gases de efecto invernadero generados resulta ser una opción a considerar en desarrollos futuros.

8. Bibliografía

- EPA (United States Environmental Protection Agency). (2013). *Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2011*.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). (2007). *Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press.
- AIE. (n.d.). IEA. Retrieved from <https://www.iea.org/>
- Amann, J. M., & Kanniche, M. (2009). Reforming Natural Gas for CO₂ Pre-Combustion Capture in Combined Cycle Power Plant. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 67-76.
- Amann, J. M., Kanniche, M., & Bouallou, C. (2009). Natural gas combined cycle power plant modified into an O₂/CO₂ cycle for CO₂ capture. *Energy Conversion and Management*.
- America's Climate Choices: Panel on Advancing the Science of Climate Change; National Research Council. (2010). *Advancing the Science of Climate Change*. The National Academies Press.
- Aresta, M. (2010). *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. Wiley.
- Bachu, S. (2000). Sequestration of CO₂ in geological media: Criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conversion and Management*.
- Bailey, J. C., Intile, J., Fric, T. F., Tolpadi, A. K., Nirmalan, N. V., & Bunker, R. S. (2002). Experimental and numerical study of heat transfer in a gas turbine combustor liner. *ASME Turbo Expo 2002: Power for Land, Sea, and Air. American Society of Mechanical Engineers, 2002*, 187-197.
- Best, T., Finney, K. N., Ingham, D. B., & Pourkashanian, M. (2016). Impact of CO₂-enriched combustion air on micro-gas turbine. *Energy*, 1138-1147.
- Boot-Handford, M., Abanades, J., Anthony, E., Blunt, M., Brandani, S., Mac Dowell, N., & Fernández, J. (2014). Carbon capture and storage update. *Energy and Environmental Science*, 130-189.
- Borghini, R. (1984). Assessment of a theoretical model of turbulent combustion by comparison with a simple experiment. *Combustion and Flame*, 149-164.
- Boyce, M. P. (2011). *Gas Turbine Engineering Handbook*. Elsevier.
- Breault, R. W. (2010). Gasification processes old and new: a basic review of the major technologies. *Energies*, 216-240.

- Budzianowski, W. M. (2016). Explorative analysis of advanced solvent processes for energy efficient carbon dioxide capture by gas–liquid absorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 49, 108-120.
- Cambray, R. S., Cawse, P. A., & Garland, J. A. (1987). Observations on radioactivity from the Chernobyl accident. *Nuclear Energy*, 26(2), 77-101.
- Candel, S., & Poinso, T. (1990). Flame stretch and the balance equation for the flame area. *Combustion*, 1–15.
- Casero, P., Coca, P., García-Peña, F., & Hervás, N. (2013). CO₂ emissions reduction technologies in IGCC: ELCOGAS's experiences in the field. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 253–265.
- Celik, I., Ghia, U., & Roache, P. (2008). Procedure for estimation and reporting of uncertainty due to discretization in {CFD} applications. *Journal of fluids {Engineering-Transactions} of the {ASME}*, 130.
- Chase, M. W. (1998). NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth edition. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*.
- Chen, Y.-C., Peters, N., Schneemann, G., Wruck, N., Renz, U., & Mansour, M. (1996). The detailed flame structure of highly stretched turbulent premixed methane-air flames. *Combustion and Flame*, 223-244.
- Choi, S., Drese, J. H., & Jones, C. W. (2009). Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from. *ChemSusChem*, 796-854.
- Chui, E. H., & Raithby, G. D. (1993). Computation of Radiant Heat Transfer on a Non-Orthogonal Mesh Using the Finite-Volume Method. *Numerical Heat Transfer*, 269–288.
- Colin, O., Angelberger, C., & Benkenida, A. (2003). 3D Modeling of Mixing, Ignition and Combustion Phenomena. *Oil & Gas Science and Technology*, 47–62.
- Corchero, G., Timón, V. P., & Montañés, J. (2011). A natural gas oxy-fuel semiclosed combined cycle for zero CO₂ emissions: a thermodynamic optimization. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*.
- Crowley, T. J. (2000). Causes of Climate Change over the past 1000 Years. *Science*, 289(5477), 270-277.
- D'Alessandro, D. M., Smit, B., & Long, J. R. (2010). Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 6058-6082.
- Damle, S., Dang, T., & Reddy, D. (1997). Throughflow method for turbomachines applicable for all flow regimes. *Journal of Turbomachinery*.

- Daraboina, N., Ripmeester, J., & Englezos, P. (2013). The impact of SO₂ on post combustion carbon dioxide capture in bed of silica sand through hydrate formation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 97-103.
- De La Calzada, P., & Alonso, A. (2003). Numerical investigation of heat transfer in turbine cascades with separated flows. *Journal of Turbomachinery*, 125:260-266.
- De La Calzada, P., Valdés, M., & Burgos, M. A. (2011). Heat transfer in separated flows on the pressure side of turbine blades. *Numerical Heat Transfer*, 666-684.
- Denton, J., & Dawes, W. (1999). Computational fluid dynamics for turbomachinery design. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering*.
- Dyer, P. N., Richards, R. E., Russek, S. L., & Taylor, D. M. (2000). Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production. *Solid State Ionics*, 21–33.
- EEA (European Environment Agency). (2016). *Annual European Union greenhouse gas inventory 1990-2014 and inventory report 2016*.
- Energy Information Administration (EIA). (2017). *International Energy Outlook*.
- Ewald, J. (2006). *A Level Set Based Flamelet Model for the Prediction of Combustion in Homogeneous Charge*. PhD Thesis. Aachen University.
- Ferziger, J. H., & Peric, M. (2002). *Computational Methods for Fluid Dynamics*.
- Fiaschi, D., Manfrida, G., Mathieu, P., & Tempesti, D. (2009). Performance of an oxy-fuel combustion CO₂ power cycle including blade cooling. *Energy*.
- Figueroa, J., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., & Srivastava, R. (2008). Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*.
- Gicquel, R. (2011). *ENERGY SYSTEMS A New Approach to Engineering Thermodynamics*. Boca Raton, Florida, USA.: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Gomes, J., Santos, S., & Bordado, J. (2015). Choosing amine-based absorbents for CO₂ capture. *Environmental Technology*.
- González Álvarez, J. F., & Gonzalo de Grado, J. (2016). Study of a modern industrial low pressure turbine for electricity production employed in oxy-combustion cycles with CO₂ capture purposes. *Energy*, 734-747.
- González Álvarez, J. F., & Gonzalo de Grado, J. (In Press). Study of Combustion in CO₂-Capturing Semi-Closed Brayton Cycle Conditions. *Energy*. doi:10.1016/j.energy.2018.09.200

- Gordon, S., & McBride, B. (1994). *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. Part 1: Analysis*. NASA Reference Publication 1311.
- Göttlicher, G., & Pruscsek, R. (1997). Comparison of CO₂ Removal Systems for Fossil-fuelled power plant. *Energy Conversion and Management*, S173-S178.
- Grübler, A. (1999). *Global Energy Perspectives: 2050 and Beyond*. International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA).
- Guerra, L., Gomes, J., Puna, J., & Rodrigues, J. (2015). Preliminary study of synthesis gas production from water electrolysis, using the ELECTROFUEL® concept. *Energy*, 1050-1056.
- Gui, M. M., Yap, X. X., Chai, S.-P., & Mohamed, A. R. (2013). Multi-walled carbon nanotubes modified with (3-aminopropyl)triethoxysilane for effective carbon dioxide adsorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 65–73.
- Habib, M. A., Badr, H. M., Ahmed, S. F., Ben-Mansour, R., Mezghani, K., Imashuku, S., & la O', G. J. (2010). A review of recent developments in carbon capture. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH*, 741–764.
- He, W., Lv, W., & Dickerson, J. (2014). Gas Diffusion Mechanisms and Models. In *Gas Transport in Solid Oxide Fuel Cells*. Springer, Cham.
- Hedin, N., Chen, L., & Laaksonen, A. (2010). Sorbents for CO₂ capture from flue gas—aspects from materials and theoretical chemistry. *Nanoscale*, 1819-1841.
- Hirsch, C., & Denton, J. D. (1981). *Throughflow calculations in axial turbomachines*. AGARD Advisory Report No. 175.
- Hirschfelde, J., Bird, R. B., & Curtiss, C. F. (1964). *Molecular theory of gases and liquids*.
- Hunt, A., Sin, E., Marriott, R., & Clark, J. (2010). Generation, capture, and utilization of industrial carbon dioxide. *ChemSusChem*.
- International Energy Agency IEA. (2016). *World Energy Outlook Special Report. Energy and Air Pollution. Executive Summary 2016*.
- International Energy Agency IEA. (2017). *Key World Energy Statistics*.
- International Turbomachinery. (2016). *International Turbomachinery Handbook 2016. International Turbomachinery*.
- Jameson, A., Turkel, E., & Schmidt, W. (1981). Numerical Solution of the Euler Equations by Finite Volume Methods using Runge Kutta Time Stepping Schemes. *AIAA 14th Fluid and Plasma Dynamics Conference*.

- Jeng, S.-M., & Faeth, G. M. (1984). Predictions of Mean Scalar Properties in Turbulent Propane Diffusion Flames. *Journal of Heat Transfer*, 891-893.
- Katz, A., & Sankaran, V. (2011). Mesh quality effects on the accuracy of CFD solutions on unstructured meshes. *Journal of Computational Physics* .
- Kenarsari, S. D., Yang, D., Jiang, G., Zhang, S., Wang, J., Russell, A. G., . . . Fan, M. (2013). Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture . *RSC Advances*.
- Kierzkowska, A. M., Pacciani, R., & Müller, C. R. (2013). CaO-Based CO₂ Sorbents: From Fundamentals to the Development of New, Highly Effective Materials. *ChemSusChem*, 1130-1148.
- Kouro, S., Malinowski, M., Gopakumar, K., Pou, J., Franquelo, L., Wu, B., . . . Leon, J. (2010). Recent advances and industrial applications of multilevel converters. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*.
- Kvamsdal, H. M., Jordal, K., & Bolland, O. (2007). A quantitative comparison of gas turbine cycles with CO₂ capture. *Energy*, 10–24.
- Lackner, K. (2003). A guide to CO₂ sequestration . *Science*.
- Lau, L., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2012). Global warming mitigation and renewable energy policy development from the Kyoto Protocol to the Copenhagen Accord - A comment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Lefebvre, A. H., & Ballal, D. R. (2010). *Gas Turbine Combustion: Alternative Fuels and Emissions, Third Edition*. CRC Press.
- Leimkühler, H. J. (2010). *Managing CO₂ emissions in the chemical industry*. Wiley.
- Li, Y.-H., Chen, G.-B., Lin, Y.-C., & Chao, Y.-C. (2015). Effects of flue gas recirculation on the premixed oxy-methane flames. *Energy*, 845-857.
- Luis, P., & Van der Bruggen, B. (2013). The role of membranes in postcombustion CO₂ capture. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 318-337.
- Lupion, M., Diego, R., Loubeau, L., & Navarrete, B. (2011). CIUDEN CCS Project: Status of the CO₂ Capture Technology Development Plant in Power Generation. *Energy Procedia*, 5639-5646.
- MacDowell, N., Florin, N., Buchard, A., Hallett, J., Galindo, A. p., Jackson, G., & Adjiman, C. S. (2010). An overview of CO₂ capture technologies. *Energy & Environmental Science*, 1645-1669.
- Magnussen, B. F. (1981). On the Structure of Turbulence and a Generalized Eddy Dissipation Concept for Chemical Reaction in Turbulent Flow. *Nineteenth AIAA Meeting*. St. Louis .

- Magnussen, B. F., & Hjertager, B. H. (1976). On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. *In 16th Symp. (Int'l.) on Combustion. The Combustion Institute.*
- Mansouri, S. H., & Heywood, J. B. (1980). Correlations for the viscosity and Prandtl number of hydrocarbon-air combustion products. *Combustion science and technology*, 23:251-6.
- Marn, A., Göttlich, E., Cadrecha, D., & Pirker, H. P. (2009). Shorten the intermediate turbine duct length by applying an integrated concept. *Journal of Turbomachinery*, 131:1-10.
- Martín, M. (2016). Optimal year-round production of DME from CO₂ and water using renewable energy. *Journal of CO₂ Utilization*, 105-113.
- Martín, M., & Davis, W. (2014). Optimal year-round operation for methane production from CO₂ and water using wind energy. *Energy*, 497-505.
- Martín, M., & Davis, W. (2016). Integration of wind, solar and biomass over a year for the constant production of CH₄ from CO₂ and water. *Computers and Chemical Engineering*, 313-325.
- Martín, M., & Grossmann, I. E. (2014). Simultaneous optimization and heat integration for the coproduction of diesel substitutes: Biodiesel (FAME and FAEE) and glycerol ethers from algae oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research*.
- Martín, M., & Grossmann, I. E. (2016). Towards zero CO₂ emissions in the production of methanol from switchgrass. CO₂ to methanol. *Computers & Chemical Engineering*.
- Mathieu, P., & Nihart, R. (1999). Zero-Emission MATIANT Cycle. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 116-120.
- Mayr, B., Prieler, R., Demuth, M., & Hochenauer, C. (2015). The usability and limits of the steady flamelet approach in oxy-fuel. *Energy*, 1478-1489.
- McAllister, S., Chen, J.-Y., & Fernandez-Pello, A. C. (2011). *Fundamentals of Combustion Processes*. Springer.
- Meinshausen, M., Smith, S. J., Calvin, K., Daniel, J. S., Kainuma, M. L., Lamarque, J.-F., . . . van Vuuren, D. P. (2011). The RCP greenhouse gas concentrations. *Climatic Change*, 109, 213–241.
- Minchener, A. J. (2005). Coal Gasification for Advanced Power Generation. *Fuel*, 2222-2235.
- NASA. (n.d.). CEA (Chemical Equilibrium with Applications), Glenn Research Center.
- NASA. (n.d.). NASA Special Report 290, Turbine Design and Application.
- Navarro, R. M., Peña, M. A., & Fierro, J. L. (2007). Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks:. *Chemical Reviews*, 3952-3991.

- OECD. (1999). *ENERGY The Next Fifty Years*.
- Oh, J. (2016). Spectral characteristics of a premixed oxy-methane flame in atmospheric conditions. *Energy*, 986-997.
- Oh, J., & Noh, D. (2012). Laminar burning velocity of oxy-methane flames in atmospheric condition. *Energy*, 669-675.
- Olajire, A. A. (2010). CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. *Energy*, 2610-2628.
- Parlamento y Consejo Europeo, Unión Europea. (2018, Marzo 14). *Diario Oficial de la Unión Europea*. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L0410&from=EN>
- Pera-Titus, M. (2014). Porous Inorganic Membranes for CO₂ Capture: Present and Prospects. *Chemical Reviews*, 1413-1492.
- Peters, N. (2000). *Turbulent Combustion*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Pope, S. B. (1985). PDF methods for turbulent reactive flows. *Progress Energy Combustion Science*, 119-192.
- Pope, S. B. (1997). Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in-situ adaptive tabulation. *Combustion Theory and Modeling*, 41-63.
- Pope, S. B. (2000). *Turbulent Flows*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Prasad, R. O., & Gore, J. P. (1999). An Evaluation of Flame Surface Density Models for Turbulent Premixed Jet Flames. *Combustion and Flame*, 116:1-14.
- Raithby, G. D., & Chui, E. H. (1990). A Finite-Volume Method for Predicting a Radiant Heat Transfer in Enclosures with Participating Media. *Journal of Heat Transfer*, 415-423.
- Ramanathan, V., & Feng, Y. (2009). Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmospheric Environment*, 43, 37-50.
- Rizwan, M., Lee, J. H., & Gani, R. (2015). Optimal design of microalgae-based biorefinery: Economics, opportunities and challenges. *Applied Energy*, 69-79.
- Roh, K., Nguyen, T. B., Suriyapraphadilok, U., Lee, J. H., & Gani, R. (2015). Development of sustainable CO₂ conversion processes for the methanol production. *Computer Aided Chemical Engineering*, 1145-1150.
- Scholes, C. A., Smith, K. H., Kentish, S. E., & Stevens, G. W. (2010). CO₂ capture from pre-combustion processes-Strategies for membrane gas separation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 739-755.

- Sims, R. E., Rogner, H., & Gregory, K. (2003). Carbon emission and mitigation cost comparisons between fossil fuel, nuclear and renewable energy resources for electricity generation. *Energy policy*, 1315-1326.
- Siriwardane, R. V., Shen, M.-S., Fisher, E. P., & Poston, J. A. (2001). Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy & Fuels*, 279-284.
- Smith, A. R., & Klosek, J. (2001). A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. *Fuel Processing Technology*, 115–134.
- Smith, G. P., Golden, D. M., Frenklach, M., Moriarty, N. W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., . . . Qin, Z. (n.d.). Retrieved from http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- Stern, N. (2007). *The Economics of Climate Change; The Stern Review*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Sutherland, W. (1893). The Viscosity of Gases and Molecular Force. *Philosophical Magazine*.
- Swanson, R. C., & Radespiel, R. (1991). Cell centered and cell vertex multigrid schemes for the Navier-Stokes equations. *AIAA journal*, 697-703.
- Taylor, R., & Krishna, R. (1993). *Multicomponent Mass Transfer*. New York: Wiley.
- Teraji, A., Tsuda, T., Noda, T., Kubo, M., & Itoh, T. (2005). Development of a Novel Flame Propagation Model (UCFM: Universal Coherent Flamelet Model) for SI Engines and Its Application to Knocking Prediction. *SAE 2005 World Congress & Exhibition*.
- Ulizar, I., & Pilidis, P. (1997). A semiclosed-cycle gas turbine with carbon dioxide-argon as working fluid. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*.
- Ulizar, I., & Pilidis, P. (1998). Design of a semiclosed-cycle gas turbine with carbon dioxide-argon as working fluid. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*.
- UNFCCC. (2008). *Kyoto Protocol Reference Manual on Accounting of Emissions and Assigned Amounts*.
- UNFCCC. (2016). *Paris Agreement*.
- Versteeg, H. K., & Malalasekera, W. (2007). *An Introduction to Computational Fluid Dynamics*. Harlow: Pearson Prentice Hall.
- Veynante, D., & Vervisch, L. (2002). Turbulent Combustion Modeling. *Progress in Energy and Combustion*, 193–266.
- Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z., & Borgna, A. (2011). CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy & Environmental Science*, 42–55.

- Warnatz, J., Maas, U., & Dibble, R. W. (2006). *Combustion*. Berlin: Springer.
- Wu, C. (1951). *A general through flow theory of fluid flow with subsonic or supersonic velocities in turbomachines of arbitrary hub and casing shapes*. NACA TN2302.
- Xi, Z., Shi, X., Liu, M., Cao, Y., Wu, X., & Ru, G. (1985). Agrochemical properties of ammonium bicarbonate. *Turang Xuebao*.
- Yamamoto, T., Kobayashi, N., Arai, N., & Tanaka, T. (1997). Effects of pressure on fuel-rich combustion of methane-air under high pressure. *Energy conversion and management*, 1093-1100.
- Yu, C.-H., Huang, C.-H., & Tan, C.-S. (2012). A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 745–769.
- Zevenhoven, R., Fagerlund, J., & Songok, J. (2011). CO₂ mineral sequestration: Developments toward large-scale application. *Greenhouse Gases: Science and Technology*.
- Zimont, V. (2000). Gas Premixed Combustion at High Turbulence. Turbulent Flame Closure Model Combustion. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 21:179–186.
- Zimont, V., & Lipatnikov, A. (1995). A Numerical Model of Premixed Turbulent Combustion of Gases. *Chem. Phys. Report*, 993–1025.
- Zinkle, S. J., & Was, G. S. (2013). Materials challenges in nuclear energy. *Acta Materialia*, 61, 735-758.